

REAKTORKONZEPTE ZUR DEHYDRIERUNG VON CYCLISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN ZUR WÄRME- UND WASSERSTOFFSPEICHERUNG

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

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

DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Martin Simonte
aus Singen am Hohentwiel

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Dezember 2020
Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter Wasserscheid

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer und Herrn Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Mikroverfahrenstechnik durchzuführen.

Weiter danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer für die Betreuung der Arbeit und das große entgegengebrachte Vertrauen.

Die freundliche Arbeitsatmosphäre und große Hilfsbereitschaft am Institut für Mikroverfahrenstechnik hat sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Ein besonderer Dank geht hierbei auch an Christin Wagner für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen fachlichen Diskussionen sowie auch an Christine Fräulin für den wissenschaftlichen Austausch.

Ein Dank geht auch an die Helmholtz Graduiertenschule für "Energy-Related Catalysis" für die Finanzierung meines Stipendiums als auch für die Ermöglichung meines Auslandsaufenthalt in Japan. Den Mitgliedern des Helmholtz Kollegs gilt auch ein Dankeschön für den wissenschaftlichen Austausch, die gegenseitige Unterstützung und für die Bereitstellung von Messinstrumenten.

Besonders aber möchte ich mich bei meiner Frau und meiner Familie bedanken, die immer an mich geglaubt haben und mir immer zur Seite gestanden haben, sowie bei meinen Freunden, die mich durch mein Studium begleitet haben. Danke für eure Unterstützung.

Kurzfassung

Zur Speicherung und Integration von fluktuierenden erneuerbaren Energien spielen chemische Speicherkonzepte eine wichtige Rolle. Insbesondere für langfristige, saisonale Anwendung wie zur Überbrückung von Dunkelflauten sind diese Konzepte vielversprechend. So kann Wasserstoff chemisch gebunden mittels Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) zwischengespeichert werden. In dieser Arbeit sollte dabei die Dehydrierreaktion solcher LOHCs untersucht werden. Auch für ein chemisches Wärmespeicherkonzept eignen sich diese Stoffe im Prinzip, wobei die Reaktionsenthalpie genutzt werden soll. Dazu wurde die Dehydrierung von Methylcyclohexan untersucht und ein mikrostrukturierter, planarer Membranreaktor zur in-situ Wasserstoffabtrennung genutzt und optimiert. Dabei sollten der Umsatz als auch die Wasserstoffabtrennung optimiert werden. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an das Stoffsystem für die Wasserstoffspeicheranwendung wurde ein eigenes Stoffsystem untersucht. Die Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluol erfolgte mittels Rondenreaktorkonzept. Die Bestimmung der Kinetik für Methylcyclohexan und Dibenzyltoluol erfolgte mit einem selbstentwickelten Platin-Katalysator. Dazu wurden Versuche aus einem Mikro-Festbett-Reaktor mittels MATLAB an eine Literaturkinetik angepasst. Durch Versuche bei erhöhtem Druck war es möglich den Geltungsbereich der Kinetik zu erweitern und so eine Verbesserung der Kinetik zu erreichen. Es wurde dabei festgestellt, dass die Desaktivierung des Katalysators zum einen temperaturabhängig ist, zum anderen aber auch vom Gesamtdruck abhängt. Eine Erhöhung des Druckes auf über 10 bar führte dabei zu keiner beobachtbaren Desaktivierung des Katalysators in den betrachteten Zeiträumen.

Für das Anwendungskonzept wurden Palladium-Membranen zur selektiven Abtrennung des Wasserstoffs genutzt. Dabei konnten verschiedene Integrationskonzepte getestet werden: Die Stabilisierung mit metallischem Support als auch mit Lochblechen sowie unterschiedlich dicken Folien und Materialien. Die kleinen Abmessungen der Mikrostrukturen führen zu einer sehr effizienten Nutzung der Membran und nur ein geringer Einfluss des Stofftransports im Reaktor wurde festgestellt. Um dies mathematisch abzubilden, wurde eine Korrelation zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten angepasst.

Mit der Kombination des Katalysators und der Membran war es möglich in einem kompakten System die Reaktion bei gleichzeitiger Abtrennung des Wasserstoffs durchzuführen. Dabei gelang es Umsätze des Methylcyclohexans oberhalb des normalen thermodynamischen Gleichgewichts zu erreichen. Mit dem ursprünglichen Konzept des Reaktors war es nur möglich für bestimmte Bedingungen eine Verbesserung des Umsatzes zu erzielen, da die Abtrenngrade des Wasserstoffs zu niedrig ausfielen. Dabei war der Gesamtdruck des Moduls limitiert, jedoch vielmehr das Verhältnis zwischen Katalysator

und Membranfläche nicht optimiert. Mittels Abschätzung des optimierten Verhältnisses und einer Simulation des Reaktors konnte eine verbesserte Version entwickelt werden. Mit diesem neuen Modul war es möglich bei höheren Drücken eine fast vollständige Abtrennung des Wasserstoffs als auch hohe Umsätze zu erzielen.

Die Dehydrierung des Wasserstoffträgers Perhydro-Dibenzyltoluol fand bei etwa 300 °C statt, wobei das Trägermaterial flüssig bleibt. Die Reaktion führt zur Freisetzung größerer Mengen Wasserstoff, weshalb ein Zwei-Phasen-Gemisch entsteht und eine starke Volumenzunahme während der Reaktion stattfindet. Um diesem Verhalten Rechnung zu tragen, wurde ein Reaktorkonzept mit einem sich weitenden Querschnitt und Umlenkungen zur besseren Kontaktierung des Katalysators getestet. Dabei wurden zwei Geometrien sowie die Möglichkeit des Einsatzes einer Glasplatte zur Beobachtung des Bettes getestet.

Bei den Versuchen mit einem kommerziellen Katalysator konnten gute Wasserstofffreisetzungsraten erzielt werden, wobei die Reaktorgeometrie nicht optimal genutzt werden konnte und die maximalen Dehydriergrade daher limitiert blieben. Die Nebenproduktbildung mit dem kommerziellen Katalysator, aber vor allem mit dem selbstpräparierten Katalysator, ist für einige Bedingungen sehr stark, was zu einer Verfärbung der Reaktorprodukte führte. Dies schließt ihn für eine technische Anwendung, bei der eine hohe Rezyklierbarkeit des Wasserstoffträgers notwendig ist, aus.

Das Reaktorkonzept einer mikrostrukturierten Röhre mit einem Katalysatorbett konnte nicht vollständig überzeugen und bedarf weiterer Verbesserungen. Die Wärmeübertragung wird zwar verbessert, Verweilzeitverhalten und Nutzung des Katalysatorbettes erwiesen sich jedoch als problematisch. So konnte zwar die Stabilität des Bettes durch eine Vertiefung der Mikrostruktur verbessert werden, jedoch war ein relativ hoher Druckverlust feststellbar. Eine Einschätzung der erzielbaren Umsätze bei optimaler Nutzung des Katalysatorbettes und damit auch höherem Wärmebedarf der Reaktion ist schwierig. Abschließend ist auch das Dichtungskonzept zu überprüfen, da insbesondere mit Glasscheibe beim Aufheizen leicht Undichtigkeiten entstanden, welche erheblichen Mehraufwand während der Versuche verursachten.

Für das Membranreaktorkonzept konnte ein beinahe optimaler Betriebspunkt gefunden werden und die Abtrennung war sehr gut. Eine Verwendung des Konzeptes in einer Wärmespeicheranwendung ist daher möglich. Forschungsbedarf besteht weiterhin vor allem bei der Langzeitstabilität des Katalysators als auch der Membran. Für eine technische Anwendung wäre auch ein Scale-up des Reaktorkonzeptes notwendig.

Die Wasserstofffreisetzung aus dem LOHC wurde bisher nicht so weitreichend betrachtet. Das Röhrenreaktorkonzept konnte dabei nicht ausreichend gut betrieben werden, um die Verbesserung des Wärmetransports durch die Mikrostrukturierung klar aufzuzeigen. Eine Verbesserung der Bettnutzung und der Dichtung, also ein verbessertes Handling, sollten dazu erreicht werden. Eine Nutzung der Mikrostruktur trotz Volumenvergrößerung scheint so möglich und vielversprechend und die Integration einer Membran kann die Volumenzunahme bei gleichzeitiger Aufreinigung des Wasserstoffes weiter begrenzen.

Abstract

For the storage and integration of fluctuating sources of renewable energy, chemical storages are a possible application. These concepts are particularly promising for long-term or seasonal applications. Hydrogen can be temporarily stored in a chemically bound form using so called Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). In this thesis the dehydrogenation reaction of such LOHCs should be investigated. In principle, these substances are also suitable for a chemical heat storage concept, whereby the enthalpy of the reaction is to be used. For this purpose the dehydrogenation of methylcyclohexane was investigated and a microstructured planar membrane reactor for in-situ hydrogen separation was used and optimized. Thereby, the conversion as well as the hydrogen separation should be optimized. Due to the different demands for hydrogen storage application, a separate chemical system was investigated. The dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene was carried out using the rod reactor concept.

The kinetics of methylcyclohexane and dibenzyltoluene were determined using a self-prepared platinum catalyst. For this purpose, experiments from a micro fixed-bed reactor were adapted to a literature kinetic using MATLAB. By experiments at elevated pressures it was possible to extend the coverage of the kinetic and thus an improvement of the kinetic model was achieved. It was found that the deactivation of the catalyst is on the one hand temperature-dependent, but on the other hand also depends on the total pressure. An increase of the pressure to over 10 bar did not lead to any observable deactivation of the catalyst in the periods under consideration.

For the application concept of heat storage palladium membranes were used for the selective separation of hydrogen. Various integration concepts could be tested: Stabilization with metallic support as well as with perforated foils and further foils of different thicknesses and material. The small dimensions of the microstructures lead to a very efficient use of the membrane and only a small influence of mass transfer in the reactor was found. In order to describe mathematically, a correlation for the mass transfer coefficient was adjusted.

With the combination of the catalyst and the membrane it was possible to perform the reaction in a compact system with simultaneous separation of the hydrogen. It was possible to achieve methylcyclohexane conversions above the thermodynamic equilibrium. With the original concept of the reactor it was only possible to achieve an improvement of the conversion for certain conditions, because the separation efficiency of the hydrogen was too low. The total pressure of the module was limited, but rather the ratio between catalyst and membrane area was not optimized. By estimating the optimized ratio and simulating the reactor, an improved version could be developed. With this new module it was possible to achieve an almost complete separation of the hydrogen at higher pressures as well as high conversion rates.

The dehydrogenation of the hydrogen carrier perhydro-dibenzyltoluene was conducted at about 300 °C, while the carrier material remained liquid. The reaction leads to the release of larger amounts of hydrogen, which is why a two-phase mixture is formed and a strong increase in volume takes place during the reaction. To account for this behavior, a reactor concept with a widening cross-section and deflections for better contacting of the catalyst was tested. Two geometries and the possibility of using a glass plate to observe the catalyst bed were tested.

Good hydrogen production rates were achieved in the tests with a commercial catalyst. However, the reactor geometry could not be used optimally and the maximum dehydrogenation rates were therefore limited. The by-product formation with the commercial catalyst, but especially with the self-prepared catalyst, is very strong for some conditions, which led to a discoloration of the reactor products. This excludes the catalyst for a technical application where a high recyclability of the hydrogen carrier is necessary. The reactor concept of a microstructured rod with a catalyst bed was not fully convincing and requires further improvements. Although the heat transfer is improved, the residence time behavior and utilization of the catalyst bed proved to be problematic. Although the stability of the bed could be improved by deepening the microstructure, a relatively high pressure drop was observed. It is difficult to estimate the achievable conversions with optimal use of the catalyst bed and thus a higher heat demand of the reaction. Finally, the sealing concept should also be reevaluated, since leaks occurred easily during heating, especially with glass plates, which caused considerable additional work during the tests.

For the membrane reactor concept an almost optimal operating point could be found and the separation was very good. The concept can therefore be used in a heat storage application. There is still a need for further research, especially into the long-term stability of both, the catalyst and the membrane. For a technical application a scale-up of the reactor concept would also be necessary.

The release of hydrogen from the LOHC has not been studied in detail. The rod reactor concept could not be operated sufficiently well to clearly demonstrate the improvement in heat transport through microstructuring. An improvement in handling regarding bed utilization and sealing should be achieved for this purpose. The use of a microstructure despite the volume increase seems to be possible and promising. The integration of a membrane can further limit the volume increase with simultaneous purification of the hydrogen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und generelle Zielsetzung	1
2	Grundlagen und Anwendungskonzepte	4
2.1	Anwendungskonzepte	4
2.2	Stoffsysteme (LOHCs)	16
2.3	Thermodynamische Betrachtungen	25
2.4	Reaktorkonzepte für die Dehydrierung von LOHCs	32
2.5	Membranen	43
2.6	Ziele der Arbeit	53
3	Kinetik und Desaktivierung in LOHC-Stoffsystemen	54
3.1	Anlagenkonzept	54
3.2	Analytik	58
3.3	Versuche im Mikro-Festbett Reaktor mit Methylcyclohexan	61
3.4	Versuche mit Perhydro-Dibenzyltoluol	67
3.5	Anpassung Kinetik	74
3.6	Zusammenfassung	86
4	Untersuchungen an Membranen	87
4.1	Versuchsaufbau und Membranmodule	87
4.2	Permeabilitätsmessungen	90
4.3	Stofftransport	103
4.4	Zusammenfassung	113
5	Membranreaktor als Konzept zur Wärmespeicherung	115
5.1	Reaktorkonzept und Stand der Arbeiten	115
5.2	Simulation des Membranreaktors	122
5.3	Ergebnisse mit optimiertem Modul	126
5.4	Zusammenfassung	131
6	Rondenreaktor als Konzept zur Wasserstofffreisetzung	133
6.1	Reaktorkonzept	133
6.2	Verweilzeitverhalten und Druckverlust	137
6.3	Messungen zur Dehydrierung von PH-DBT	143
6.4	Zusammenfassung und Optimierungsvorschläge	145
7	Zusammenfassung und Ausblick	148

8	Anhang	152
8.1	Abkürzungsverzeichnis	152
8.2	Formelverzeichnis	153
8.3	Anhang A-zusätzliche Versuchsdaten	154
8.4	Anhang B MATLAB Programme	163
8.5	Anhang C Katalysatorpräparation	170

1 Einleitung und generelle Zielsetzung

Im Zuge der Umstellung unserer Energieversorgung auf erneuerbare und damit umweltfreundlicherer Energiequellen, sind neue Herausforderungen für die Versorgung mit Elektrizität und Wärme entstanden. Die Fluktuation der Energiequellen als auch die der Verbraucherlast, zusammen mit erhöhten Anforderungen an Umweltschutz und Emissionen, erfordert die Entwicklung neuer Verfahren. Die Speicherung und Pufferung von Spitzen in der Energieerzeugung als auch die langfristige Bereitstellung von Energie aus erneuerbaren Quellen erfordert die Einbindung großer Speicherkapazitäten.

Die Speicherung von Elektrizität steht dabei oft im Vordergrund, aber auch die stoffliche Speicherung von Energie in Form von Kraftstoffen und die Wärmespeicherung sind für die Verbesserung der Nutzung regenerativer Quellen unabdingbar. Als Ersatz für fossile Brennstoffe gilt Wasserstoff als aussichtsreiches Material. Hierbei spielt insbesondere die Elektrolyse von Wasser, als Erzeuger des Energieträgers Wasserstoff, in Zeiten von Überschüssen in der Energieerzeugung eine wichtige Rolle. Wasserstoff hat den Vorteil bei der Verbrennung keine Treibhausemissionen zu erzeugen und besitzt bezogen auf sein Gewicht einen sehr hohen Brennwert. Nachteile des reinen Wasserstoffs sind aber die schlechte Speicherefähigkeit aufgrund der geringen Dichte. Daher muss der Wasserstoff um ausreichend hohe Dichten zu erreichen, entweder zu sehr hohen Drücken komprimiert oder bei tief kalten Temperaturen verflüssigt werden [1, 2].

Aufgrund des hohen technischen und energetischen Aufwands, sind verschiedene neuartige Speichermethoden für den Wasserstoff entwickelt worden. Hierzu zählt auch die hier betrachtete chemische Speicherung in flüssigen organischen Kohlenwasserstoffen (LOHC, Liquid Organic Hydrogen Carrier). Weiterhin sind auch die Nutzung des Wasserstoff zur Herstellung von flüssigen Kraftstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis zuletzt weiter entwickelt worden. Die Speicherung im LOHC erfolgt dabei durch Hydrierung einer aromatischen Verbindung. Zur Rückgewinnung wird das Molekül dann wieder dehydriert und der Wasserstoff kann wieder verwendet werden. Diese Systeme sind meist mit einer Brennstoffzelle zur Erzeugung elektrischen Stroms gekoppelt oder der Wasserstoff wird verbrannt [3].

Betrachtet man die Reaktion zur Hydrierung und Dehydrierung dieser Stoffe jedoch genauer, ist diese oft mit einer sehr hohen Reaktionsenthalpie verbunden. Daher lässt sich dieser Prozess auch für die Speicherung von Wärme nutzen. Die Reaktionen sind durch die stark endotherme Dehydrierung gekennzeichnet, die dann zur Wärmeeinspeicherung genutzt wird. Der entstehende Wasserstoff wird in einem Zwischenspeicher eingelagert und dadurch ein geschlossenes System erzeugt. Zur Wärmerückgewinnung wird der Stoff dann hydriert. Für beide Systeme, Wasserstoffspeicher als auch Wärmespeicher, ist eine hohe Selektivität der Reaktion als auch ein hoher Umsatz für eine gute Recyclierbarkeit und Gesamtkapazität des Systems notwendig.

Um dies zu Erreichen sind insbesondere für die Dehydrierreaktion besondere Herausforderungen zu lösen. Für eine gute Effizienz muss die Reaktionswärme effektiv in das System eingekoppelt werden, da hier ein hoher Wärmeeintrag benötigt wird. Dazu bieten insbesondere mikrostrukturierte Apparate einige Vorteile. Die hohen Flächen zu Volumenverhältnisse erzeugen sehr hohe Wärmeübertragungsleistungen. Weiterhin sind hohe Anforderungen an die Reinheit des entstandenen Wasserstoff für einige Anwendungen notwendig. Dabei kann eine Aufreinigung notwendig werden. Eine weitere Möglichkeit den Prozess der Dehydrierung effizienter zu gestalten bietet die Abtrennung des entstehenden Wasserstoffes aus dem Reaktionsgemisch. Bei den Reaktionsbedingungen sind dafür insbesondere metallische Folien aus Palladium vielversprechend welche nahezu defekt-frei herstellbar sind. Palladium bietet dabei die Eigenschaft den Wasserstoff in sein Metallgitter aufzunehmen. Wird nun ein Druckgradient angelegt lässt sich reiner Wasserstoff, zu einhundert Prozent selektiv, durch die Membran abtrennen. Die Entfernung von Wasserstoff führt dabei zu einer Erhöhung des theoretisch erzielbaren Umsatzes und bietet zusätzlich eine gute Möglichkeit zur Aufreinigung. Zuletzt ist für LOHCs welche bei Reaktionsbedingungen flüssig sind eine gute Phasenkontaktierung zwischen Flüssigkeit und Katalysator bei gleichzeitiger Zunahme der Gasphase sicherzustellen.

Diese Promotionsarbeit beschäftigt sich im Folgenden mit der Dehydrierung von LOHC's für beide Nutzungskonzepte: Wärme- und Wasserstoffspeicherung. Die Wärmespeicherung wird mittels Methylcyclohexan / Toluol Stoffsystem untersucht. In Hinblick auf das Wasserstoffspeichersystem wird das Stoffsystem Perhydro-Dibenzyltoluol /Dibenzyltoluol herangezogen. Die Dehydrierung beider erfolgt unter ähnlichen Bedingungen. Die Anwendung erfordert jeweils eine Anpassung des Reaktionssystems, um eine hohe Effizienz der Reaktionen zu erreichen. Im Falle der Wärmespeicherung sollen die Vorteile von Mikroverfahrenstechnik und Membrantechnologie kombiniert und effektiv genutzt

werden. Dazu wird ein mikrostrukturierter planarer Membranreaktor optimiert. Für die Versuche mit Perhydro-Dibenzyltoluol wird ein neuartiges Reaktorkonzept untersucht welches, neben der Verbesserung des Wärmeeintrags, die Phasenkontaktierung zwischen Katalysator und flüssigem Reaktanden verbessern soll und die Volumenvergrößerung auf Grund des entstehenden Gases berücksichtigt.

2 Grundlagen und Anwendungskonzepte

2.1 Anwendungskonzepte

Für zukünftige Energieversorgung sind flexible und innovative Speicherkonzepte zur Energieversorgung aus regenerativen Quellen notwendig. Dabei gilt es Schwankungen der Energieerzeugung auszugleichen bzw. durch Kopplung der Verbraucher temporäre und lokale Energieüberschüsse für mobile Anwendungen bereitzustellen [2, 4]. Im Folgenden sollen zwei Anwendungskonzepte zur Energiespeicherung betrachtet werden: Die Speicherung von Wasserstoff als ein Energieträger der Zukunft die sogenannte "Hydrogen economy"[5–7]. Dabei soll kurz auf verschiedene Speicherkonzepte eingegangen werden. Neben physikalischen Speichern wie z.B. Hochdrucktanks, bieten chemische Speicher, die in dieser Arbeit untersucht werden, gute Voraussetzungen.

Die Langzeit-Wärmespeicherung mittels chemischer Reaktion. Durch die Speicherung von Wärme, die in Form von Prozessabwärme anfallen kann oder mittels Sonnenkollektoren erzeugt wird, bietet sich die Möglichkeit die Energieeffizienz von Prozessen zu verbessern und temporäre bzw. dezentral verfügbare Wärme zu nutzen.

Beide Konzepte bieten dabei Möglichkeiten erneuerbare oder fluktuierende Energiequellen nutzbar zu machen. Zur Wasserstoffherzeugung wird überschüssiger Strom mittels Elektrolyse verwertet und der so gewonnene Wasserstoff anschließend weiterverwendet. Eine Vielzahl an Wasserstoffspeichertechnologien ist dabei verfügbar [8, 9]. Gerade für mobile Anwendungen steht eine effiziente Speichermöglichkeit im Vordergrund, um die Problematik der Versorgung von PEM Brennstoffzellen als Fahrzeugantrieb zu lösen [10–12]. Die verschiedenen Konzepte sind durch die chemische Reaktion, in diesem Fall die reversible Hydrierung und Dehydrierung, sehr ähnlich. Auch die Ähnlichkeit des Gesamtsystems, die sich auch aus den Prozessschemata leicht ablesen lässt, macht eine gesonderte Betrachtung schwierig, da Stoffe prinzipiell oft für beide Systeme geeignet sind. Sogar eine Kopplung beider Systeme ist theoretisch möglich [13]. Im Folgenden sollen daher die Entwicklungen zur chemischen Wärmespeicherung unter dem Begriff "flüssiger organischer Reaktionszyklus"(LORC) vorgestellt werden und danach auf die

Wasserstoffspeicherung unter dem Begriff LOHC eingegangen werden. Die Aussagen bzgl. der Stoffsysteme die im Ausschluss gemacht werden, haben daher für beide Anwendungskonzepte ihre Gültigkeit.

2.1.1 LORC-Wärmespeicher

Die Speicherung von thermischer Energie erfolgt wie bereits beschrieben durch die Reaktion, also die Aufnahme und Abgabe der Reaktionswärme. Diese Methode hat den Vorteil, dass sich die Wärme über längere Zeiträume ohne thermische Verluste speichern lässt, da die Reaktion während der Speicherung nicht weiter abläuft. Neben diesem Prinzip lässt sich Wärme auch durch viele weitere Methoden wie sensible Speicher, Adsorption-Desorption oder Phasenübergänge speichern. Welche Methode am geeignetsten ist hängt dabei von Dauer und Temperaturniveau der Speicherung ab. Dies wurde bereits in Kreuder et al. diskutiert [14] wobei thermochemische Methoden auch bereits von Pardo et al. zusammengestellt wurden [15].

Das betrachtete LORC-Konzept (siehe Abb.2.1) sieht eine Einspeicherung der thermischen Energie bei 300-400 °C durch Dehydrierung eines gesättigten flüssigen organischen Hydrids vor. Der entstehende Wasserstoff wird zur Lagerung in einem Feststoffspeicher als Metallhydrid gebunden. Der Aromat kann dann in einem Tank bei Umgebungsbedingungen gelagert werden. Zur Rückgewinnung wird beim entsprechenden Temperaturniveau hydriert. Es lässt sich einfach sehen, dass dies theoretisch auch als Wärmepumpe verwendet werden kann, wenn die Reaktionstemperatur verändert wird. Eine kurze Betrachtung der Thermodynamik folgt später in Bezug auf die hier verwendeten Stoffe (siehe Abschnitt 2.3).

Die gewählte Reaktion sollte also zum Einem eine ausreichend hohe Reaktionsenthalpie besitzen, zum Anderen sich bei den Temperaturen möglichst ohne thermodynamische Limitierung durchführen lassen. Dadurch ergeben sich theoretisch eine Vielzahl möglicher Ausgangsstoffe. Das Konzept der chemischen Wärmespeicherung ist keineswegs neu und wurde unter Anderem als *chemical heat pipe* bereits vielfach beschrieben [16–19]. Die dort angestellten Betrachtungen zielen jedoch auf unterschiedliche Temperaturniveaus und Ideen im Vergleich zu der vorliegenden Arbeit ab [20].

2.1.1.1 Vergleich verschiedener Wärmespeicher

Ein Vergleich mit einigen anderen chemischen Wärmespeichersystemen soll anhand einfacher Kriterien gemacht werden. Der Vergleich der Systeme bezieht sich auf die

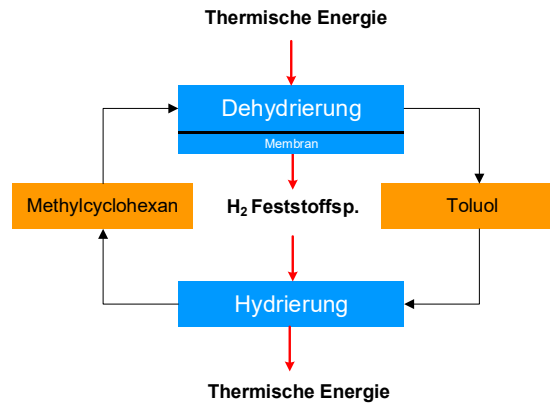


Abbildung 2.1: Konzeptzeichnung LORC mit Methylcyclohexan und Toluol als Träger

System	Temperaturbereich °C	Reaktionsenthalpie kJ mol ⁻¹
-		
Magnesium	200-400	75
Calciumcarbonat	600-1000	178
Calciumhydroxid	450-550	112
Ammoniak	400-700	66.9
Methan	900-500	250
2-Propanol	80-200	n.b.
Cyclohexan	300-400	240

Tabelle 2.1: Vergleich verschiedener chemischer Wärmespeichersysteme

Unterschiede in der Reaktionsenthalpie sowie der Temperaturen.

Die Speicherung von Wärme in Metallhydriden ist bereits gut beschrieben, es hat sich insbesondere das System Magnesium als vielversprechend erwiesen, da es eine gute Zyklenstabilität aufweist. Für einen geschlossenen Kreislauf, vergleichbar zum LORC, besteht die Notwendigkeit den Wasserstoff zu speichern [15]. Die Reaktion von Calciumoxid und Kohlendioxid zu Calciumcarbonat soll als Beispielreaktion für die Speicherung mittels Carbonaten angeführt werden. Neben Calcium können andere Metalle verwendet werden [21]. Dabei ist die Zersetzung des Carbonats endotherm und wird bei hohen Temperaturen durchgeführt, was die Einsatzmöglichkeit in CSP (Concentrated Solar Power) Kraftwerken, bei denen Temperaturen bis zu 1000 °C erreicht werden, ermöglicht. Die Freisetzung der Wärme erfolgt dabei bei etwa 650 °C. Vorteile liegen in den relativ hohen erzielbaren Energiedichten, der Bekanntheit des Systems und dass kein Katalysator verwendet werden muss. Jedoch ist die Zyklenstabilität des Materials entscheidend und das relativ hohe Gewicht verursacht eine niedrige gravimetrische

Speicherdichte.

Neben dem Einsatz von Carbonaten ist auch die Verwendung von Hydraten bei niedrigeren Temperaturen möglich [22]. Auch diese Reaktion lässt sich ohne Katalysator vollständig durchführen. Aufgrund des Feststoffes sind Probleme mit der Partikelgröße, die einen hohen Druckverlust erzeugt bzw. instabil sind, möglich. Weiterhin haben diese Reaktionen eine niedrige Reaktionsgeschwindigkeit [15, 23]. Um dieses Problem zu umgehen lässt sich das Salz auf eine Trägerstruktur aufbringen wodurch der Wärmetransport und die Durchströmung verbessert wird [23]. Insgesamt kann aber auch mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine gute Zyklenstabilität und ein gute Energiespeicherdichte erreicht werden. Neben diesen Gas-Feststoff Reaktionen ist die Hydrierung von Stickstoff bzw. die Erzeugung und Zersetzung von Ammoniak untersucht worden. Lovegrove et al. haben dieses System in Kombination mit einem Solarkollektor zur Konzentration von Sonnenstrahlung erprobt [24]. Die Reaktion der Ammoniaksynthese ist relativ bekannt und gut verstanden. Die Dissoziation von Ammoniak wurde dabei von Lovegrove untersucht und ein Reaktorkonzept entwickelt, aber auch die Integration in einen Solarkollektor für den Synthesereaktor untersucht. Die Temperaturen liegen bei 400-700 °C wobei hohe Drücke bis zu 300 bar notwendig sind. In diesem System ist die Reaktionsenthalpie nicht so hoch, dafür verläuft die Reaktion sehr selektiv bzw. eine Koksbildung ist ausgeschlossen. Jedoch besteht die Notwendigkeit, Stickstoff und Wasserstoff gasförmig zu speichern. Weiterhin kommen einige kohlenstoffbasierte Systeme in Frage. Dies sind unter Anderem Methan, Propanol sowie Cyclohexan.

Im Falle von Methan können höhere Einspeicherungstemperaturen genutzt werden. Als Reaktion wird hierbei die Dampfreformierung oder CO_2 -Reformierung genutzt, die zum einen Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie Wasser als Produkte hat. Dieses Konzept wurde bereits früh im Zusammenhang mit der Nutzung von Nuklearenergie als Wärmetransportmöglichkeit vorgeschlagen [25, 26]. Die endotherme Dampfreformierung kann dabei bei Temperaturen um 900 °C ablaufen. Um größere Feedmengen Wasser zu vermeiden, wurde von Levitan et al. [19] die trockene Reformierung mit CO_2 angestrebt. Die Methanisierungsreaktion zur Energierückgewinnung läuft meist bei etwas tieferen Temperaturen ab (400-500 °C), wobei aufgrund der Exothermie der Reaktion Temperaturpeaks um 700 °C erreicht werden [19]. Einschränkungen dieses Systems sind anfällige Katalysatoren, die bei diesen Reaktionen zur Verkokung neigen und daher die Zyklenstabilität des Systems stark einschränken. Nachteilig ist auch die Notwendigkeit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zwischenspeichern zu müssen, falls das System als saisonaler Speicher verwendet werden soll.

In dem betrachteten System soll wie bereits beschrieben, mit einem Temperaturniveau um 300 °C gearbeitet werden. Damit sind flüssige organische Kohlenwasserstoffe deren aromatische Struktur sich hydrieren und dehydrieren lässt, sehr geeignet. Neben Diesen wurde von Meng et al. auch die Verwendung von 2-Propanol vorgeschlagen [27]. Dabei ist eine Temperaturanhebung möglich, da die endotherme Reaktion der Dehydrierung zu Aceton bei ca. 80 °C abläuft, die exotherme Bildungsreaktion jedoch auf etwa 200 °C gebracht werden kann.

Für das System Cyclohexan-Benzol gab es bereits in den siebziger bis achtziger Jahren Bemühungen dieses als Energiespeicher anzuwenden [17, 18, 26]. Die theoretischen Untersuchungen betrachteten verschiedene Möglichkeiten und prüften die Effektivität eines Wärmespeichers auf Basis von Cyclohexan. Doch aufgrund unzureichender Kenntnisse der Reaktion wurde das Konzept aufgrund des Forschungsbedarfs nicht weiter verfolgt [16]. DeLancey et al. haben sich in der Folge mit der Reaktion und der Kinetik genauer beschäftigt.

Mit dem Gesamtsystem haben sich dann Cacciola et al. weiter beschäftigt, auch als Wasserstoffspeicherkonzept. Mit der Energiespeicherdichte von Methylcyclohexan schätzen sie ab, dass 18 Zyklen des Systems notwendig sind, um die Wärme die sich aus einem Liter Öl erzeugen lässt zu gewinnen. Sie kommen zu dem Schluss, dass daher sehr hohe Anforderungen an den Katalysator bezüglich geringer Nebenproduktbildung und hoher Aktivität gestellt werden [28]. Beim Vergleich verschiedener Stoffe kann Methylcyclohexan zu Benzol eine geringere Toxizität aufweisen. Im Vergleich zu größeren Molekülen bessere Reaktionseigenschaften, da diese meist nicht immer vollständig zu dehydrieren sind. Flüssige Speicher mit zyklischen Kohlenwasserstoffen erlauben einfache Lagerungsbedingungen bei Raumtemperatur und einfache Transportmöglichkeiten.

2.1.1.2 Systemkomponenten im LORC

Es soll noch kurz auf die weiteren Teilaspekte, die Hydrierung sowie die Wasserstoffspeicherung und die Gesamtbilanz dieses Wärmespeichersystems eingegangen werden. Zunächst muss für die Zwischenspeicherung des Wasserstoffs ein weiterer Speicher bereitgestellt werden. Hier sind normale Drucktanks als auch Metallhydride möglich. Das vorgeschlagene Konzept sieht dabei die Speicherung in Metallhydriden vor. Dabei steht der Kompressionsaufwand für einen Drucktank dem Wärmebedarf mit dem Metallhydrid, das durch unterschiedliche Temperierung beladen und entladen wird, gegenüber. Dazu erfolgten am Institut für Nanotechnologie (KIT) Untersuchungen zur Entwicklung dieser Metallhydridspeicher. Es sind verschiedene Hydridmaterialien entwickelt und

getestet worden [29] welche thermisch zum Gesamtkonzept passen.

Die Hydrierung soll so durchgeführt werden, dass eine hohe Wärmerückgewinnung möglich ist. Um für die Wärmerückgewinnung auch ein sinnvolles Temperaturniveau zu erreichen, muss die Hydrierung aufgrund der Thermodynamik bei sehr hohen Drücken durchgeführt werden. Jedoch soll sie dennoch in der Gasphase ablaufen. Im Zusammenhang dieses Projekts wurden daher verschiedene Katalysatoren getestet und ein Zapfstellenreaktorkonzept entwickelt, welcher die Untersuchung der Kinetik an möglichst vielen Stellen entlang des Katalysatorbettes erlaubt [30]. Es zeigte sich, dass prinzipiell die gleichen Katalysatoren wie für die Dehydrierung geeignet sind.

Für den Gesamtprozess ist die Verschaltung dieser einzelnen Komponenten sowie die Kopplung an eine Wärmequelle zu untersuchen. Auch bei der Rückgewinnung sind unterschiedliche Abnehmer vorstellbar. Eine Erzeugung von elektrischem Strom aus der entstehenden Wärme steht einer thermischen Nutzung gegenüber und der Gesamtwirkungsgrad für die unterschiedlichen Systeme ist kritisch zu betrachten. Krieger et al. haben bei ihren Betrachtungen des CHP-Systems den Wirkungsgrad von Sonneneinstrahlung zu elektrischer Energie berechnet. Für einen Einsatz des Metallhydridspeichers kommen sie zu dem Schluss, dass sich mit der Verdichtung von Wasserstoff bessere Effizienzen als mit einem Metallhydridspeicher erzeugen lassen [31]. Auf die Gesamteffizienz und auch die Wärmeintegration soll im Abschnitt 2.3 noch einmal eingegangen werden.

2.1.2 Wasserstoffspeicherung - LOHC

Im Falle der Wasserstoffspeicherung soll eine hohe Energiespeicherdichte und teilweise eine gute Langzeitspeicherung erreicht werden. Es gibt eine Vielzahl von Systemen, die teils gasförmige und flüssige, teils feste Stoffe verwenden. Hierzu gibt es eine Vielzahl von Systemen und möglichen chemischen Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturniveaus. Grundsätzlich kann der Wasserstoff welcher aus Überschussenergie oder erneuerbaren Quellen erzeugt wurde auch irreversibel in synthetischen Kraftstoffen gespeichert werden. Einen Überblick und Vergleich dieser Methoden liefert Müller et al. [32]. Einen guten Überblick über erreichbare Energiedichten und die Einspeicher- bzw. Rückgewinnungstemperaturen für mobile Anwendungen liefert [33]. Die Anforderung für Anwendungen im Fahrzeug zur Versorgung einer Brennstoffzelle sind in einem Programm des US Department of Energy (DOE) entwickelt worden [34]. Ausgehend von der Problematik der geringeren volumetrischen Energiedichte von Wasserstoff im Vergleich zu fossilen Brennstoffen, wurden geeignete Wasserstoffträger untersucht.

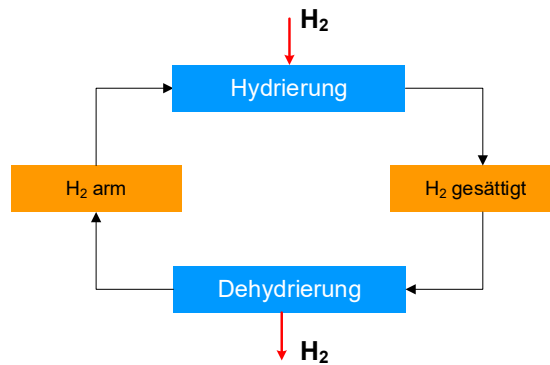


Abbildung 2.2: Konzeptzeichnung des LOHC-Zyklus

Der wasserstoffreiche Träger sollte eine möglichst hohe Dichte bei gleichzeitig hoher massebezogener Beladung besitzen, um mit den heutigen, flüssigen Kraftstoffen konkurrieren zu können. Es ist insbesondere bei Wasserstoffspeichern zwischen mobilem Einsatz als Kraftstoffersatz, Wasserstoff zum Betrieb einer Brennstoffzelle und saisonalen bzw. stationären Energiespeichern zur Einspeicherung von Überschuss Wind etc., zu unterscheiden. Für die unterschiedlichen Anwendungen ergeben sich Vorteile für verschiedene Speichermethoden. Vorstellbare Systeme sind unter anderem:

- Methan
- organische Kohlenwasserstoffe
- Amminoborane
- Metallhydride

Im Falle der organischen, meist zyklischen, Kohlenwasserstoffe hat sich der Begriff des Liquid Organic Hydrogen Carriers etabliert. Ein einfacher Zyklus ist in Abbildung 2.2 wiedergegeben. Der Träger sollte den Wasserstoff leicht sowie möglichst vollständig und bei geringer Temperatur freisetzen und dabei eine ausreichend hohe Wasserstofffreisetzungsrage erreichen.

Die Stoffe sind im allgemeinen bei Raumtemperatur flüssig und könnten damit mit einem herkömmlich Tanksystem verwendet werden, was sie gegenüber Hochdruck- oder Flüssigwasserstoffspeichern einfach im Gebrauch macht. Die LOHC- Wasserstoffspeichertechnologie hat zwei Verfahrensschritte, die sowohl zeitlich als auch räumlich entkoppelt betrieben werden können. Die Beladung des wasserstoff-armen LOHC als Einspeicherungsschritt.

- Die Beladung ist eine exotherme Reaktion und große Mengen Abwärme müssen aus dem Reaktorsystem abgeführt werden. Der Wasserstoff kann dabei aus verschiedenen Quellen, wie zum Beispiel einer Elektrolysezelle, kommen.
- Die Entladung unter Freisetzung von Wasserstoffgas erfolgt dann bei Wasserstoffbedarf zeitlich versetzt. Der freigesetzte Wasserstoff kann auf verschiedene Weisen, wie die Verstromung, genutzt werden. Die Entladung ist somit endotherm und die Energie für die Reaktion muss extra zugeführt werden. Das Temperaturniveau variiert je nach gewähltem LOHC und liegt zwischen 150 und 350 °C.

Ein häufig verwendetes LOHC-System ist Methylcyclohexan/Toluol, worauf noch im Abschnitt 2.2 im Detail eingegangen wird. Ein Nachteil dieser aromatischen Verbindungen ist jedoch die hohe Reaktionsenthalpie für Be- und Entladung. Daher hat Air Products im Rahmen des National Hydrogen Storage-Programms des DOE alternative LOHC-Systeme gesucht [101]. Ziel dieser Suche war es ein System mit günstigen Eigenschaften bei minimaler Reaktionsenthalpie für die Entladung zu finden.

Hierfür wurde eine Vielzahl von Molekülstrukturen rechnerisch erfasst und die Reaktionsenthalpie als Funktion der Ringanzahl sowie der Funktionalisierung mit verschiedenen Heteroatomen an unterschiedlichen Positionen ermittelt. Einige dieser interessanten Kandidaten wurden synthetisiert und die errechneten Daten in Experimenten verifiziert. Für die mobilen Anwendungen war zuletzt N-Ethylcarbazol ein gut untersuchter Stoff. Es werden pro H₂ nur 50 kJ mol⁻¹ benötigt und die Reaktionstemperatur konnte bei guten Freisetzungsraten auf 180-200 °C abgesenkt werden [35]. Nachteil waren jedoch Nebenreaktionen, die zu einer Dealkylierung der Ethylgruppe führen. Weiterhin weist der vollständige dehydrierte Stoff einen sehr hohen Schmelzpunkt von circa 68 °C auf. Damit ist eine ständige Beheizung eines Tanks notwendig.

Mit dem Ausbau der erneuerbaren Energien, welcher auch die Speicherung dieser notwendig macht, wurde das LOHC-Konzept wiederentdeckt und mehrere Arbeitsgruppen begannen sich wieder mit verschiedenen Anwendungen zu beschäftigen. Eine neuere Untersuchung schlägt auch Marlotherm, ein Prozessöl zur Hochtemperaturbeheizung, vor. Die chemische Verbindung ist dabei ein Isomerengemisch aus Dibenzyltoluol [36]. Nachteile sind hierbei die höhere Reaktionsenthalpie und die Anhebung der Reaktionstemperatur auf ein höheres Niveau, um ausreichende Freisetzungsraten zu ermöglichen. Auf die Reaktionen und Eigenschaften der Stoffe soll im nächsten Abschnitt einzeln eingegangen werden. Das Interesse an einer Vielzahl von möglichen Wasserstoffspeichern erlaubt einen Vergleich dieser Methoden untereinander und zeigt Vor- und Nachteile

dieser Systeme auf.

2.1.2.1 Pilotprojekte zu LOHC Systemen

Sakaguchi et al. schlagen als integriertes Energieversorgungskonzept die Kopplung von *Carbon-Capture and Storage* (CCS) Kraftwerken und erneuerbaren Energien, mit LOHC als Transportmöglichkeit vor [37]. Die Chiyoda Company hat dabei bereits eine größere Pilotanlage gebaut [14].

Auch in Japan wurde ein Speicher gebaut. Windenergie wurde in Methylcyclohexan gespeichert und bei Energiebedarf ein Dieselmotor mit zusätzlichem Wasserstoff versorgt. Dabei konnten etwa Einsparungen von 20 % Diesel erreicht werden [38]. Obara et al. betrachten die Anwendbarkeit eines solchen LOHC Speichers in einem lokalen Energienetz, einem so genannten Mikro-Grid, im Vergleich zu einer Natrium-Schwefel Batterie für die Versorgung von etwa 60 000 Haushalten [39]. Aufgrund des höheren Investments für die Brennstoffzelle und den Reaktor eignet sich das LOHC Konzept nur, wenn noch deutliche Kostensenkungen erreicht werden. In den achtzigern Jahren hat auch das Paul-Scherrer-Institut einen LKW als mobiles Einsatzkonzept des LOHCs gebaut und getestet. In ihrer Studie zeigen sie, dass ein LKW mit diesem Antriebkonzept, bezüglich seiner Betriebskosten, beinahe konkurrenzfähig betrieben werden kann. Sie schätzen ab, dass die Zunahme an Gewicht etwa 10 % betragen würde und man etwa die 6-fache Menge an flüssigem Treibstoff tanken müsste. Weiterhin wurde auch ein saisonaler Speicher für Strom in der Schweiz mit einer Größe von 80 MW Leistung und 1000 GWh Speicherkapazität untersucht.

Ein weiteres Pilotprojekt war auch das 100 MW Euro-Quebec Programm, bei dem überschüssige Wasserkraft in Kanada für die Versorgung in Europa genutzt werden sollte und das Cyclohexan dabei in Tankern transportiert werden sollte [40].

Die Firma Hydrogenius bietet bereits kommerzielle Systeme mit Dibenzyltoluol als Stoffsystem an (siehe Abschnitt 2.2.4, www.hydrogenius.net). Hier wird eine dezentrale Nutzung in mobilen Anlagen mit einem Containerkonzept verfolgt bis ca. $150 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Wasserstoff. Einsatzmöglichkeiten sind z.B. die Sektorkopplung und die Wasserstoffbetankung von Fahrzeugen. Durch die gute Transportmöglichkeit des LOHCs lässt sich somit der Ort der Erzeugung mit dem Ort des Verbrauchs koppeln. Dazu besteht das Anlagenkonzept aus einem Speichermodul und einem Rückgewinnungsmodul welche unabhängig voneinander aufgestellt werden. Teile dieses Konzept sind auch in der Arbeit von Preuster et al. zu finden [41]. Auf lange Sicht wird auch ein stationäres Konzept mit deutlich größerem Maßstab bis ca. $5000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Wasserstoff geplant.

2.1.2.2 Vergleich LOHC mit anderen Speichermethoden

Wasserstoff lässt sich aber auch durch weitere Methoden speichern. Die klassische Speicherung erfolgt im Drucktank bzw. durch die Verflüssigung des Wasserstoffs. Diese Methoden finden bereits im großen Stil Anwendung und die Vor- und Nachteile dieser Methoden sind bekannt. Grob sind diese zwischen Physisorption und chemischer Reaktion zu unterscheiden. Dalebrook et al. liefern eine gute Übersicht [6] zu diesen Routen. Bei der Physisorption wird die Kryoadsorption auf verschiedenen Materialien wie zum Beispiel Polymeren oder Carbon-Nanotubes untersucht [6, 42, 43] wobei Temperaturen um 77 K benötigt werden, um den Wasserstoff zu speichern. Es lassen sich zwar Speicherdichten um 3 wt.% erreichen, jedoch führt die ständig notwendige Kühlung zu einer sehr geringen Langzeitspeichereffizienz [43]. Als Vorteil ist die geringere Adsorptionsenergie im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie bei der Verflüssigung zu sehen. Die chemischen Methoden sind generell recht vielfältig. So lassen sich Materialien finden die eher schwer wieder zu beladen sind andere dagegen leichter. Insbesondere gasförmige Trägermaterialien sind eher schwer zu regenerieren.

Methan als einfachster Kohlenwasserstoff kann auch zur Speicherung verwendet werden und hat aufgrund seines einfachen Aufbaus die höchste Speicherkapazität. Da Methan für die Energieversorgung eine wichtige Rolle spielt und die Anwendungsmöglichkeiten vielfältig sind, gibt es viele Aktivitäten Wasserstoff in Methan zu speichern [44]. Unter dem Begriff „Power to Gas“ soll Wasserstoff aus Elektrolyse zusammen mit Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid zu Methan reagieren.



Die Sabatierreaktion ist stark exotherm und wurde bereits im Kapitel 2.1.1 vorgestellt. Die Umkehrung ist die Methanreformierung. Diesem steht jedoch die direkte Nutzung des Methans im Sinne einer Sektorkopplung gegenüber. Wegen der guten Einspeisemöglichkeit in das bestehende weitläufige Erdgasnetz ist die Verwendung des Methans direkt zur Erzeugung von Wärme und Strom sehr viel wahrscheinlicher. Derartige Konzepte sind bereits vielfältig untersucht [2, 4, 32, 45]. Ein wichtiger Aspekt bei der Sabatierreaktion ist die Bereitstellung des CO_2 für die Reaktion welches quasi den Wasserstoffträger darstellt. Die Verfügbarkeit von größeren Quellen, wie zum Beispiel Zementfabriken, fällt nicht immer mit Quellen erneuerbarer Energie zusammen und erschwert eine Dezentralisierung.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin Methanol oder Ameisensäure zu erzeugen. Für

dieses System werden hohe Beladungen erreicht, der Prozess ist industriell bekannt und der Träger ist bei Raumtemperatur flüssig [46, 47]. Jedoch gelten ähnliche Einschränkungen wie bei Methan. Da diese Chemikalien eher als Grundchemikalien genutzt werden bieten sich viele alternative Nutzungsmöglichkeiten anstelle der Wasserstofffreisetzung. Dennoch gab es auch in dieser Richtung einige Arbeiten und die Stoffe sind prinzipiell geeignet [48].

Als weiteres bereits bekanntes System ist Ammoniak zu nennen. Auch hier ist die Synthese ein wichtiges industrielles Verfahren und Ammoniak zeichnet sich ebenfalls durch eine sehr hohe Speicherkapazität von H_2 aus. Im Prinzip lässt sich NH_3 auch flüssig, unter erhöhter Druck, speichern. Untersuchungen zur Zersetzung des Ammoniaks für die Bereitstellung des Wasserstoffs zielen auf niedrigere Reaktionstemperaturen und hohe Umsetzungsraten ab [48–50]. Garcia Garcia et al. und Zhang et al. verwenden dazu einen Membranreaktor, um den Wasserstoff direkt abzutrennen und höhere Umsätze zu erzielen. Nachteil sind bei diesem System der Stickstoff, der sich schwer Abtrennen lässt, als auch die hohe Toxizität des Ammoniaks.

Geringere Dampfdrücke als beim Ammoniak lassen sich mit Amminoboranen realisieren. Vorteile sind die relativ hohen Beladungen und die sehr leichte Freisetzung des Wasserstoffs bei niedrigen Temperaturen [46, 47, 51]. Für die Bereitstellung von Wasserstoff in mobilen Anwendungen bieten sich niedrige Temperaturen an, jedoch müssen auch ausreichende Freisetzungsraten erreicht werden und die Träger sollten rezyklierbar sein. Der einfachste Amminoboran ist NH_3BH_3 , welcher unter Umgebungsbedingungen fest ist und eine theoretische Speicherkapazität von 19,6 wt.% erreichen würde. Als Einschränkung ist zu nennen, dass die Reaktion schrittweise abläuft und bei der gut durchzuführenden Hydrolyse bei unter 100 °C lediglich 6,5 wt.% des Wasserstoffs freigesetzt werden.



Für die Regeneration sind jedoch bisher starke Reduktionsmittel notwendig und eine direkte Hydrierung ist nicht möglich [46]. Daher wurde versucht dieses Problem, als auch einige Stabilitätsprobleme durch Modifikation des Borans zu umgehen. Damit ist zum Beispiel die Entstehung von Nebenprodukten durch eine thermische Zersetzung des Trägers vermindert. Ott et al. haben dazu im Rahmen eines DOE-Programmes eine Vielzahl dieser Verbindungen untersucht und auf ihre Eignung geprüft [51]. Die Verbindungen mit Metallen wie Lithium als Boran oder im Amminoboran kann hilfreich sein [46]. Auch Hydrazin, das sich im Prinzip selbst als Wasserstoffspeicher eignet,

kann als Verbindung mit Boran eingesetzt werden, um hier eine verbesserte Sicherheit zu erreichen. Bei all diesen Materialien ist jedoch die Rezyklierbarkeit kaum oder gar nicht gegeben. Viele der Stoffe sind äußerst toxisch und bei einigen finden unerwünschte Zersetzungsreaktionen statt. Die Eignung als Wasserstoffträgermaterialien ist daher fragwürdig.

Als letzte Speichermöglichkeit sollen hier noch die Metallhydride aufgeführt werden. Hier ist im Allgemeinen eine gute Wiederbeladung erreichbar und die Stoffe sind meist relativ sicher im Umgang. Ulmer et al. hat dabei im Zusammenhang mit der Entwicklung des LORC Konzepts einen Metallhydridspeicher auf Basis einer Eisen-Vanadium und Lanthan-Nickel Verbindung entwickelt [29]. Weiterhin ist natürlich auch das bereits diskutierte Magnesium geeignet. Auch Lithium kommt als Feststoffspeicher in Frage. Man unterscheidet diese Materialien hauptsächlich aufgrund ihrer Kristallstruktur. Das verwendete LaNi_5 ist zum Beispiel der Typ AB_5 aber auch AB oder AB_2 Typen sind möglich [10]. Mit den Metallen ist die Beladung mit Wasserstoff eine exotherme Reaktion und die Entladung dementsprechend endotherm. Aufgrund der Zusammensetzung bei Legierungen lassen sich die Temperaturen und Drücke zur Entladung und Beladung anpassen. Des Weiteren sind auch komplexe Hydride möglich. Als aussichtsreiches Material gilt dabei NaAlH_4 welches Wasserstoff in das Gitter aufnehmen und bei ca. 110 °C vollständig beladen und entladen werden kann. Die Beladung entspricht dabei 5,5 wt.% [34]. Diese Alanate binden den Wasserstoff dabei kovalent und können dabei höhere Speicherkapazitäten erreichen. Insgesamt sind diese Materialien eher für stationäre Anwendungen geeignet, da das Systemgewicht mit Druckbehälter, Beheizung und Metall in Summe für mobile Anwendungen kritisch ist.

Bei den meisten Reaktionen ist die H_2 -Freisetzung endotherm. Bei Aminoboranverbindungen sind jedoch auch exotherme Reaktionen zur Wasserstoffgewinnung möglich. Damit ist für eine Wasserstofferzeugung ein Reaktionssystem denkbar, das ohne zusätzliche Beheizung durch die Kombination zweier Reaktionen auskommt [52, 53].

2.2 Stoffsysteme (LOHCs)

Die Anforderungen an ein LOHC Speichersystem wurde häufig definiert und findet sich beispielsweise bei Cooper et al. [54]. Folgende Punkte sollten erfüllt werden.

- hohe Speicherdichte des Materials
- gutes Handling, flüssig bei Einsatzbedingungen

Hydrierte Form	Methylcyclohexan	Decalin	Dodecahydro-N-Ethylcarbazol	Perhydro-Dibenzyltoluol
Dehydrierte Form	Toluol	Naphthalin	N-Ethylcarbazol	Dibenzyltoluol
Wasserstoff pro Molekül	3	5	6	9
Massenbeladung wt.%	6,2	7,3	5,8	6,5
Siedepunkt °C	100	194	350	350
Wärmetönung pro H ₂ kJ mol ⁻¹	68	59	50	71

Tabelle 2.2: Vergleich verschiedener LOHC Stoffsysteme bzgl. Stoffeigenschaften und Reaktionsenthalpie

- thermisch stabil, welches auch eine gute Zyklenstabilität für die Reaktion beinhalten sollte
- Hydrierung und Dehydrierung bei sinnvollen technischen Bedingungen durchführbar. Möglichst geringe Wärmetönung der Reaktion
- Preisgünstiges, verfügbares Speichermaterial

Während sich die ersten Punkte von einer Vielzahl von möglichen Stoffen gut erfüllen lassen, sind gerade die letzten beiden Punkte kritisch zu betrachten. Die Funktionalität der LOHC wurde bisher meist nur für die Dehydrierreaktion dargelegt. Es konnten niedrige Temperaturen mit niedrigen Freisetzungsenergien für den Wasserstoff erreicht werden. Die Hydrierung gelang jedoch nicht immer. Müller et al. zeigen, dass der optimale LOHC etwa eine Freisetzungsenergie um 40 kJ mol⁻¹ aufweisen sollte, um zu hohe Dehydriertemperaturen zu vermeiden bzw. im Falle noch niedrigerer Wärmetönung die Hydrierung zu schwierig gestalten [55]. Aromatische Verbindungen und gerade heterozyklische Aromaten mit Stickstoff zeigen hier gutes Potential. Weiterhin sind viele vorgeschlagene LOHC lediglich im kleinen Maßstab verfügbar oder aufwendig zu synthetisieren. Dies macht einen großflächigen Einsatz schwierig. Für die beschriebenen Anwendungen des LOHC oder LORC finden sich in der Literatur diverse Stoffe die geeignet sind. In Tab. 2.2 sind einige bekannte LOHCs zusammengestellt.

Zur Dehydrierung von Methylcyclohexan sowie Cyclohexan gibt es viele Untersuchungen [56–59]. Dabei wurden meist Gasphasenreaktionen untersucht. Einige Autoren insbesondere Biniwale bzw. Ichikawa et al. und Saito et al. [60, 61] beschäftigen sich

jedoch auch mit der Untersuchung von mehrphasigen Bedingungen. Dabei wurde auch das Stoffsystem Decalin-Naphthalin untersucht. Diese Konzepte sollen in einem extra Abschnitt 2.4.2 kurz diskutiert werden. Bei den heterozyklischen Verbindungen gehört vor allem das N-Ethylcarbazol zu den sehr detailliert untersuchten Systemen [35]. Aber auch ähnliche, alternative Heterozyklen wurden getestet [36, 62]. Das System Dibenzyltoluol ist jüngst wegen der guten Verfügbarkeit und der geringen Toxizität in den Fokus gerückt [36].

2.2.1 Methylcyclohexan

Für Methylcyclohexan soll der Stand der Literatur in diesem Bereich wiedergegeben werden, wobei bereits von Heike Kreuder als auch von Patrick Preuster bereits die wesentlichen Aspekte zusammengefasst wurden [14, 48]. Es soll daher nur einige grundlegende Bemerkungen zur Kinetik als auch zur Desaktivierung gemacht werden. Für die Anwendung als Wasserstoffspeicher ist neben der Arbeit von Usman und Alhumaidan [63, 64] auch die von Yolcular et al.[65] zu nennen. Letztere beschäftigten sich mit Methylcyclohexan als Wasserstoffspeicher und untersuchten dabei ein Platin/Rhenium Katalysator in einem Festbettreaktor sowohl für die Dehydrierung als auch Hydrierung und passten die Daten an einen Potenzansatz an. In einer Studie mit Nickel (Ni) auf Aluminiumoxid, wurde der Massenanteil an Ni variiert und die Aktivierung des Katalysators systematisch untersucht. Der Katalysator erreichte ähnlich gute Umsätze wie der Platinkatalysator ohne Bildung von Nebenprodukten. Jedoch, im Vergleich zu den Ergebnissen von Usman, bei geringeren Freisetzungsraten [65].

2.2.1.1 Kinetik

Cresswell et al. haben sehr viele Studien zu Methylcyclohexan veröffentlicht. Dabei liefert Alhumaidan [64] einen sehr guten Überblick über deren Veröffentlichungen. Es wurde das System als mobile Anwendung mit einer SOFC Brennstoffzelle aber auch als stationäre Anwendung mit einer PEM Zelle betrachtet. Verwendet wurden Mono- und Bi-metallische Platinkatalysatoren mit unterschiedlicher Massenbeladung. Die Versuche wurden in einem Festbettreaktor durchgeführt und dabei eine weite Temperaturspanne, Drücke und Verweilzeiten abgedeckt. Aus den gewonnenen Daten wurden verschiedene Kinetikmodelle angepasst. Neben einem einfachem Potenzansatz wurde insbesondere mit Langmuir-Hinshelwood (LHHW) und Horiuti-Poluanayi (HP) Modellen

gerechnet. Die Gleichungen und Parameter des LHHW Ansatzes sind hier wiedergegeben, da diese auch weiterhin zur Anpassung eigener Daten verwendet werden sollen, wobei die Indexes A - Methylcyclohexan, B - Toluol und C - Wasserstoff repräsentieren. Die Parameter K' und k sind über einen Arrheniusansatz temperaturabhängig.

$$r_{MCH} = \frac{kK_{APA}(1 - \frac{p_B p_C^3}{K_{PA}})}{1 + K_{APA} + K_{BPB} + K' p_B p_C^2} (1 - k_d t_d) \quad (2.3)$$

Neben den bereits genannten Arbeitsgruppen hat sich auch die Gruppe am Paul-Scherrer-Institut mit der Kinetik der Reaktion beschäftigt [66–68]. Die Beschreibung durch einen Mechanismus in der das Methylcyclohexan als Edukt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und die Adsorption der Produkte berücksichtigt sind in ihren Studien am vielversprechendsten. Das heißt, dass die Bildung der ersten Doppelbindung in diesem Fall den langsamsten Schritt darstellt.

$$r = \frac{k \left(p_a - \frac{p_b p_c^3}{K_{eq}} \right)}{(p_a + K'_b p_b) (1 + \sqrt{K'_c p_c})} (1 - k_d t_d) \quad (2.4)$$

Von ähnlichen Voraussetzungen gehen das oben gezeigte LHHW-Modell nach Usman aber auch das HP-Modell aus. Diese berücksichtigen zusätzlich die Adsorption von Produkten auf der Katalysatoroberfläche. Insbesondere Wasserstoff sollte in diesen Gleichungen einer schnellen Rekombination und Desorption unterliegen, um die Aktivität des Katalysators zu verbessern.

2.2.1.2 Desaktivierung und Nebenprodukte

Wie schon in Gleichung 2.3 ersichtlich spielt die Desaktivierung des Katalysators bei der Dehydrierung eine nicht vernachlässigbare Rolle. Daher haben sich die Autoren meist auch mit der Bildung von Nebenprodukten und einem damit verbundenen Aktivitätsverlust des Katalysators beschäftigt [66, 69, 70]. Da die Reaktion auch seit längerem in der Petrochemie zur Veränderung der Oktanzahl verwendet wird, sind eine Vielzahl an Untersuchungen verfügbar [71–74]. Es soll grundlegend zwischen zwei Faktoren unterschieden werden. Einer Langzeitdesaktivierung, die irreversibel ist, und einer schnellen Desaktivierung, deren Auswirkung auf die Aktivität des Katalysators sich durch einen Regenerationsprozess umkehren lässt. Zu Regenerationsmethoden zählen die Oxidation aber auch die Beaufschlagung mit reinem Wasserstoff. Die Desaktivierung wird durch die Bildung von Nebenprodukten beeinflusst und umgekehrt kann die Desaktivierung

zur Bildung anderer Nebenprodukte führen. Bei der katalytischen Dehydrierung sind die Demethylierungsreaktion und Ringöffnungen sowie Kondensation der Produkte und Edukte hauptsächliche Nebenreaktionen. Damit ist die Bildung von Koks auf dem Katalysator eine Ursache für die Desaktivierung des Katalysators. Alhumaidan und Usman beschäftigen sich sehr ausführlich mit dem Thema [63, 69].

In der Modellierung der Reaktion wird auch die Deaktivierung berücksichtigt. Die Haupttrouten der Nebenproduktbildung werden mittels genauer Untersuchung der gebildeten Nebenprodukte, wie Benzol, in GC-Messungen betrachtet [75]. Der Einfluss von Temperatur und Druck auf diese Reaktionen wird für verschiedene Katalysatoren gemessen. Wasserstoff im Feed kann dabei einen positiven Einfluss auf die Desaktivierung haben [75]. Die Modellierung erfolgt entweder, wie bei Usman et al. in den beschriebenen Gleichungen, für die Kurzzeitdesaktivierung mit einem linearen Term der lediglich die Nutzungsdauer beschreibt. Oder aber durch einen Term, der exponentiell mit einer Zeitkonstante Langzeit als auch Kurzzeit Desaktivierung beschreibt [69]. Weiterhin sind auch komplexere Modelle vorstellbar bei denen die Bildung von inaktiven Zentren von den Reaktionsbedingungen abhängt, also zum Beispiel von der Methylcyclohexan Konzentration. Hier haben Maria et al. ein Modell, das sowohl die Gesamtzeit als auch die Koksbildung berücksichtigt, entwickelt und Parameter ausgehend von ihrem Katalysator geschätzt [66].

2.2.2 Decalin

Neben den Versuchen unter Mehrphasen-Bedingungen sollen auch weitere Aspekte und das Stoffsystem kurz dargestellt werden. Da Decalin als ein Gemisch seiner Isomere Cis und Trans vorliegt, ist der Siedepunkt nicht eindeutig bestimmbar. Der Siedepunkt liegt dabei etwa bei 190 °C. Unter Reaktionsbedingungen finden mehrere Schritte bis zum Entstehen von Naphthalin als Endprodukt statt. Als Konsekutivreaktion bildet sich das stabile Zwischenprodukt Tetralin, bei dem 6 der insgesamt 10 Wasserstoffatome bereits abgespalten wurden. Danach folgt die Weiterreaktion zu Decalin. Weiterhin ist die Isomerisierung zwischen Cis und Trans Decalin bei Reaktionstemperatur wichtig. Abbildung 2.3 zeigt das Reaktionsschema der beschriebenen Reaktionen.

Problematisch bei Naphthalin ist der hohe Schmelzpunkt des Produktes von etwa 80°C was eine ausreichende Beheizung der Flüssigkeit notwendig macht. Die Reaktion wird ähnlich wie Methylcyclohexan oftmals mit einer Langmuir-Kinetik beschrieben [76].

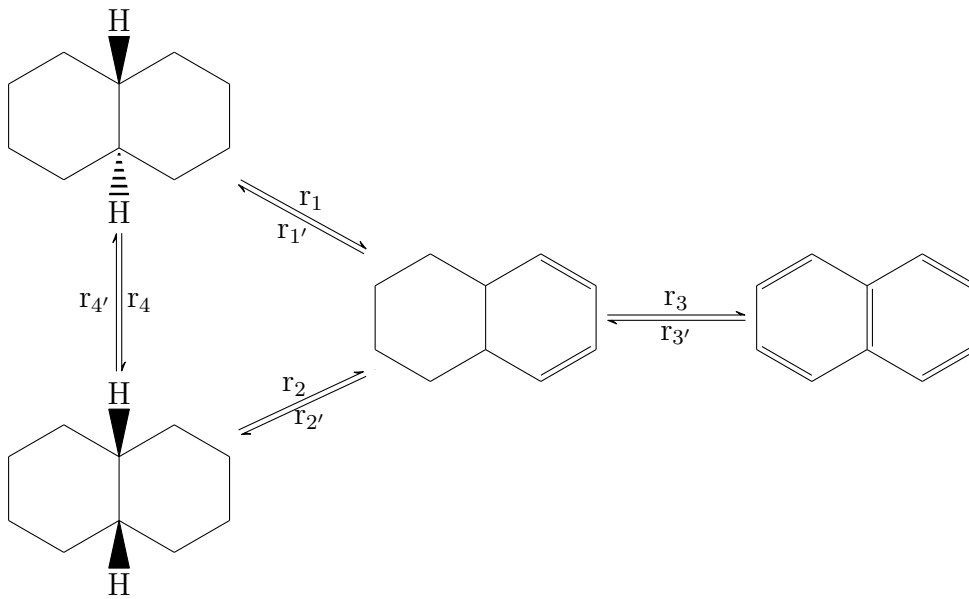


Abbildung 2.3: Reaktionsschema Decalindehydrierung

$$r_{H_2} = \frac{k_0}{1 + K_{CNaphthaline}} \quad (2.5)$$

Dabei wird nur die Wasserstoffentstehung betrachtet und das Produkt Naphthalin ist das hemmende Adsorbens. Wang et al. beschreibt das System mit mehreren Reaktionen [77]. Es sind vier Reaktionen jeweils als Hin- und Rückreaktion berücksichtigt, dabei ergeben sich die Gesamtgleichungen von 2.6 - 2.9. Wang et al. bestimmt die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte indem für jede Reaktion ein Hougen-Watson Ansatz wählt und anschließend an seine Versuchsergebnisse anpasst.

$$r_{Trans} = -r_1 + r_1' - r_4 + r_4' \quad (2.6)$$

$$r_{Cis} = -r_2 + r_2' + r_4 - r_4' \quad (2.7)$$

$$r_{Tetralin} = r_1 - r_1' + r_2 - r_2' - r_3 + r_3' \quad (2.8)$$

$$r_{Naphthalin} = r_3 - r_3' \quad (2.9)$$

Bei Decalin ist hauptsächlich die geringere H_2 -Freisetzungsrates gegenüber Methylcyclohexan sowie eine stärkere Desaktivierung des Katalysators problematisch. Wie in Tab. 2.2 zu sehen, hat Decalin jedoch eine höhere Massenbelastung an Wasserstoff, was ihn als Träger dennoch interessant macht.

2.2.3 Carbazole

Carbazole, heterozyklische Verbindungen mit Stickstoff, erfüllen die Anforderungen in Bezug auf die Speicherdichte und Reaktionstemperaturen [55]. Der Stickstoff in den Heterozyklen senkt die Endothermie der Reaktion ab und führt zu einer Absenkung der Dehydrierungstemperatur [78]. Dadurch weist das System im Vergleich zu den bisher betrachteten zyklischen Verbindungen eine geringere Reaktionsenthalpie, bezogen auf den freigesetzten Wasserstoff auf und senkt somit den Energiebedarf zur Gewinnung. Einen Überblick über die vorgeschlagenen Kohlenwasserstoffe ist in den Entwicklungen ausgehend von dem DOE [54, 79–81] zu finden. Ein paar Beispiele sind:

- Carbazol bzw. Tetrahydrocarbazol, Dodeca-hydrocarbazol
- Hydrofluoren
- Ethylcarbazol

2.2.3.1 N-Ethylcarbazol

Das N-Ethylcarbazol (NEC) ist einer der häufigst untersuchten Spezies. Insbesondere Sotoodeh und Crabtree haben sich mit der Reaktion und dem Mechanismus beschäftigt [35, 62]. Amende und Sobota haben mittels in-Situ Messungen und DFT Berechnungen den Reaktionsverlauf untersucht [82, 83].

Bei N-Ethylcarbazol ist ein flüssiges Lagern nur erschwert möglich, da das vollständig dehydrierte Carbazol, sowie Nebenprodukte insbesondere der Dealkylierung einen hohen Schmelzpunkt aufweisen und dadurch das Gemisch bei Raumtemperatur fest wird.

2.2.3.2 Reaktion von N-Ethylcarbazol

Das thermodynamisches Gleichgewicht zwischen hydriertem und dehydriertem Carbazol liegt bei etwa 140 °C bereits vollständig auf der Seite des dehydrierten Produktes. Dies macht die Reaktion bereits bei sehr niedrigen Temperaturen möglich, was bei mobilen Anwendungen hohe Reaktionstemperaturen vermeidet [54, 80]. Herausforderung für die Nutzung von NEC ist insbesondere die Problematik der vollständigen Dehydrierung zum Endprodukt und eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit sowie eine möglichst niedrige H_2 Rückgewinnungstemperatur. Aus einem NEC lassen sich theoretisch bis zu 6 H_2 -Moleküle gewinnen. Jedoch finden sich oftmals auch teils dehydrierte Produkte, oftmals mit 4 bzw. 8 verbleibenden Wasserstoffatomen, die sich

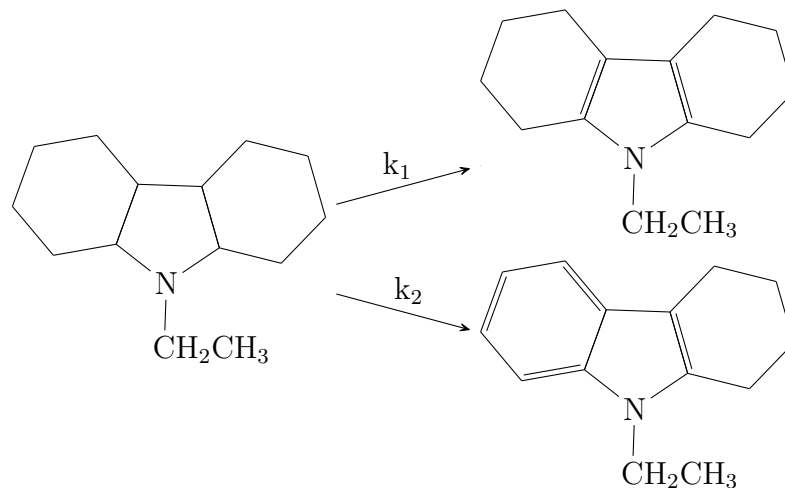


Abbildung 2.4: Reaktionsschema N-Ethylcarbazoldehydrierung

während der Reaktion nachweisen lassen. Im Verlauf der Reaktion bildet sich zunächst Tetrahydrocarbazol welches dann vollständig dehydriert wird (siehe Abbildung 2.4).

Auffällig in der Studie von Sotoodeh ist, dass der verwendete Palladium/SiO₂ Katalysator für verschiedene Massenprozent eine deutlich maximale TOF im Bereich von 9 nm Partikelgröße des Palladiums zeigt [35]. Damit ist der 4 wt.-% Palladiumkatalysator mit etwa 13% Dispersion der aktivste und weist gleichzeitig eine hohe Selektivität zum Endprodukt auf. Der Reaktionsmechanismus wurde von Sotoodeh et al. und Libuda et al. genauer untersucht [82, 84]. Einige theoretische Betrachtungen zu Carbazol finden sich bei Crawford et al. [85]. Die untersuchten Modellkatalysatoren sind Palladium mit verschiedenen Gitterebenen u.a. auf einer Nickel Aluminiumschicht oder Silika. Die Ergebnisse dieser Studie verdeutlichen unterschiedliche Absorptionsenergie auf den verschiedenen Pd-Gitterebenen und können so die Struktursensitivität der Reaktion erklären.

Sotoodeh fittet die Messungen an einen Potenzansatz 1. Ordnung für den Pd/SiO₂ Katalysator. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus diesen Daten zu etwa 126 kJ mol⁻¹. Der Unterschied zwischen verschiedenen Beladungen hinsichtlich des Stossfaktors ist sehr deutlich:

$$k = 0,0075 \text{ h}^{-1}, 5 \text{ wt.}\% \text{ Pd/SiO}_2$$

$$k = 0,221 \text{ h}^{-1}, 4 \text{ wt.}\% \text{ Pd/SiO}_2$$

Neben dieser Untersuchung hat sich auch Amende et al. sehr mit der Dehydrierung von NEC beschäftigt [82, 86]. Mit den Messungen an Platin-Modellkatalysatoren kann

ten sie zeigen, dass die Dealkylierung in Gegensatz zu Palladium Katalysatoren erst bei deutlich höheren Temperatur beginnt.

2.2.4 Dibenzyltoluol

Aus den vorher beschriebenen Limitierung wird alternativ zu Carbazol gerade die Verwendung von Perhydro-Dibenzyltoluol (PH-DBT) ausführlich untersucht [36]. Die Vorteile liegen hauptsächlich im Handling des Stoffsystems, seiner Verfügbarkeit sowie der geringen Toxizität im Vergleich zu N-Ethylcarbazol. Marlotherm, ein kommerzieller Produktname des Isomergemisches, wird auch als Thermostatenöl verkauft. Es hat einen Schmelzpunkt von ca. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, was im Vergleich zu etwa $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ des NEC vorteilhaft ist. Des weiteren sind leicht größere Mengen verfügbar, da von Carbazolen bisher etwa nur 10.000 Tonnen jährlich produziert werden. Marlotherm ist allerdings keine heterozyklische Verbindung. Damit stehen die Vorteile einer höhere Reaktionsenthalpie von etwa 70 kJ mol^{-1} (Vergleich Carbazol 44 und MCH 70) pro Molekül Wasserstoff und einer höheren Reaktionstemperatur gegenüber. Weiterhin konnten in den ersten Versuchen, mit den verwendeten Katalysatoren relativ geringe Wasserstofffreisetzungsraten erzielt werden [36].

Die Arbeitsgruppe Wasserscheid an der Uni-Erlangen beschäftigt sich seit langem zusammen mit der Ausgründung Hydrogenius intensiv mit diesem LOHC Stoffsystem (siehe auch 2.1.2.1) und haben dessen Kommerzialisierung vorangetrieben. Für diesen Zweck wurden auch neue Katalysatoren für die Dehydrierung entwickelt. Preuster hat dazu einige Arbeiten durchgeführt [48]. Die Entwicklung basierte auf den bereits vorhandenen Katalysatoren die für die Dehydrierung des N-Ethylcarbazols entwickelt wurden. Es wurden dazu Platin auf γ -Aluminiumoxid Pellets als Schicht aufgebracht. Für die Kinetik der PH-DBT Dehydrierung wurde von Preuster bisher ein einfacher Ansatz gewählt, da aufgrund der schwierigen Auftrennung von DBT Gemischen lediglich die Wasserstofffreisetzungsraten bekannt war. Daher wurde eine generelle Kinetik nach dem Ansatz in Gleichung 2.10 verwendet.

$$r_{DBT} = k_{Dehydrierung}c_{H_{18-DBT}}^{n_1} - k_{Hydrierung}c_{H_{10-DBT}}^{n_2} \quad (2.10)$$

Es ist zu beachten, dass aufgrund der nicht berücksichtigten Zwischenprodukte die Reaktion von hydriertem zu dehydriertem Dibenzyltoluol scheinbar immer vollständig abläuft. Dies haben neuere Studien jedoch widerlegt. Weiterhin spielt die Konzentration des Wasserstoffs keine Rolle. Mit dem Ansatz zur Modellierung der Rückreaktion sollten

eventuelle Effekte des Produktes auf die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt werden. Da für die Anpassung der experimentellen Ergebnisse jedoch keine Verbesserung erreicht wurde, ist diese bei der Schätzung der Parameter nicht weiter berücksichtigt worden. Preuster schätzt damit folgende Parameter:

$$\begin{aligned}k_0 &= 125 \quad m^6 mol^{-1} s^{-1} \\E_A &= 119 \quad kJ mol^{-1} \\n &= 1,98\end{aligned}$$

2.3 Thermodynamische Betrachtungen

Aufgrund der Vielzahl von Systemen und Möglichkeiten sollen hier die Betrachtungen der Thermodynamik auf die beiden am Institut untersuchten Systeme beschränkt bleiben. Das heißt einige grundsätzliche Betrachtungen zum Wärmespeichersystem insbesondere unter Verwendung des Membranreaktors mit Methylcyclohexan und nachfolgend einige Größen zur Wasserstoffspeicherung mit PH-DBT bzw. MCH als LOHC.

2.3.1 LORC System

Die Systemkomponenten für die Dehydrierreaktion sind auch von den jeweiligen Produktanforderungen und dem gewählten Stoffsystem abhängig. Für Methylcyclohexan wurde eine relativ detaillierte Analyse bereits in den Neunzigerjahren von Scherer et al. durchgeführt [59]. Bei ihren Betrachtungen wurde ein saisonaler Wasserstoffspeicher mit Methylcyclohexan als Wasserstoffträger betrachtet. Auch Cacciolia et al. haben bereits in den Achtziger Jahren einige Betrachtungen insbesondere für Speicher mit einem Transport des beladenen Trägers betrachtet.

Insbesondere die Wärmeintegration hat großen Einfluss auf das System. Einen wichtigen Teil zur Gesamtbilanz trägt die Wärmeintegration zwischen Edukten und Produkten für die jeweilige Reaktion bei. Die Gesamtenergiebilanz des Systems und die damit verbundenen Exergieverluste sind von Scherer et al. [59] detailliert betrachtet worden.

2.3.1.1 Membranreaktor

Da zur Verbesserung des Umsatzgrades der Wasserstoff in-situ aus dem Reaktionsgemisch, unter Berücksichtigung des erforderlichen Systemdrucks und der geforderten

H_2 -Reinheit, entfernt werden soll, wird im folgenden der Einfluss einiger Systemgrößen auf die Vorgänge im Reaktor betrachtet. Insbesondere die Membran hat großen Einfluss auf die thermodynamischen Randbedingungen der Reaktion. Schildhauer et al. haben das Gleichgewicht der Reaktion ohne Membran experimentell bestimmt (Gleichung 2.14). Deren abgeleitete Gleichung wird im Folgenden verwendet [87]. Für die Berechnungen des Reaktionsgleichgewichts mit Membran wird die Kinetik des Stofftransports durch die Membran als unendlich schnell angesehen und damit der Retentatdruck gleich dem Permeatdruck des Wasserstoffs gesetzt. Ausgehend von Formel 2.15 ergibt sich dadurch eine Abhängigkeit des Umsatzes lediglich vom Permeatdruck. Das heißt gleichzeitig, dass der Gesamtdruck auf der Retentatseite nicht mehr relevant für das Reaktionsgleichgewicht ist.

$$K_{eq} = \frac{p_{H_2}^3 p_{Toluol}}{p_{Methylcyclohexan}} = 3600 \exp\left(-\frac{217650}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{650}\right)\right) \quad (2.11)$$

$$p_{Toluol} = \frac{y_{Methylcyclohexan,0} X}{1 + 3y_{Methylcyclohexan,0} X} p_{Gesamt} \quad (2.12)$$

$$p_{Methylcyclohexan} = \frac{y_{Methylcyclohexan,0} (1 - X)}{1 + 3y_{Methylcyclohexan,0} X} p_{Gesamt} \quad (2.13)$$

Die Partialdrücke für Toluol und Methylcyclohexan ergeben sich aus dem Umsatz nach Gleichung 2.15 und 2.16.

$$X = 1 - \frac{1}{a + 1} \quad (2.14)$$

$$a = \frac{K_{eq}}{p_{H_2, Permeat}^3} \quad (2.15)$$

Praktisch sind jedoch der insgesamt mögliche Abtrenngrad und die benötigte Membranfläche für die Betrachtung des Reaktorsystems relevant. Aus den obigen Gleichungen lässt sich in Abhängigkeit des benötigten Wasserstoffpermeatdrucks Berechnung relevanter Systemgrößen durchführen. Erwünscht ist ein möglichst hoher Umsatz und Abtrenngrad bei möglichst kleiner Membranfläche. Diese Optimierung lässt sich in einem MATLAB-Modell leicht durchführen.

Das Ergebnis der Modellrechnung ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Berechnung und Definition für den Abtrenngrad sind in Kapitel 2.5 zu finden. Zur Berechnung wurde außerdem die Druckdifferenz für die Berechnung der Membranfläche abgeschätzt; der dazugehörige MATLAB-Code findet sich im Anhang 8.4. Ein höherer Gesamtdruck erscheint zunächst am effektivsten, um eine spätere Kompression des H_2 zu vermeiden.

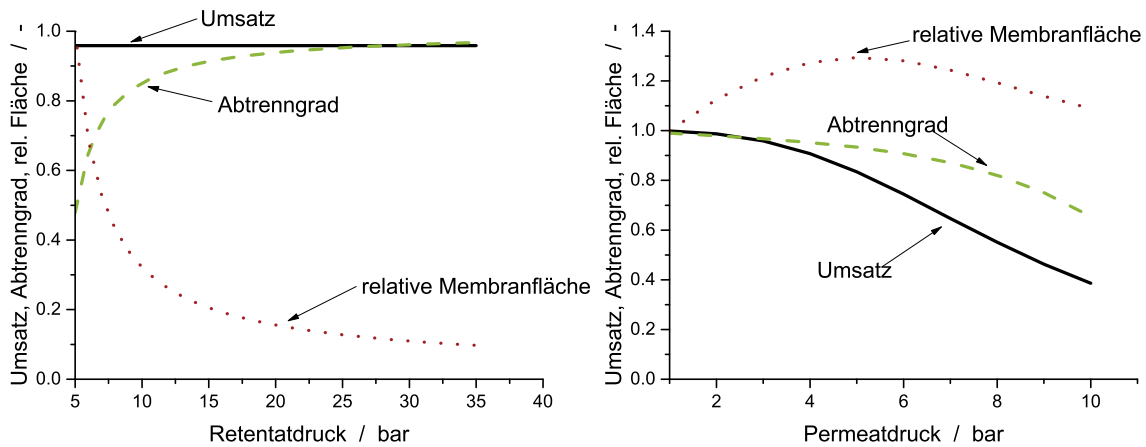


Abbildung 2.5: Abschätzung des theoretisch erreichbaren Umsatzes an Methylcyclohexan mit einem Membranreaktor, mit Angabe des möglichen Abtrenngrads an Wasserstoff sowie der notwendigen, auf 1 bar Permeatdruck bezogenen, Membranfläche.

Bei erhöhtem Permeatdruck steigt die benötigte Membranfläche und Umsatz und Abtrenngrad fallen. Bei höheren Permeatdrücken sinkt die benötigte Membranfläche, da auch die produzierte Menge an H_2 aufgrund des geringeren Umsatzes abnimmt. Insgesamt sollte ein zu hoher Permeatdruck vermieden werden auch weil damit die Membran zusätzlich mechanisch stärker belastet wird. Im Vergleich ohne Membran sind jedoch in Abhängigkeit von Retentatdruck und Temperatur höhere Umsätze erreichbar (siehe Abbildung 2.5).

Für eine Betrachtung der Systemeffizienz muss auch die Kompression der Stoffe berücksichtigt werden. Ein System ohne Membran steht dabei in Konkurrenz zu einer Kondensation und damit verbundenen Aufreinigung des H_2 -Produktstroms. In bestimmten Fällen, ist eine Nachkomprimierung des Wasserstoffs erforderlich.

2.3.1.2 Hydrierreaktion

Auch die Bedingungen für die Hydrierreaktion sind im LORC zu beachten. Da für die Wärmebereitstellung ein ähnliches Temperaturniveau erreicht werden soll wie bei der Einspeicherung, muss diese bei hohen Drücken ablaufen um die erforderlichen Umsätze zu erreichen, siehe Abb. 2.7. Um eine Rezyklierung des Wasserstoffs zu vermeiden, sollte zudem die Reaktion stöchiometrisch ablaufen [30].

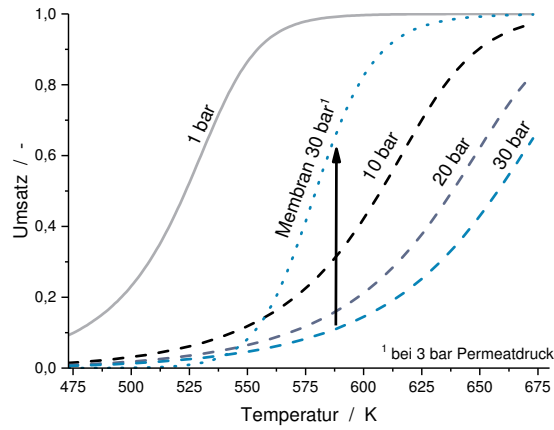


Abbildung 2.6: Vergleich des theoretischen Umsatzes an Methylcyclohexan mit und ohne Membran bei verschiedenen Gesamtdrücken und Temperaturen

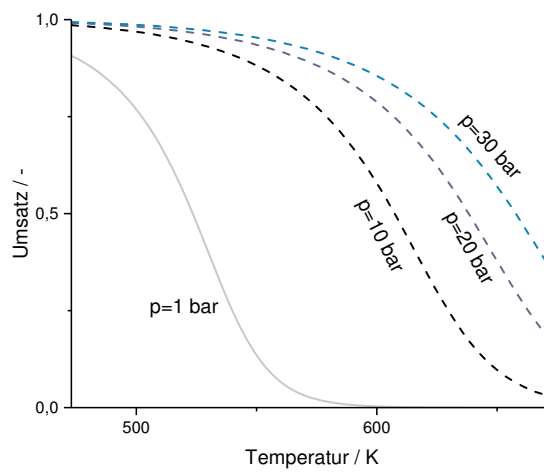


Abbildung 2.7: Thermodynamisches Gleichgewicht für die Hydrierung von Toluol bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck. Berechnungsgrundlage nach Schildhauer et al. [87] unter Annahme stöchiometrischer Bedingungen.

2.3.1.3 Effizienz

Krieger et al. [31] vergleichen verschiedene Reaktionssysteme für die Anwendung als TES (Thermochemischer Energiespeicher). Hier werden neben dem Methylcyclohexan auch Dibenzyltoluol, Ammoniak sowie Magnesiumhydrid als Wasserstoffspeicher verglichen. Dabei wird insbesondere die Verschaltung der verschiedenen Systeme betrachtet und die Gesamteffizienz für die Kette von Sonneneinstrahlung bis zur gewünschten Elektrizität analysiert. Im Allgemeinen berechnen sie Wirkungsgrade zwischen 20 und 25 % für das Gesamtsystem. Dabei ergeben sich leichte Vorteile für die Verwendung von DBT und Magnesiumhydrid. Für die Autoren ist die kompliziertere Verschaltung mit einem Metallhydrid, als H_2 Zwischenspeicher, aufgrund der dazu benötigten Kompression des Wasserstoffs und des erhöhten Wärmehandlings nicht zweckmäßig. Daraus folgt, dass die Hydrierung bei noch höheren Drücken ablaufen muss als in dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen System. Im Konzept von Krieger et al. muss der Wasserstoff unter Druck gespeichert werden.

Im Folgenden werden die Wärmeströme während der Hydrierung und Dehydrierung ohne Berücksichtigung der Reaktionsenthalpien verglichen. Die notwendigen Stoffdaten wurden dazu aus Aspen Plus entnommen. Da Hydrierung und Dehydrierung zeitlich versetzt ablaufen, ist eine Kopplung der Energieströme von Hydrierung und Dehydrierung durch einen direkten Wärmeübertrager nicht möglich. Daher wird zunächst eine Rückgewinnung der Wärmen der Edukt- und Produktströme betrachtet. Abb. 2.8 zeigt eine Pinchanalyse für beide Teilprozesse. Es fällt auf, dass während der Hydrierung ein gewisser Wärmebedarf entsteht. Dieser entspricht bei 50 kW Nutzleistung (Reaktionswärme bei der Hydrierung), also etwa einem H_2 -Strom von $0,9 \text{ kmol h}^{-1}$, etwa 7 kW. Dies würde die nutzbare Reaktionswärme direkt verringern, da dieser Bedarf aus der Reaktion gedeckt werden müsste. Für eine Verbesserung sollten daher auch andere Verschaltungen betrachtet werden, um eventuell die Wärmeintegration zu optimieren. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter betrachtet.

Bei der Dehydrierung fällt auf, dass ein relativ großer Wärmestrom von etwa 8 kW bei dem sehr niedrigen Niveau von etwa $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bei der Speicherung des Wasserstoffs anfällt. Diese Wärme ist jedoch nur schwer zu nutzen bzw. es entsteht ein Kühlbedarf. Für die Aufheizung des Edukts ist im Falle der Dehydrierung aber ein ausreichend großer Wärmestrom vorhanden. Zu einem ähnlichen Schluss kommen auch Scherer et al. bei der Untersuchung ihres Systems [59].

Als Berechnungsgrundlagen wurden 30 bar Reaktionsdruck für beide Reaktionen und eine Reaktionstemperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ festgelegt. Es wurde weiterhin vorausgesetzt, dass

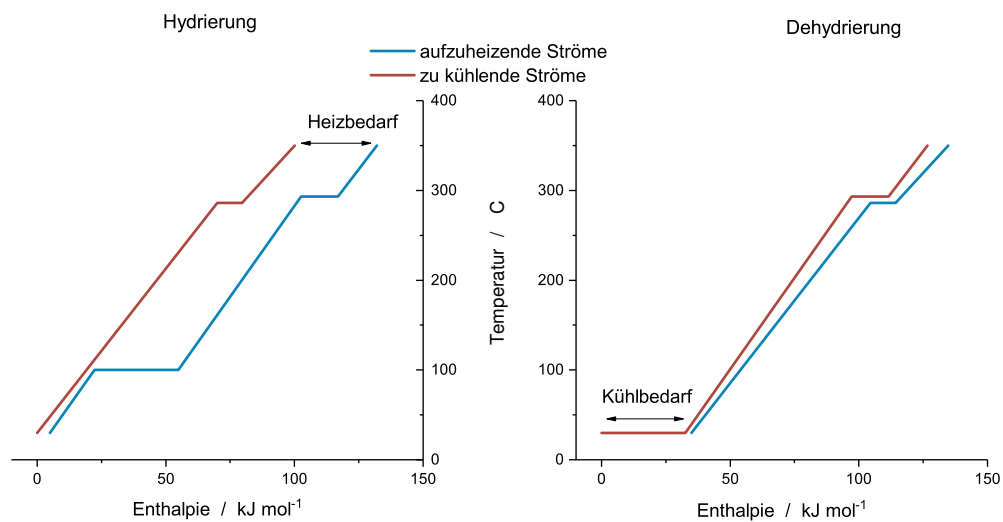


Abbildung 2.8: Pinchanalyse für Hydrierung und Dehydrierung. Betrachtet werden die Energieströme der Produkte, Aufwärmung der Edukte, Wärmebedarf durch die Desorption bzw. Abwärme durch die Absorption des Wasserstoffs im Metallhydridspeicher. Annahme gleicher Reaktionsbedingungen (350 °C und 30 bar) sowie für einen Metallhydrid-Wasserstoffspeicher (30 bar H₂) für Hydrierung und Dehydrierung.

der Wasserstoff den notwendigen Druck für die Zwischenspeicherung hat und die jeweiligen Edukte bei 30 bar verdampft werden. Zudem wurde vollständiger Umsatz in der Berechnung angenommen, was für die Bedingungen der Hydrierung nicht ganz realistisch ist und auch mit einem Membranreaktor für die Dehydrierung nur schwer zu erreichen ist (Vergleiche Abb. 2.6, 2.7). Weiterhin wurde der Metallhydridfeststoffspeicher so gewählt, dass dieser bei 30 °C und 30 bar Wasserstoff adsorbiert und bei 100 °C bei gleichem Druck den Wasserstoff liefert.

2.3.2 LOHC Systeme in der Literatur

Bereits in den 80er Jahren wurde durch den Preisanstieg fossiler Ressourcen Szenarien zur Energieversorgung mit einem LOHC-System untersucht.

Sehr ausführliche Studien wurden vom Paul-Scherrer-Institut zusammen mit der ETH-Zürich durchgeführt. Für die Schweiz wurde eine saisonale Versorgung mit Strom im Winter aus einem LOHC Speicher erwogen. Dieser sollte in den Sommermonaten, aufgrund eines Überschusses in der Schweizer Stromerzeugung, gefüllt werden. Der Betrieb von Fahrzeugen mit einem Wasserstoffmotor, der mittels LOHC versorgt wird, wurde in diesen Szenarien zusätzlich untersucht [59, 88–90]. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass sich etwa eine Effizienz von 40 % von Strom zu Strom erreichen lässt. Damit ist der Preis pro Kilowattstunde mehr als doppelt so hoch, jedoch lassen sich etwa 80 % CO₂ einsparen. Sie betrachten daher H₂-Nutzung in einer SOFC und erzeugen damit ausreichende Temperaturen, um die Dehydrierung mit Wärme zu versorgen.

Auch Cacciola et al. haben sich mit der Effizienz von LOHC-Systemen beschäftigt und kommen auf einen Wirkungsgrad von etwa 32 % von Strom zu Strom und zwischen 77 und 89 % für die Speicherung selbst, je nach Wärmeintegration. Die benötigte Dehydrierwärme wird von ihnen zu etwa 27 % der im Wasserstoff vorhandenen chemischen Energie abgeschätzt [25, 28, 91]. Sie betrachten vor allem die Kosten für den Transport des Trägers in Pipelines. Im Vergleich mit anderen Materialien schneiden die Systeme mit Cyclohexan/Benzol sehr gut ab. Im Vergleich mit einer Stromübertragung müssten Distanzen von über 2300 km überbrückt werden, um einen Benefit durch die Speicherung in Cyclohexan aufgrund der Verluste der Stromleitung zu erreichen.

Neuere Studien z.B. die von Pradhan et al. ermitteln die Kosten, welche für eine Wasserstoffbereitstellung von 10 kg h⁻¹ anfallen [92]. Sie geben keine Strom zu Strom Effizienz an, kommen aber zu dem Schluss, dass etwa 5 kW Wärme benötigt werden, um 20 kW an H₂ bereitstellen zu können. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass sich der Transport über längere Distanzen gegenüber einer Pipeline lohnen kann, gerade sofern keine Si-

cherheitsaspekte zur Verteuerung des Transports führen.

Zuletzt haben sich insbesondere auch Teichmann et al. und Müller et al. mit der Effizienz dieser Speichermethode beschäftigt und dabei verschiedene Anwendungsfälle wie z.B. mobile oder stationäre H₂ Versorgung untersucht. Teichmann et al. berechnen, dass sich mit einer SOFC, aufgrund der besseren Temperaturintegration, höhere Wirkungsgrade erzielen lassen (38 % gegenüber 30 %) [93]. Hier wird N-Ethylcarbazol als LOHC verwendet und eine Umwandlung in Elektrizität betrachtet. Weiterhin werden die Kosten eines solchen Systems abgeschätzt. Sie kommen zu dem Schluss, dass sich die Verbrennung des Wasserstoff zur Bereitstellung der Dehydrierwärme deutlich negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Systems auswirkt. Für den Transport von Wasserstoff berechnen sie Vorteile des LOHC Systems, bei längeren Distanzen und insbesondere beim Schifftransport, gegenüber klassischen Speichern und Transportmethoden. Für die Bereitstellung der Dehydrierwärme im LOHC-System sind nach Müller et al. etwa 86 kJ mol⁻¹ notwendig. Damit ergibt sich etwa eine Strom zu Strom Effizienz von 30 % [32].

2.4 Reaktorkonzepte für die Dehydrierung von LOHCs

Reaktorkonzepte in der Literatur unterscheiden sich maßgeblich danach, ob die Dehydrierreaktion als Gasphasenreaktion oder als gas-flüssig Reaktion abläuft. Die Dehydrierung von Methylcyclohexan wird üblicherweise als Gasphasenreaktion durchgeführt, die Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluol dagegen als gas-flüssig Reaktion. Beide Reaktionen kennzeichnet eine starke Endothermie als auch die Freisetzung größerer Mengen Wasserstoff. Letzteres ist insbesondere für das gas-flüssig System relevant.

Für die Dehydrierung in der Gasphase findet sich in der Literatur der Einsatz von Festbettreaktoren [56, 94]. Für die Reaktion wurden aber auch alternative Reaktorkonzepte vorgeschlagen. Diverse Untersuchungen gab es bereits zu Membranreaktoren, da die Abtrennung des Wasserstoffs, wie bereits beschrieben, hier Vorteile verspricht. Deshalb widmet sich das erste Unterkapitel den Membranreaktoren. Weiterhin wird in den folgenden Unterkapiteln der Aspekt der Effektivität dieser Systeme beleuchtet. Dies erfolgt vornehmlich im Zusammenhang mit den untersuchten Membranen in Kapitel 2.5.2.

Speziellere Systeme für die Dehydrierung stellen die liquid-film bzw. spray-pulse Reaktoren dar. Dabei wird die Veränderung der Benetzung der Katalysatoroberfläche ausgenutzt. Diese können weder eindeutig den reinen Gasphasen noch den gas-flüssig

Reaktoren zugeordnet werden. Im Folgenden wird auch ein weiteres Konzept vorgestellt, bei dem neben Katalysator ein Adsorbens im Reaktor vorliegt, um den Wasserstoff zu binden [95].

Für gas-flüssig Systeme sind die Entwicklungen von Cooper et al. aus einem DOE-Projekt zu nennen, die in einem Patent spezieller Wasserstofffreisetzer für mobile Anwendungen vorschlagen. Im sogenannten Meshreaktor fließen die Flüssig- und Gasphase parallel zueinander [54, 81].

Weiterhin sind die Entwicklungen von Preuster et al. und Peters et al. zu nennen die zum einen ein horizontales Festbett und zum anderen einen mit additiver Fertigung hergestellten Reaktor vorschlagen. Letzterer sollte zunächst für mobile Anwendungen genutzt werden [48, 96]. Diese Reaktoren sind hier unter dem Kapitel Wasserstofffreisetzer zusammengefasst.

2.4.1 Membranreaktoren

2.4.1.1 Palladium-Membranreaktoren für die Dehydrierung von LOHCs

Da Palladium als Möglichkeit zur Wasserstoffabtrennung lange bekannt ist, wurde auch die Kombination mit einer Dehydrierung bereits früh vorgeschlagen. Eine Studie zur Dehydrierung von Cyclohexan wurde bereits in den 60er Jahren durchgeführt [97]. Die Untersuchung wurde mit einer relativ dicken (250 μm) Palladium-Silber-Membran bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt und die Entstehung von Cyclohexen beobachtet. Dabei wurde in diesem Konzept die Palladium-Membran auch als Katalysator verwendet und die Permeatdrücke mittels Vakuumpumpe eingestellt. Das Reaktorkonzept ist daher sehr einfach, dennoch konnte der Einfluss der Membran auf den Dehydriergrad gezeigt werden. Später wurde von Itoh et al. sowie von Ali et al. das Konzept des Membranreaktors mit Palladium-Membran aufgegriffen.

Itoh et al. haben dabei einen Rohr in Rohr Reaktor verwendet [98]. In einer ersten Version wurde noch ein 200 μm dickes Palladiumrohr verwendet, das mit Katalysator gefüllt wurde (vgl. Abb. 2.7). Auf der Permeatseite lag Umgebungsdruck vor und es wurde Spülgas zur Herabsetzung des H_2 -Partialdruckes verwendet. Später wurde der Reaktor umgestaltet und die Membran bestand aus auf einem porosöm mit Palladium beschichteten Aluminiumsupport. Auf der Retentatseite waren Drücke bis 4 bar möglich und die Permeatseite konnte mit Vakuum betrieben werden. Als füllung wurden 51,8 g eines 0,5 wt.% Platin/ Al_2O_3 Katalysators verwendet. Die Reaktionstemperatur lag zwischen 250 und 300 $^\circ\text{C}$. Bei hohen Temperaturen konnten über 90 % Umsatz sowie fast

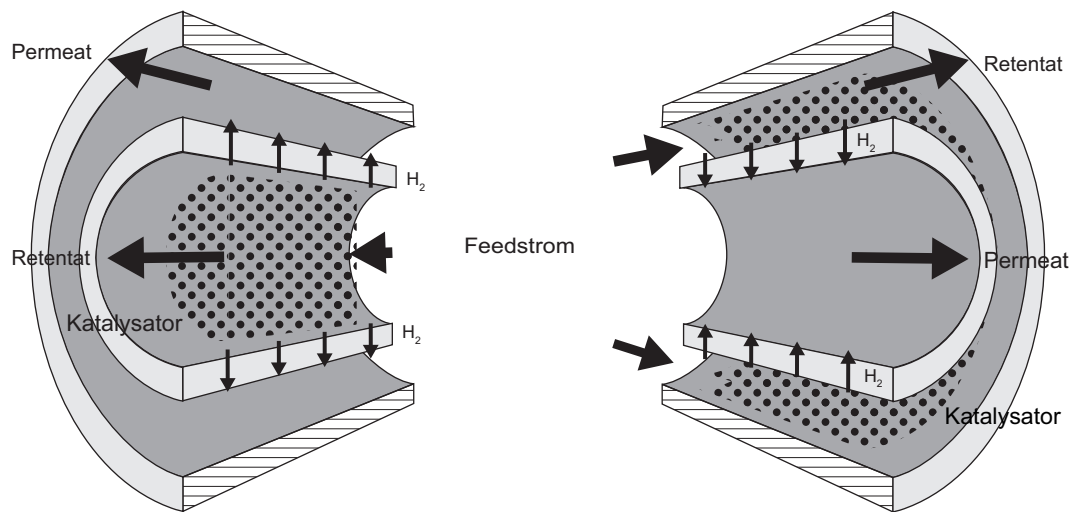


Abbildung 2.9: Rohr in Rohr Membranreaktor-Konzepte. Links mit Katalysator im Innenrohr und Abtrennung nach Außen, rechts die Umkehrung. Die Membran ist jeweils auf dem Innenrohr aufgebracht

90 % Abtrenngrad unter Verwendung von Vakuum und bei hohen W/F-Verhältnissen erreicht werden. Abbildung 2.11) zeigt einen Vergleich verschiedener Konzepte hinsichtlich W/F und Umsatz.

Eine sehr umfassende Studie zu Membranreaktoren zur Dehydrierung von Methylcyclohexane haben Ali et al. durchgeführt [99, 100]. Es wurden verschiedene Reaktorkonzepte erprobt und die Reaktion sehr detailliert untersucht [87, 90]. Ein Rohr in Rohr Membrankonzept und ein 2-stufiges System mit Reaktor und Wasserstoffabscheider wurden verglichen. Bei dem integrierten System wurden hohe Umsätze erzielt und relativ viel Wasserstoff abgetrennt (vgl. Abb. 2.11). Zunächst wurde der Katalysator im Reaktor 10-fach verdünnt. In einer späteren Studie wurde dann unverdünnter Katalysator verwendet, wobei verschiedene Platin-Katalysatoren getestet wurden. Bei beiden Varianten trat eine messbare Temperaturabnahme durch die starke Endothermie der Reaktion auf. Die Abnahme der Temperatur wurde durch unverdünnten Katalysator deutlich verstärkt. Neben den Problemen mit der Wärmeintegration versprochen sich Ali et al. durch die Verwendung eines mehrstufigen Prozesses Vorteile gegenüber dem integrierten System. So ist zum Einen die Verwendung kommerzieller Systeme für Reaktor und Membrantrenner möglich. Zum Anderen werden Vorteile bei der Regeneration des Katalysators gesehen, da dieser Schritt nicht die Membran beschädigen kann [101]. Der Umsatz als Funktion von W/F lag in ihren Messungen für beide Varianten in der gleichen Größenordnung. Auch wurden verschiedene Membrandicken, Katalysator- und

Reaktorarrangements getestet und die Stabilität der Membranen untersucht.

Ein weiterer Reaktor wurde von Gora et al. vorgestellt, der bei niedrigen Temperaturen mit Palladiummembran eingesetzt wurde [102]. Zur Membranherstellung wurden Palladiumnanopartikel auf ein poröses Metallrohr aufgebracht. Als Katalysator kam ebenfalls Platin auf Aluminiumoxid (1 wt%) zum Einsatz. Fast vollständiger Umsatz an Methylcyclohexan wurde bei 280 °C erreicht. Bei 220 °C und 75 % Umsatz wurde etwa ein Drittel des Wasserstoffs abgetrennt.

Hatim et al. haben Hohlfasern aus Kohlenstoff mit Palladium beschichtet, um einen Membranreaktor zu konstruieren. Zusätzlich wurde die Struktur der Kohlefasern auch zur Imprägnierung des Katalysators verwendet [103]. Die Reaktion von Methylcyclohexan wurde bei Temperaturen über 450 °C untersucht. Insbesondere die Stabilität des Methylcyclohexan ist bei diesen Temperaturen fragwürdig. Es wurden jedoch keine Angaben zu Nebenprodukten der Reaktion gemacht.

2.4.1.2 Palladium-Membranreaktoren für andere Reaktionen

Neben der Dehydrierung lassen sich auch weitere Reaktionen mittels Membranen optimieren. Eine vielfach untersuchte Reaktion ist dabei die Methandampfreformierung zur Wasserstoffproduktion. Einen guten Überblick zu den Systemen gibt dabei Galluci et al. [104], der sich auf die Wasserstoffproduktion beschränkt, wobei der Vergleich zu Reaktoren gezogen wird, die keine Palladium-Membran nutzen. Zwei Systeme zur Reformierung von Methan sollen hier kurz erwähnt werden: Das von Dittmar et al. [105] aufgrund des anders gearteten Supports, sowie das am IMVT von Tim Boeltken [106] vorgestellte Mikroreaktorkonzept auf Basis von Palladiumfolien.

Dittmar et al. verwendete ein tubuläres System, bei dem der Aussenraum mit einem Katalysator gefüllt wird und durch das Innenrohr den permeierte Wasserstoff abgezogen wird. Es wurden einseitig verschlossene Rohre verwendet. Dies ist bezüglich der Ausdehnung aufgrund der hohen Temperaturen bei der Dampfreformierung vorteilhaft. Die Membran wurde dabei auf ein ITM Substrat von Plansee aufgebracht. Das ITM wurde teilweise in der vorliegenden Arbeit als Support für die Membran verwendet.

Bei Boeltken et al. handelt es sich um ein planares System, welches sehr ähnlich zu dem hier verwendeten Reaktorkonzept ist (vgl. Abbildung 2.10). Es wurden zwei mikrostrukturierte Folien, in die Kanäle durch Ätzen eingebracht wurden, gegeneinander gelegt. Zwischen die offenen Kanalflächen wurde dabei die Palladium-Membran eingebaut. Als Katalysator für Reformierungsreaktion wurde eine katalytisch aktive Schicht auf die Kanäle aufgebracht. Zusätzlich kann eine weitere Kanalebene zur Beizung integriert

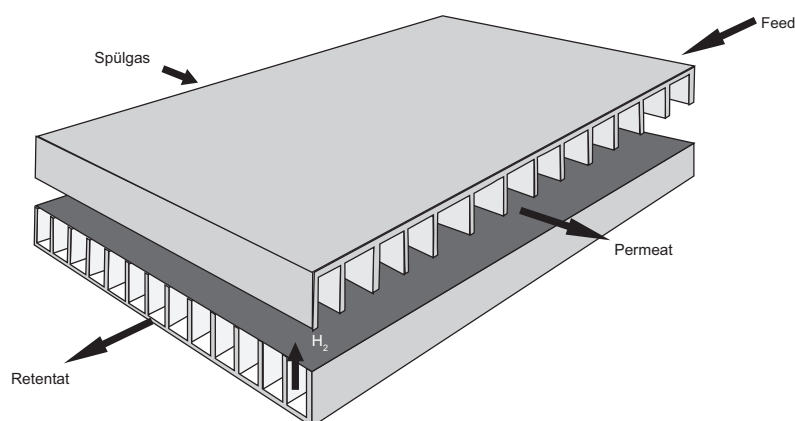


Abbildung 2.10: Planares Membranreaktorconcept mit Kanälen auf Permeat und Retentatseite. Ober- und unterhalb der Membran befinden sich Kanäle, welche auch mit einer Katalysatorschicht versehen werden können. Des weiteren sind verschiedene Strömungsrichtungen möglich. In der Abbildung ist eine Kreuzströmung gezeigt.

werden. Dort könnte Retentat verbrannt werden und so die Wärme für die Reaktion erzeugt werden. Eine Stabilisation der Membran durch geätzte Lochbleche, welche zwischen Kanal und Membran verbaut werden, wurde in der Arbeit von Boeltken erstmalig vorgeschlagen. Dieses Konzept wurde in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen.

2.4.1.3 Dehydrierungsreaktoren mit anderen Membranen

Dieser Abschnitt widmet sich Reaktorkonzepten zur Dehydrierung von LOHCs, die nicht-metallischer Membranen verwenden, welche in der Literatur gefunden wurden. Es gibt eine Vielzahl von nicht-metallischen Stoffen, die sich zur Wasserstoffabtrennung eignen. Da sich protonen-leitfähige Membranen nur bei den hohen Temperaturen eignen, werden für niedrige Temperaturen hauptsächlich mikro-poröse Systeme eingesetzt. Daher beruht die Trennleistung sowie Selektivität der Abtrennung auf der Porenradialverteilung der Membran. Die Diffusion durch die Membran kann oft durch Knudsendiffusion beschrieben werden. Generelle Aspekte werden später im Kapitel 2.5 aufgegriffen. Hirota et al. sowie Itoh et al. stellen solche porösen Schichten durch eine Kohlenstoffschicht her [107, 108]. Dazu wird auf einen Träger eine kohlenstoffreiche Precursor

aufgebracht der anschließend pyrolysiert wird. Während Hirota et al. Aluminiumoxid beschichteten, nutzten Itoh et al. Fasern aus Polyimid als Träger. Beide Reaktoren sind dabei als tubuläres System aufgebaut und der Katalysator ist als Festbett integriert. Hirota et al. schafften es dabei, bei der Reaktion Dehydrierung von Methylcyclohexan, mit Helium als Spülgas auf der Permeatseite, das thermodynamische Gleichgewicht, bereits bei Temperaturen von 200 °C zu überschreiten. Sie verwendeten einen 0,5 wt.% Platin-Katalysator auf Aluminiumoxid. Es wurde keine Organik im Permeat gefunden, was die gute Trennselektivität der aufgetragenen Membranschicht bestätigt. Auch Itoh et al. verwendeten einen 0,5 wt.% Platin-Katalysator auf Aluminiumoxid. Auch sie konnten bei relativ niedrigen Temperaturen das Gleichgewicht überschreiten. Ihr Gesamtumsatz liegt jedoch unter 50 % und sie konnten Organik im Permeat finden. In beiden Studien wurden die Reaktoren ohne Druck betrieben und für die Abtrennung entweder Spülgas verwendet oder der Druck auf der Permeatseite verringert.

Reaktoren mit Kohlenstoffmembranen sind daher zwar für einen Einsatz bei niedrigeren Temperaturen geeignet. Jedoch ist die Langzeitstabilität sowie der Einsatz bei höheren Temperaturen, um einen höheren Umsatz zu erzielen, fragwürdig.

Akamatsu et al. befassten sich mit Silica-Membranen [109–111]. Zur Herstellung wurde auf einen Träger (z.B. Aluminiumoxid) eine Schicht aus SiO₂ mittels CVD-Verfahren aufgebracht. Sie erreichten ebenfalls eine hohe Trennselektivität der Membran und konnten mit einem 2 wt.% Pt auf Aluminiumoxid Katalysator das Gleichgewicht verschieben. Sie zeigten den Einsatz der Membranen bei Temperaturen bis maximal 300 °C, wobei bei 230°C etwa 50 % Umsatz erreicht wurden [112]. Ein Vergleich mit weiteren Membrantypen zeigt, dass Silica-Membranen im Bezug auf die Permeabilität leicht besser abschneiden (siehe Abbildung 2.12).

Ähnliche Silica-Membranen haben Li et al. getestet [113]. Hier wurden die Membranen über ein Sol-Gel Verfahren erzeugt. Es ergaben sich ähnliche Permeabilitäten wie bei Akamatsu et al. . Der Platin-Katalysator wurde über Imprägnierung in die poröse Trägerschicht der Membran integriert. Es konnten gute Selektivitäten bei einem Umsatz um 75 % bei 230 °C erreicht werden [113].

Einen weiteren Typ möglicher Membranen sind Vycor oder Glasmembranen, bei denen der Transport durch die Membran durch Knudsen-Diffusion beschrieben werden kann. Ferreira-Aparicio et al. haben einen Membranreaktor mit einer solchen Membran getestet [114]. Mit sehr starker Verdünnung des Methylcyclohexans ergaben sich bei 180 °C Umsätze von 60 %. Die Selektivität der Membran ist geringer als bei Silica oder Kohlenstoffmembranen. In der Studie wurde deutlich mehr Toluol als Methylcy-

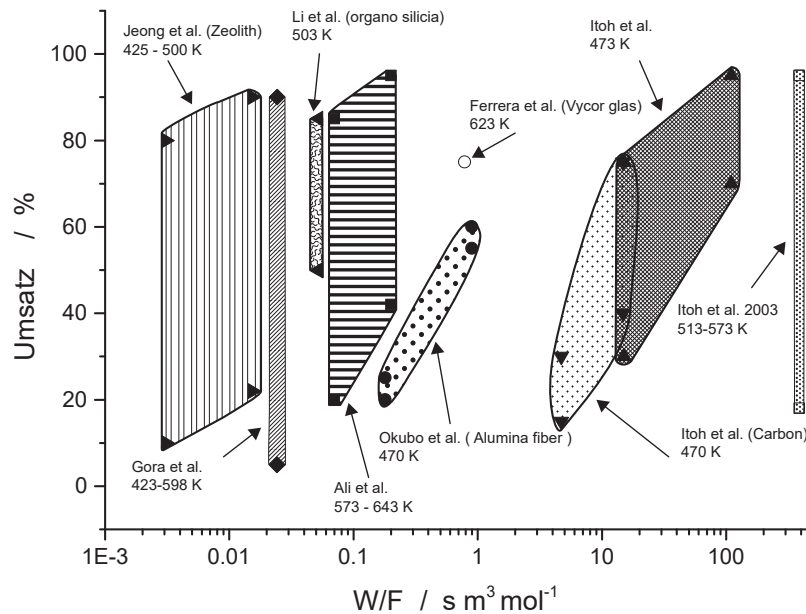


Abbildung 2.11: Vergleich von Umsätzen mit Membranreaktoren für verschiedene Membrantypen als Funktion von W/F ; nach Ali et al. [99]

clohexan abgetrennt, was insgesamt eine leichte Steigerung des Umsatzes aufgrund der Membran ermöglichte.

Das selektive Abtrennen des Aromaten wurde auch von Jeong et al. aufgegriffen [115]. Sie verwenden einen FAU-Zeolithen als Membran, der neben Wasserstoff auch selektiv Benzol von Cyclohexan trennen soll. In einem ersten Aufbau wurden poröse Metallrohre mit sehr fein porösem γ -Aluminium beschichtet, um möglichst selektiv nur den Wasserstoff abzutrennen. Die Trennfaktoren lagen im erwartenden Bereich für den Fall, dass Knudsen-Diffusion der Haupttransportmechanismus ist (etwa Faktor 7 zwischen Wasserstoff und Organik) [116]. Hier konnte etwa 50 % Umsatz bei niedriger Verweilzeit (VWZ) erreicht werden. Für den Aufbau des Reaktors wurde das Katalysatorbett so gepackt, dass der erste Teil des Katalysators vor der Membran sitzt, um einen ersten Umsatz und damit H_2 zu erzeugen. Bei dem weiterentwickelten Reaktor mit Zeolithmembran erreichten sie etwa eine Selektivität um Faktor 10 zwischen Benzol und Cyclohexan. Die Integration des Platin-Katalysators erfolgte im Ringspalt um die Membran, wobei das Katalysatorbett wieder deutlich länger war als die poröse Membranfläche. Mit diesem Reaktor wurden etwa 72 % Umsatz bei 200 °C erreicht. Diese Werte liegen damit oberhalb des normalen Gleichgewichts. Es wurde aber mit deutlicher Verdünnung der Reaktionsgase gearbeitet.

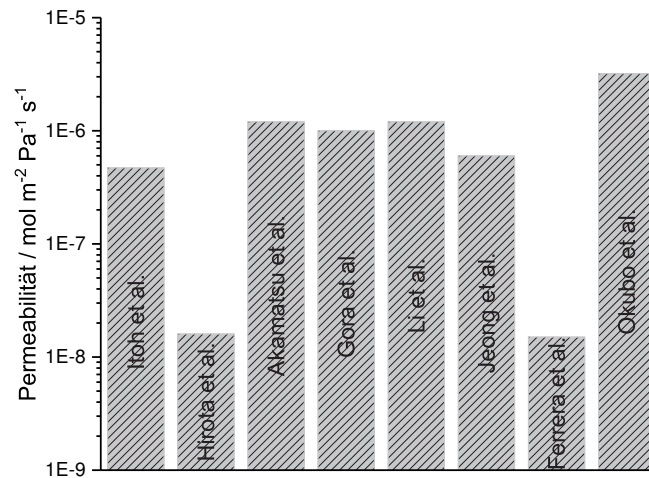


Abbildung 2.12: Literaturzusammenstellung zum Vergleich der Permeabilität verschiedener Membranmaterialien (nach Autoren) bei etwa 300 °C

2.4.2 Liquid-Film Reaktoren

Bei Liquid-Film Reaktoren handelt es sich um Reaktoren bei denen die Reaktanden flüssig zugegeben werden und im Reaktor verdampfen. Diese Entwicklung wurde für Methylcyclohexan und Decalin gezeigt. Dazu wird im einfachsten Fall flüssiges Methylcyclohexan auf den heißen Katalysator getropft und darauf verdampft [60]. Im Reaktor können auch reaktiv-destillative Bedingungen eingestellt werden. Dies geschieht durch Rückkühlung der Kohlenwasserstoffe, um den Wasserstoff bevorzugt aus dem Reaktor entfernen. Die Bildung eines Flüssigkeitsfilms auf dem Katalysator hat mehrere Vorteile. So kann es sein, dass der flüssige Film auf der Katalysatoroberfläche verhindert, dass der Wasserstoff wieder an die Oberfläche gelangt und dadurch die Rückhydrierung unterbunden wird. Weiterhin kann der Katalysator heißer als die Verdampfungstemperatur sein, wodurch viel des Produktes verdampft und dadurch mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Beides führt zu einer deutlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch führen reaktiv-destillative Bedingungen durch das Abtrennen des Wasserstoffs zu einer Verschiebung der lokal vorliegenden thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, ähnlich wie bei einer Membran. Die Autoren betrachten oft einen einfachen Langmuiransatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit, um das Desorptionsphänomen beschreiben zu können.

Zhang et al. betonen die Notwendigkeit eines optimalen Feedstroms der Flüssigkeit, damit sich ein Film bilden kann. Ist der Feedstrom zu niedrig, verdampft die Flüssigkeit zu schnell. Ist sie dagegen zu hoch, steht zu wenig Energie zur Verdampfung zur Verfügung und der hohe Flüssigkeitsphasenanteil führt zu einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Saito et al. diskutieren die Vorteile dieses Reaktortyps wiederum so, dass die Blasenbildung durch die erhöhte Katalysatortemperatur gefördert wird. Diese Blasen lösen sich und führen dabei zur Desorption der Produkte, wodurch viele Adsorptionsplätze frei werden. Die Stoffe in den Blasen können dann auch nicht wieder an die Katalysatoroberfläche. Nach Ablösen der Blase wird die Katalysatoroberfläche direkt wieder mit Flüssigkeit benetzt und dadurch wird Edukt adsorbiert [61].

Auch Biniwale et al. betonen, dass ein Optimum des Feedstroms existiert [117, 118]. Sie vergleichen die Reaktionsgeschwindigkeit mit einer reinen Gas- oder Flüssigphasenreaktion. Laut ihren Aussagen sind im Vergleich zur Flüssigphase höhere Temperaturen und schnellere Desorption des Produktes möglich. Gegenüber der Gasphase hingegen wird eine bessere Adsorption des Eduktes gefördert. Auch sie beschreiben den Effekt der Reaktiv-Destillation durch das Entfernen von Wasserstoff aus dem Gleichgewicht. Sie betonen, dass Wasserstoff durch seine geringe Löslichkeit in der Flüssigkeit nicht wieder an den Katalysator gelangt und die Rückreaktion dadurch verlangsamt wird. Der Einfluss des Katalysatorträgers wird auch diskutiert. Biniwale et al. konnten keine eindeutigen Korrelationen zu den Einflussfaktoren wie Benetzbarkeit und spez. Oberfläche finden. Jedoch scheint die Benetzbarkeit großen Einfluss zu haben, da die Tropfen sich dadurch am besten über die Oberfläche ausbreiten können [119]. Laut ihren Studien gibt es auch einen Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Supports. Es wurde eine Erhöhung des Umsatz durch eine hohe Leitfähigkeit von Al_2O_3 beobachtet [119].

Für höher siedende Komponenten, wie z.B. Decalin, wird nicht von einem optimalen Feedstrom berichtet. Dies liegt möglicherweise an der hohen Verdampfungsenthalpie des Produktes. In der Studie von Biniwale et al. wurde die Oberflächentemperatur des Katalysators mit einer IR-Kamera beobachtet. Es konnten Temperaturschwankungen, die durch das Verdampfen der Flüssigkeit entstehen, beobachtet werden [120].

Yukawa et al. untersuchten das Adsorptionsverhalten von aromatischen Produkten bei Reaktionsbedingungen. Sie konnten das Blockieren von Aktivzentren durch den Aromaten beobachten und auch durch Isotopenmarkierung den Abgang von Wasserstoff von der Oberfläche in den Blasen zeigen [121].

2.4.3 Adsorptionsreaktoren

In Adsorptionsreaktoren wird auf die thermodynamischen Randbedingungen durch die Beimischung von Adsorbens zum Katalysator Einfluss genommen. Alpay et al. schlagen dazu einen Festbettreaktor vor, bei dem das Bett eine Mischung aus einem 1 wt.% Pt auf Aluminiumoxid Katalysator und einem 5A-Zeolithen ist. In ihrer Studie wurde die Reaktion mit Methylcyclohexan durchgeführt und das Toluol dabei bevorzugt vom Zeolithen adsorbiert. Sie zeigen Analysen zur richtigen Anordnung des Reaktors und des Spülkonzeptes. Der beladene Zeolith muss mit einem Druckwechsel nach einiger Zeit regeneriert werden. Es konnte bei geschicktem Arrangement gezeigt werden, dass der Umsatz im Vergleich zu einer reinen Katalysatorfüllung des Reaktors gesteigert werden konnte. Fast reines Toluol konnte vom Zeolithen entfernt werden [95, 122].

2.4.4 Wasserstoffreisetzer

In diesem Abschnitt werden Reaktorkonzepte beschrieben, bei denen der LOHC während der Reaktion flüssig bleibt. Die LOHCs, die diese Kriterien erfüllen, sind bereits vorgestellt worden.

Zunächst wird das Reaktorkonzept von Cooper et al. vorgestellt. Sie haben im Rahmen eines DOE Projektes eine Vielzahl von Entwicklungen hervorgebracht. Als LOHC wurde meist NEC verwendet und es sollte ein kompaktes System insbesondere für mobile Anwendungen entwickelt werden. Das erste Konzept verfolgte eine Netzstruktur, in die der Katalysator eingebettet wurde. Dieses zeigte jedoch nicht die gewünschten Freisetzungsraten [123]. Im folgenden wurde ein mikrostrukturierter Reaktor untersucht und schließlich ein mehrstufiger Mikrostrukturreaktoraufbau patentiert [79]. In diesem Aufbau erfolgt nach einem Durchgang durch einen Reaktor die Abtrennung des produzierten Wasserstoffs und der teilbeladene LOHC wird in der nächsten Reaktorstufe weiter dehydriert.

Um eine ähnliche Strukturierung ihres Reaktors zu erreichen, verwendeten Peters et al. für ein mobiles System einen mittels additiver Fertigung hergestellten Reaktor (Abb. 2.13). Die strukturierten Einbauten wurden mit einer katalytisch aktiven Schicht imprägniert. Für diesen Reaktor konnten insbesondere mit N-ethylcarbazol relativ hohe Freisetzungsraten erzielt werden. Die Beheizung des Reaktors soll dabei durch Verbrennung eines Teils des freigesetzten Wasserstoffes erfolgen [96].

Ein ähnliches Konzept haben bereits Schildhauer und Tschudin et al. im Zusammen-

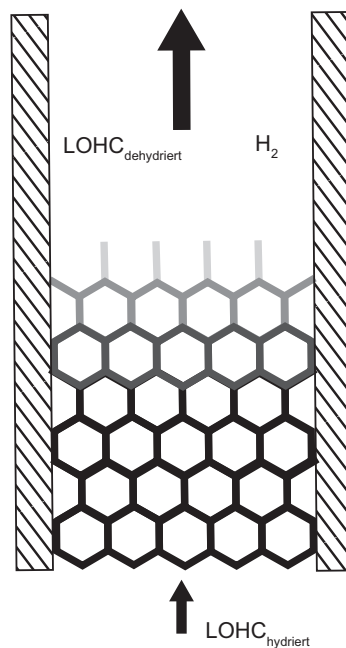


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Wasserstofffreisetzer mit strukturierter Packung. Die Durchströmung erfolgt von unten nach oben; nach Peters et al. [96]

hang mit der Methylcyclohexandehydrierung untersucht, bei dem strukturierte Platten mit katalytischer Beschichtung in ein Rohr eingebracht wurden [67, 68]. Bei diesen Arbeiten wurde die Wärmeübertragung im Bett im Vergleich zu konventionellen Betten erheblich verbessert und auch der Druckverlust gesenkt. Die Autoren finden jedoch keine ausreichend aktiven und stabilen Beschichtungen. Im Vergleich mit einem Festbettreaktor konnten sie nur einen geringeren Umsatz erreichen.

Ein weiteres Konzept ist das von Preuster et al. welches insbesondere für die gas-flüssig Reaktion von Dibenzyltoluol entwickelt wurde und für stationäre Anwendungen geeignet ist [48]. Mehrere horizontal liegende Edelstahlrohre, die mit Katalysator gefüllt sind, werden unten von der Flüssigkeit und im oberen Teil des Querschnitts mit dem entstehenden Wasserstoff durchströmt. Eine Umlenkung mit Abtrennung des Wasserstoffs erhöht die Verweilzeiten und Umsatzgrade. Die Beheizung der Rohre erfolgt durch einen Mantel um alle Rohre, welcher mit Öl durchströmt wird.

Es zeigt sich bei allen Konzepten für gas-flüssig Systeme, dass die Übertragung der Wärme in das System ein sehr wichtiger Faktor ist. Insbesondere bei hohen Freisetzungsraten ist zudem die Flüssigkontaktierung des Katalysators ein entscheidender Faktor.

2.5 Membranen

Die Vorteile eines Membranreaktors und die dazugehörigen Reaktorkonzepte sind bereits im vorherigen Abschnitt vorgestellt worden. Für die Abtrennung von Wasserstoff während der Reaktion sind im Allgemeinen eher inorganische Membranen aufgrund der angewandten hohen Temperaturen geeignet. Dabei haben metallische - vor allem Palladium basierte Membranen- gegenüber keramischen Membranen Selektivitätsvorteile. Keramische Membranen erlauben erst bei höheren Temperaturen eine ausreichend große Transportgeschwindigkeit für Wasserstoff durch die Membran [124]. Für die Beschreibung der Membran werden folgende Größen verwendet werden: Die Permeabilität als Stoffeigenschaft der Membran (Π). Die Permeanz π dient der Betrachtung des Wasserstoffflusses j (Gleichung 2.16) bei gegebener Membrandicke. Die Permselectivität S dient als Idealitätskriterium der Trennung zweier unterschiedlicher Stoffe (hier H_2 und N_2), siehe Gleichung 2.19. Dabei lässt sich die Temperaturabhängigkeit von π mittels eines Arrheniusansatzes mit dem Faktor Q_0 und einer Aktivierungsenergie E_A beschreiben (Gleichung 2.18).

$$j = \pi(p_{retentat}^n - p_{permeat}^n) \quad (2.16)$$

$$\pi = \frac{\Pi}{s} \quad (2.17)$$

$$\pi = Q_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \left[\frac{mol}{sm^2 Pa^n} \right] \quad (2.18)$$

$$Q_0 \left[\frac{mol}{sm^2 Pa^n} \right]$$

$$E_A \left[kJmol^{-1} \right]$$

$$S = \frac{\pi_{H_2}}{\pi_{N_2}} \quad (2.19)$$

Mit der Membrandicke s lässt sich die Permeabilität aus der Permeanz berechnen (Gleichung 2.17). Hierbei ist zu beachten, dass die verwendete Permeanz ohne Beeinflussung durch weitere Stofftransportphänomene bestimmt werden muss. Ansonsten ergibt sich eine systemabhängige Größe. Auf den Stofftransport im Membransystem wird im folgenden Abschnitt gesondert eingegangen.

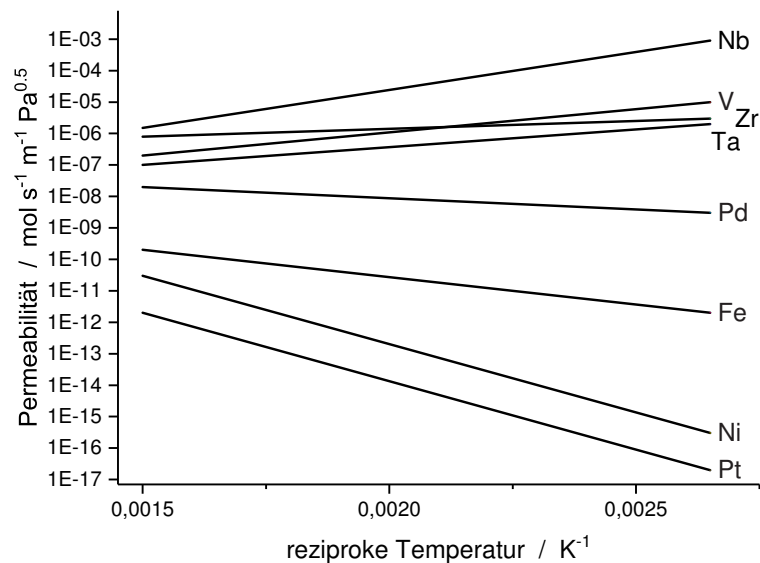


Abbildung 2.14: Permeabilität von Wasserstoff durch das Atomgitter für verschiedene reine Metalle als Funktion der Temperatur; nach Uemiya et al. [125]

2.5.1 Dichte metallische Membranen zur Wasserstoffabtrennung

Als metallische Membranen sind grundsätzlich verschiedene Metalle geeignet, die Wasserstoff in ihr Metallgitter aufnehmen können. Eine Übersicht liefert dabei Uemiya et al. [125] siehe 2.14.

Metallische Membranen nehmen H_2 in ihr Metallgitter auf und erreichen so nach Theorie 100 % Permselectivität. Zur Herstellung von metallischen Membranen bieten sich unterschiedlich Verfahren an. Insbesondere durch elektrochemisches Abscheiden des Metalls aus einer Lösung auf einem Träger lassen sich dichte Schichten erzeugen. Auch die Herstellung dünner Folien durch Walzen oder Sputtern ist möglich.

Palladium zählt zu den am häufigsten untersuchten Systemen und es finden sich eine Vielzahl von Untersuchungen in der Literatur, die die Herstellungsmethoden und die daraus resultierenden Eigenschaften vergleichen [125–128]. Die Optimierungsaufgabe besteht zwischen mechanischer Stabilität (dickere Membran) und schnellem Transport durch das Gitter (dünnere Membran)[125].

Bei reinem Palladium kommt es durch die Lösung atmosen Wasserstoffes im Metallgitter zu einer Phasenumwandlung. Diese kann durch eine ausreichend hohe Betriebstemperatur umgangen werden. Eingelagerter Wasserstoff in der β -Phase bei niedriger Betriebstemperatur führt zu einer Versprödung durch Spannungen und kann bei ei-

nem anliegenden Druckgradienten zum Bruch der Membran führen [129]. Um dieses Problem zu umgehen, kann das Palladium auch legiert werden [130]. Insbesondere mit Silber lässt sich neben der Vermeidung der Phasenumwandlung vor allem die Löslichkeit von Wasserstoff im Gitter und damit auch die Permeabilität der Membran bei niedrigeren Temperaturen verbessern.

Eine Alternative zu Palladium ist Vanadium. Es besitzt eine sehr hohe Löslichkeit und Transportgeschwindigkeit für Wasserstoff, ist aber in Reinform zu spröde, um als Membran verwendet werden zu können. Hier kann durch Legieren mit Nickel eine deutlich verbesserte Stabilität erreicht werden. Weiterhin wird für die Dissoziation von Wasserstoff an der Oberfläche eine katalytisch aktive Schicht benötigt. Dazu kann eine dünne Schicht aus Palladium/ Palladium-Silber dienen, die zum Beispiel mittels PVD (Sputtern) aufgetragen werden kann [131, 132]. Diese sollte möglichst dünn sein um keinen eigenen Transportwiderstand darzustellen. Somit sind Vanadium-Membranen als Mehrschicht Systeme zu betrachten. Diese können aber eine verbesserte Permeabilität im Vergleich zu reinen Palladium-Membranen aufweisen.

2.5.1.1 Mechanismus des H₂-Transports durch Pd-Membranen

Die Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen mit Hilfe von dünnen Palladiumschichten ist ein lange bekannter Prozess und es existieren daher einige Modelle zur Beschreibung des Prozesses [128, 133–135]. Der Transport durch die Membran lässt sich in verschiedene Schritte aufteilen. Der Allgemeine Mechanismus, inklusive An- und Abtransport in der Gasphase, ist in Abbildung 2.15 dargestellt. An der Membran findet zunächst die Adsorption von Wasserstoff an der Oberfläche statt und nach Dissoziation die Aufnahme des atomaren Wasserstoffs in das Metallgitter. Dieser diffundiert durch das Metall, rekombiniert und desorbiert dann auf der anderen Seite der Membran [128].

Um die Geschwindigkeit des Transports zu beschreiben sind die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilschritte interessant. Ward et al. [133] liefern dazu einen guten Gesamtüberblick:

1. Der Wasserstoff muss aus der Gasphase an die Membran durch die laminare Grenzschicht diffundieren. Auf diesen Stofftransport wird, da dies sowohl von der Gaszusammensetzung als auch von der Geometrie abhängig ist, später eingegangen (siehe Abschnitt 2.5.2).
2. **Adsorption und Dissoziation** werden durch die Bombardmentrate, also eine Häufigkeit des Wasserstoffauftreffens, und den Haftungskoeffizienten beschrieben.

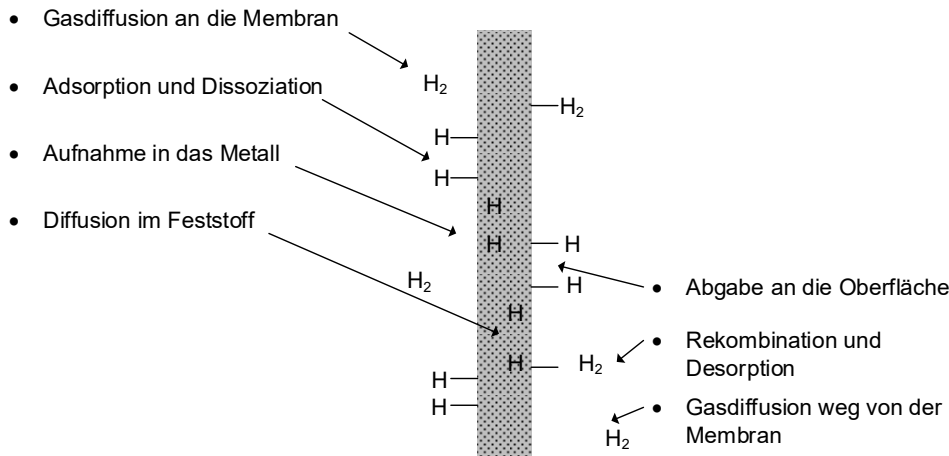


Abbildung 2.15: Beschreibung des Membrantransports aus mehreren Teilschritten nach Yun et al. [128]

Dabei kann der Haftungskoeffizient entweder durch eine Langmuirisotherme oder durch ein Gleichgewichtsansatz beschrieben werden [136]. Die Erzeugungsrate für atomaren Wasserstoff ist:

$$r = 2S(\theta)\Gamma \quad (2.20)$$

Wobei Γ eine Häufigkeit des Wasserstoffauftreffens an der Oberfläche darstellt und $S(\theta)$ die Haftwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des Bedeckungsgrad der Membranoberfläche. Bei diesem Ansatz kann je nach Modell für den Bedeckungsgrad auch die Co-Adsorption anderer Moleküle berücksichtigt werden. Hierzu finden sich in der Literatur einige Studien; dies wird im Verlauf von Kapitel 2.5.1.2 noch einmal aufgegriffen.

3. Oberflächen zu Feststoffübergang.

Dieser Übergang wird durch eine Geschwindigkeitsgleichung beschrieben, die von den fixen Konzentrationen N_b und N_s abhängt sowie eine Geschwindigkeitskonstante ν_d hat. Der Faktor $X_{s,1}$ ist dabei das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Palladiumatomen im Metallgitter. θ ist der Bedeckungsgrad der Membran mit H_2 .

$$r = N_s N_b \nu_d \theta (1 - X_{s,1}) \quad (2.21)$$

4. Der Feststofftransport wird durch den Konzentrationsunterschied des gelösten

Wasserstoffs bestimmt und nach dem Fick'schen Gesetz beschrieben. Dabei ist die Differenz aus dem lokalen Verhältnis der gelösten Wasserstoffatome zu Palladium zwischen den gegenüberliegenden Membranoberflächen entscheidend (X_1 und X_2).

$$r = DN_b \frac{X_1 - X_2}{s} \quad (2.22)$$

D ist der Diffusionkoeffizient des Wasserstoffs in der Membran. Dieser ist ebenfalls temperaturabhängig und die Abhängigkeit kann mit einem Arrheniusansatz beschrieben werden. Die Dicke der Membran s entspricht dem Diffusionsweg.

5. Der Übergang zur Oberfläche erfolgt analog zu den oben beschriebenen Schritten aus Punkt 3. Dabei ist β der Geschwindigkeitsfaktor. Hier werden die freien Oberflächenplätze $(1 - \theta)$ und $X_{s,2}$ in der Membran benötigt.

$$r = N_s N_b \beta_d X_{s,2} (1 - \theta) \quad (2.23)$$

Für die Bestimmung von β ist zu beachten, dass dieser vom Bedeckungsgrad der Desorptionsoberfläche abhängt und nur für geringe Bedeckungsgrade als konstant betrachtet werden kann [133].

6. **Rekombination und Desorption** werden fast analog zur Dissoziation beschrieben, wobei sich jedoch eine andere Abhängigkeit von freien Adsorptionsplätzen an der Oberfläche ergibt.

$$r = 2k_d N_{AA} \quad (2.24)$$

k_d ist ebenfalls temperaturabhängig. Etwas aufwendiger ist die Konzentration N_{AA} zu bestimmen, da für die Rekombination zwei benachbarte Adsorptionsplätze mit Wasserstoffatomen besetzt sein müssen. Ward et al. geben eine Bestimmungsgleichung in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades der benachbarten Adsorptionsplätze an [133].

7. Die Diffusion bzw. der Transport auf der Permeatseite hängt von Betriebsweise der Membran ab. Wird Spülgas verwendet oder der Wasserstoffpartialdruck durch Vakuum herabgesetzt ergeben sich unterschiedliche Stofftransportbedingungen. Caravella et al. untersuchten beispielsweise auch den Transport durch einen porösen Support auf der Permeatseite [134].

In der Regel geht man davon aus, dass die Diffusion im Palladium für die meisten Membrandicken und Betriebsbedingungen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

darstellt. Zu diesem Fall hat Sievert ein vereinfachendes Modell abgeleitet. Das Modell beschreibt die Geschwindigkeit der Diffusion im Feststoff in Abhängigkeit der Partialdruckdifferenz und Temperatur und ist bereits am Anfang des Kapitels dargestellt (vgl. Gleichung 2.16). Der Exponent n ergibt sich unter obiger Annahme zu 0,5.

Insbesondere bei sehr dünnen Membranen ergeben sich in der Literatur Flusswerte, die mit einem Exponenten von 0,5 nicht beschrieben werden können. Bei niedrigen Temperaturen treten Abweichungen zum Modell von Sievert auf [128]. Dies lässt sich durch Anpassung des Exponenten n korrigieren. In der Literatur finden sich für n Werte bis 0,8, um die Abweichungen auszugleichen [125, 128, 137]. Die Abweichungen können unterschiedliche Ursachen haben. Neben dem Einfluss anderer Prozesse im Stofftransport sind Messungenauigkeiten und ein Einfluss durch die Nicht-Idealität der Membran mögliche Ursachen für die Abweichungen.

Äußere Stofftransportlimitierung, also ein deutlicher Konzentrationsgradient in der Gasphase, hervorgerufen durch hohe Flussraten durch die Membran, wird oft durch Experimente mit reinem Wasserstoff umgangen. So können Abweichungen von $n=0,5$ nur noch von der Adsorptions- oder Desorptionsgeschwindigkeit abhängen. Äußere Stofftransportlimitierung oder der Einfluss des Sorptionsprozesses sind für besonders dünne Membranen möglich, da hohe Stoffströme durch die Membran möglich sind. Hier sei auf Ward et al. verwiesen, die insbesondere für die Desorption eine Transportlimitierung unter der Annahme höherer Permeatpartialdrücke zeigen konnten [133]. Eine Limitierung durch Adsorption ist praktisch nur aufgrund von niedrigen Bedeckungsgraden, also der Fremdbelegung durch andere Stoffe zu erwarten. Weiterhin kann ein poröser Träger, der die Membran vor zu starker mechanischer Beanspruchung schützt, Einfluss auf die Transporteigenschaften haben. Das Porensystem des Trägers stellt einen weiteren Transportwiderstand dar. Dies ist auch eher für hohe Wasserstoffflüsse wahrscheinlich [138].

Ein Indikator für Abweichungen, die auf Defekten in der Membran beruhen, kann die Selektivität sein. Kleine Löcher in der Membran, die Dichtung der Membran und Korngrenzen erlauben den Durchtritt von Fremdstoffen durch das Membransystem. Die Selektivität leidet abhängig von der Größe der Poren. Sehr kleine Defekte führen zu einem Gastransport mittels Knudsen-Diffusion, größere Defekte werden viskos durchströmt. Diese verschiedenen Mechanismen führen zu leicht unterschiedlichem Verhalten bei Druck- und Temperaturänderungen und können die Abweichung von Exponenten von 0,5 erklären. Guazzone et al. geben einen Selektivitätsgrenzwert von etwa 400 gegenüber Helium an, um einen Einfluss von Defekten auf den Transport und damit den

Exponenten ausschließen zu können [137]. Die Selektivität nimmt bei höherer Druckdifferenz ab, da der Leckagestrom direkt proportional zur Druckdifferenz ist. So ergeben sich damit Exponenten um $n=1$ für eine Anpassung. Bei einer Temperaturerhöhung tritt eine Verbesserung der Selektivität ein. Der Wasserstofftransport durch die Membran hat im Gegensatz zum Leckagestrom eine stärkere Temperaturabhängigkeit [127].

2.5.1.2 Einfluss der Gaszusammensetzung sowie Co-Adsorption

Bestimmte Stoffe können den Transport durch die Membran verringern; insbesondere für Kohlenmonoxid und schwefelhaltige Stoffe ist dieser Effekt lange bekannt [139]. Gemischkomponenten können auf der Oberfläche der Retentatseite adsorbieren; dadurch kann die Fläche bzw. die Oberflächenplätze, die für die Absorption des Wasserstoffs zur Verfügung steht, reduziert werden. In Folge wird die Permeanz verringert. Die Verringerung hängt dabei sehr von den jeweiligen Komponenten ab. Stickstoff und Helium gelten im Allgemeinen als inert und belegen die Oberfläche der Membran nicht. Anders hingegen Kohlenwasserstoffe; aus diesem Grund beschäftigt sich eine Vielzahl an Publikationen mit diesem Thema [140–145].

Kohlenmonoxid adsorbiert stark auf der Membranoberfläche. Pizzi et al. stellen einen fast 75 %igen Rückgang des Permeatstromes bei 12 vol.% Kohlenmonoxid im Feedgas fest [142]. Peters et al. zeigen, dass selbst bei bereits sehr geringen Konzentrationen an CO eine starke Abnahme der Permeanz auch bei hohen Temperaturen um 400 °C stattfindet. Auch für Kohlendioxid wurde eine leichte Abnahme der Permeanz beobachtet. Methan hingegen zeigt kaum einen Einfluss auf die Permeanz [143]. Auch Jung et al. finden einen vernachlässigbaren Einfluss durch Methan [146].

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe führen zu einer Verminderung der Permeanz; deutlich stärker als bei gesättigten Kohlenwasserstoffen. Peters et al. und Jung et al. stellen fest, dass Propen deutlich stärker adsorbiert als Propan [144, 146].

Auch bei Aromaten kann ein entsprechende Einfluss festgestellt werden. Ethylbenzol bzw. Styrol mit einem Molanteil von etwa 25 % führt zu einer Reduzierung der Permeanz von ca. 30 % [147]. Ali et al. [148] konnten eine Verringerung der Permeanz mit Toluol beobachten. Es reduzierte sich die Permeanz um etwa 15 %; mit Methylcyclohexan im Feed wurde praktisch keine Reduzierung festgestellt.

Um die Verringerung der Permeanz abzubilden, muss die Adsorption im Permeationsmodell berücksichtigt werden. Miguel et al. und auch Catalano et al. betrachten dabei die Co-Adsorption auf der Membranoberfläche [140, 149]. Während Catalano et al. das Modell von Ward et al. verwenden, führen Miguel et al. einen Faktor für die Perme-

anz in das Sievert's Gesetz ein. Dabei wird eine Langmuiradsorptionsisotherme für die Reduktion der verfügbaren Oberfläche angenommen. Gleichung 2.25, mit dem anzupassenden Faktor ω , zeigt dies am Beispiel Kohlenmonoxids. Eine höhere Temperatur vermindert die Adsorption von Kohlenmonoxid an der Oberfläche [149] und der Einfluss wird reduziert.

$$j_{H_2} = \left(1 - \omega \frac{K_{CO} p_{CO}}{1 + K_{CO} p_{CO}}\right) \pi (p_{H_2, Retentat}^n - p_{H_2, Permeat}^n) \quad (2.25)$$

2.5.1.3 Regeneration der Membranen

Die Adsorption von Fremdatomen kann nicht immer durch Spülen mit reinem Wasserstoff oder Inertgas rückgängig gemacht werden. Eine Regeneration mit Luft ist daher häufig notwendig, um die Stoffe durch Oxidation zu entfernen. [144]. Die damit gleichzeitig auftretende Oxidation der Pd-Oberfläche führt jedoch häufig zu einer Veränderung der Membraneigenschaften oder kann die Membran schlimmstenfalls zerstören (Abhängig von den Bedingungen der Oxidation). Pizzi et al. stellen nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff eine vierfach höhere Permeabilität fest [142]. Auch Medjell et al. beobachten dies [150]. Ali et al. beobachteten ferner, dass bei ihrer Membran bei Belastung mit MCH zunächst eine Deaktivierung auftritt [148]. Nach einmaliger Oxidation verschwand dieser Effekt jedoch und die Abtrennung blieb konstant.

2.5.1.4 Langzeiteffekte

Weniger gut zu erfassende Aspekte sind die Veränderungen der Membran während der Versuchsdauer und deren Einfluss auf die Permeabilität der Membran. Der Einfluss kann durch Änderung des umgebenden Gases oder durch Veränderung der Membran, etwa durch Verformung oder Ähnliches, auftreten. Hier ist zwischen reversiblen als auch irreversiblen Prozessen zu unterscheiden. Höllein et al. beobachten z.B., dass nach langer Wasserstoffpermeation das Umschalten auf Stickstoff eine geringere Selektivität der Membran zur Folge hat. Nach einigen Stunden der Spülung mit Stickstoff erhöht sich diese wieder auf den Originalwert [151].

Weiterhin beschreibt Peters et al. die Verformung von dünnen Membranfolien wodurch der Permeatfluss über der Zeit zunimmt und schlussendlich zur Rissbildung in der Membran führen kann [152].

2.5.2 Stofftransport in Membransystemen

Der Einfluss des Transportes von Wasserstoff aus der Gasphase zur Membran (äußerer Stofftransport) kann in vielen Fällen nicht vernachlässigt werden, wenn die Abtrennung des Wasserstoffs zu einer Verarmung auf der Retentatseite führt. Dies beeinflusst die Gesamteffizienz des Membransystems. Zur Beschreibung der Effizienz haben einige Autoren Kennzahlen definiert. In dieser Arbeit wird ausschliesslich der *effectiveness factor* verwendet [153, 154]. Er gibt den Permeatfluss im Verhältnis zu einem idealen (maximalen) Permeatfluss an. Die Formel lautet:

$$\eta = \frac{j_{H_2}}{j_{H_2,ideal}} = \frac{\sqrt{1 + 2\rho\phi + \phi^2} - \phi - \rho}{1 - \rho} \quad (2.26)$$

Die Parameter ϕ und ρ berechnen sich wie folgt aus den H_2 -Partialdrücken im Retentat und Permeat:

$$\phi = \frac{1}{2f\sqrt{p_{H_2,R}}} \quad (2.27)$$

$$\rho = \sqrt{\frac{p_{H_2,P}}{p_{H_2,R}}} \quad (2.28)$$

Wobei der Faktor f das Verhältnis zwischen Stoffübergangskoeffizient (k_g) in der Grenzschicht und der Permeanz der Membran darstellt:

$$f = \frac{k_g}{RT} \frac{1}{\pi} \quad (2.29)$$

Einen anderen Weg zur Beschreibung des äußeren Stofftransports bieten zum Beispiel Caravella et al.. Bei ihnen wird ein Konzentrationspolarisationszahl definiert, die mit steigendem Einfluss des Stofftransports zunimmt [155]; ähnlich gehen auch Catalano et al. und Nekhamkina et al. vor [156, 157]. Hier wird nicht die Effektivität betrachtet sondern vielmehr die Stärke des Einflusses des Stofftransports.

Für diese Gleichungen benötigt man den Stoffübergangskoeffizienten k_g des Systems. Grundsätzlich kann in diesem Fall die Sherwoodzahl (Gleichung 2.30 herangezogen werden, um k_g abzuschätzen. Hara et al. rechnen zwei-dimensional und gehen daher von einer Pecletzahl aus und nicht von einer Sherwoodzahl, welche zur Abschätzung des Transportes verwendet wird [141].

$$Sh = \frac{k_g L_c}{D} \quad (2.30)$$

In der Literatur finden sich viele Ansätze, um die Sherwoodzahl zu berechnen. In Tabelle 2.3 sind einige Ansätze dargestellt. Für ein Arrangement mit Mikrokanälen kann nach Böltken et al. k_g direkt berechnet werden [154]:

$$k_g = \frac{D_{ij}}{h_{Kanal}} \quad (2.31)$$

Tabelle 2.3: Korrelationen zur Berechnung von Sherwoodzahlen zur Abschätzung des Stofftransportes zur Membran

Korrelation	Bereich	Literatur
$Sh^c = g(Re)Sc^a$	Rohr	[155]
$Sh^a = \alpha Re^d Sc^e$	Rohrspalt	[157]
$Sh = 0,662 Sc^{0,33} Re^{0,5}$	Rohrspalt	[145]
$Sh^b = \frac{(R_2 - R_1)^2 (R_2^2 - R_1^2)^2}{12 R_1 R_2 G^{an} R_2}$	Rohrspalt	[156]

^a unterschiedliche Werte für Parameter z.B. mit $\alpha = 1, 13$ und $d = 0, 50$ und $e = 0, 33$

^b und einer Formel zur Berechnung von G^{an}

^c mit $Sc = \nu D^{-1}$ und $g(Re) = 0,026 Re^{0,8}$ im Turbulenten und $g(Re) = 1,62 \left(\frac{d}{l} Re\right)^{1/3}$

2.6 Ziele der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Dehydrierungsreaktion für LOHC und LORC Systeme untersucht. Im Falle der Wärmespeicheranwendung sollte insbesondere das Membranreaktorkonzept weiterentwickelt werden. Dabei geht es um die Integration der Membran in einen reaktionstechnisch optimierten Reaktoraufbau. Weiterhin sollte ein Dehydrierreaktor für eine Wasserstoffspeicheranwendung entwickelt werden. Als LOHC-Modellsystem wurde das Perhydro-Dibenzyltoluol gewählt. Das Reaktorkonzept sollte hinsichtlich seiner Eignung einer optimierten Phasenkontaktierung getestet werden.

Da sich die Arbeit in Bemühungen des Institutes für Mikroverfahrenstechnik einfügt um Mikroreaktoren mit integrierter Membran sowie Systeme zur Dehydrierung zu entwickeln sei der Stand dieser Entwicklung zu Beginn der Arbeit kurz zusammengefasst: Die Entwicklung eines Platin-Katalysators für die Anwendung der Dehydrierung von Methylcyclohexan erfolgte bereits. Weiterhin erfolgte bereits die erste Erprobung des Membranreaktorkonzepts zur Dehydrierung von Methylcyclohexan. Aus den ersten Ergebnissen wurde ein Optimierungsbedarf abgeleitet. Ausgehend von diesem Stand sollte in der vorliegenden Arbeit die reaktionstechnische Optimierung des Systems Membranmikrostrukturierter Reaktor mit Katalysator erfolgen. Es sollten dabei Drücke größer als 10 bar ermöglicht sein und das Verhältnis Membranfläche zu Katalysatormasse verbessert werden. Die Stabilität der Membranen war dabei ein Thema. Ausgehend von einer bestehenden MATLAB-Simulation sollte der Membranreaktor abgebildet werden. Dabei sollte auch das verwendete Kinetikmodell geprüft und verbessert werden.

Für die Wasserstoffspeicheranwendung wurde ein neuer Reaktortyp vorgeschlagen und gefertigt, der für die gas-flüssig Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluol erprobt wurde. Der Verbesserungsbedarf des sogenannten Radialflussreaktorkonzeptes wurde erarbeitet. Neben der Katalysatorerprobung ist vor allem die Phasenkontaktierung Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen.

3 Kinetik und Desaktivierung in LOHC-Stoffsystemen

Im Folgenden Kapitel werden die Experimente zur Dehydrierung von Methylcyclohexan aber auch für die Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluol vorgestellt. Dazu wird zunächst die verwendete Anlage erklärt. Für Methylcyclohexan wurde in einem Mikrofestbett die Reaktionskinetik eines selbst hergestellten Katalysators genauer untersucht. Im Falle des Perhydro-Dibenzyltoluols wurden die ersten Versuche in einem neuen Reaktorkonzept durchgeführt. Dabei wurden einige Katalysatoren getestet und die Ergebnisse mit der Literatur verglichen.

3.1 Anlagenkonzept

Die Versuchsanlage wurde so gestaltet, dass für den verwendeten Reaktor jeweils die Dosierung der unterschiedlichen Stoffen möglich war. Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau der Anlage 1.

Für die Gasdosierung wurden Massendurchflussregler (MFC, Brooks 5850 Serie) mit einem Fördervolumenstrom von $50\text{-}2000\text{ ml min}^{-1}$ verwendet. Die Dosierung des flüssigen Methylcyclohexans erfolgte mit einem Liquid Flow Controller (Flowmega Brooks $0\text{-}66\text{ g h}^{-1}$). Für das Perhydro-Dibenzyltoluol wurde eine Mikrozahnringpumpe (HNP mzm-2905) eingesetzt, da es für die Dosierung mit einem LFC eine zu hohe Viskosität aufweist. Es waren mehrere MFCs notwendig, um die gewünschten Bedingungen einzustellen.

Um einen konstanten Strom an Methylcyclohexan zu ermöglichen, wurde der Flüssigkeitsstrom in einer mikrostrukturierten Düse zerstäubt und verdampft; dazu ist ein kleiner Stickstoffstrom notwendig. Um die Volumenverhältnisse als auch Menge flexibel einstellen zu können, konnte zusätzlich weiterer Stickstoff in den Düsenraum dosiert werden. Mit diesem MFC war es zusätzlich möglich das Produktgas am Reaktorausgang zu verdünnen und damit eine bessere Regelung der Druckhalteventile zu erreichen.

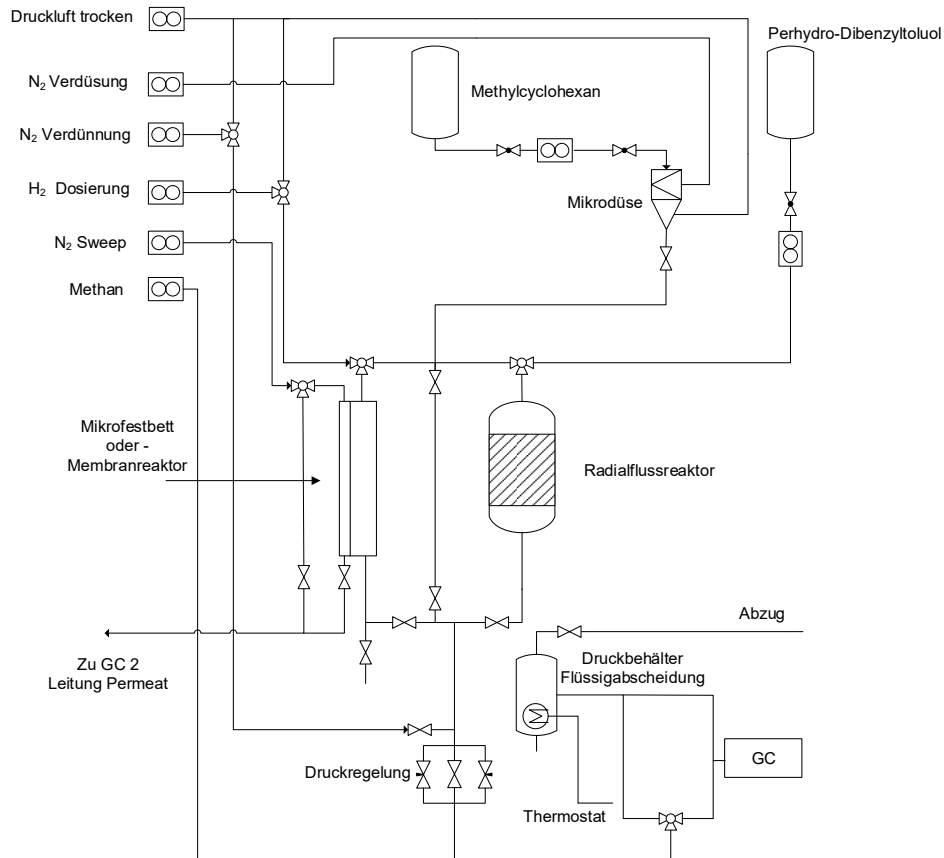


Abbildung 3.1: Anlagenfließbild (Anlage 1) für Reaktionsversuche mit Mikrofestbett-Modulen und Rondenreaktor. Es besteht die Möglichkeit zur Dosierung beider Edukte. Es kann zwischen den zwei verschiedenen Reaktoren geschaltet werden; ein paralleler Betrieb ist nicht möglich.

Weiterhin konnte Wasserstoff sowie getrocknete Druckluft zur Regeneration des Katalysators dosiert werden. Der Wasserstoff wurde im Falle der Membranexperimente auch zur Spülung der Retentatseite zwischen den Versuchen genutzt. H_2 konnte mittels zusätzlicher Ventile auch direkt in den Reaktor dosiert werden. Außerdem gibt es einen Bypass für alle Reaktoren. Dieser diente vor allem zur Kontrolle der Methylcyclohexanverdampfung, da hier eine gewisse Einlaufzeit notwendig war. Dabei wurden die geförderten Edukte am Reaktor vorbeigeführt bis sich ein konstanter Methylcyclohexanstrom in den Kontrollmessungen des Gaschromatographen (GC) einstellte.

Die Regelung des Drucks erfolgte durch zwei verschieden groß dimensionierte pneumatische Nadelventile (Flowserve) für unterschiedliche Druckniveaus beziehungsweise Volumenströme. Alternativ konnten diese auch durch einen weiteren Bypass umgangen werden, wenn die Versuche bei Atmosphärendruck durchgeführt werden sollten. Dadurch war ein Betrieb der Anlage zwischen 1 und 30 bar möglich. Die Rohrleitungen sowie die Reaktoren wurden elektrisch beheizt. Dazu wurden die Begleitheizungen um die Rohre zusätzlich mit Glaswolle isoliert. Für die Beheizung der Reaktoren wurden Heizpatronen in die dafür vorgesehenen Bohrungen integriert. Die Temperaturkontrolle erfolgte durch Thermoelementen in der Nähe der Heizungen.

Für die unterschiedlichen Drücke wurden die Temperaturen der Begleitheizung der Düse jeweils den Dampfdrücken der Komponenten angepasst, um eine Kondensation zu verhindern.

Der Produktstrom konnte je nach Bedarf in einem Tank direkt kondensiert werden oder so geführt werden, dass dampfförmige Komponenten die Probenschleife des GCs erreichten. Dabei wurde ein Teil des Produktgases mithilfe einer Pumpe, welche Gas durch die Probenschleife des GC saugte, und eines Feinventils zur Justierung der Menge (Drosselung der Pumpenwirkung) verwendet. Die Einstellung des Ventils erfolgte einmalig vor der Kalibrierung, um eine möglichst gleichmäßige Probenmenge bzw. Druck in der Probeschleife zu gewährleisten. Weiterhin konnten aus dem Kondensator Flüssigkeitsproben entnommen werden. Dies geschah vor allem bei der Verwendung von Perhydro-Dibenzyltoluol, da die Säule des GCs nicht für die hochsiedende Komponente geeignet war. Daher wurden flüssige Proben während der Versuche gesammelt und der Wasserstofffluss nach dem Kondensatbehälter gemessen.

Bei der Verwendung der Membranreaktoren konnte zusätzlich das Permeatgas mit einem weiteren GC (Nomenklatur GC2) analysiert werden. Dazu konnte Stickstoff als Referenzgas zur Berechnung des H_2 -Flusses zugemischt werden.

Das Methylcyclohexan wurde von Merck bezogen (PuraNorm >99%) und im Vorlage-

Katalysator	Edelmetall	Beladung	Träger	Oberfläche	Dispersion
-	-	wt. %	-	m ² g ⁻¹	%
Katalysator 1	Platin	1	Al ₂ O ₃	30	50
Katalysator 2*	Platin	0,5	Al ₂ O ₃	300	82
Katalysator 3	Platin	5	SiO ₂	180	n.g.
Katalysator 4	Platin	1	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	250	30
Katalysator 5**	Rhodium	0,5	Al ₂ O ₃	140	15
Katalysator 6*	Ruthenium	0,5	Al ₂ O ₃	n.g.	n.g.

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Katalysatoren mit Angabe der bestimmten Oberfläche (BE) und der Edelmetalldispersion. Die mit * markierten Katalysatoren wurden von Hydrogenius bereitgestellt, der mit ** markierte Katalysator von der University of Cape Town (Südafrika).

behälter unter einer Stickstoffatmosphäre auf den notwendigen Vordruck komprimiert. Für das Perhydro-Dibenzyltoluol wurde kein Vordruck verwendet jedoch der Tank oberhalb der Pumpe befestigt. Die beladene Substanz wurde von Hydrogenius bezogen. Der Hydriergrad lag nach Angaben des Herstellers bei über 99 % Prozent.

3.1.1 Katalysatoren

Die Nomenklatur der für die Versuche verwendeten Katalysatoren sowie die Ergebnisse aus den Charakterisierungsmessungen finden sich in Tabelle 3.1; teils stammen die Werte aus der Dissertation von Heike Kreuder [14]. Die Herstellungsmethode für alle Katalysatoren, die präpariert wurden, ist im Anhang 8.5 angegeben. Alle Katalysatoren wurden nach der Herstellung fraktioniert, um eine gleichmäßigere Partikelgrößenverteilung zu erreichen. Es wurden die 100-200 µm Fraktion sowie die 200-300 µm Fraktion der Katalysatoren verwendet. Die größere Fraktion wurde zum Vergleich mit den Versuchen von Kreuder gewählt. Falls sich keine größeren Mengen der jeweiligen Fraktionen direkt aus der Herstellung gewinnen ließen, wurde das Pulver zunächst pelletiert und anschließend vorsichtig zerkleinert, um einen ausreichenden Massenanteil der gewünschten Fraktion zu erhalten.

Da es sich bei Katalysator 2 um einen kommerziellen Katalysator mit größeren Katalysatorpellets handelte, musste dieser vor der Verwendung gemahlen werden. Da es sich um ein Schalenkatalysator handelt ist nur der äußere Bereich der Katalysatorpellets mit Platin beschichtet. Beim Mahlen des Katalysators wird daher unbeschichtetes, mit beschichtetem Material vermischt. Es fiel auf, dass sich die imprägnierte obere Schicht schneller und leichter zermahlen ließ als das Innere der Pellets. Dadurch ist es wahr-

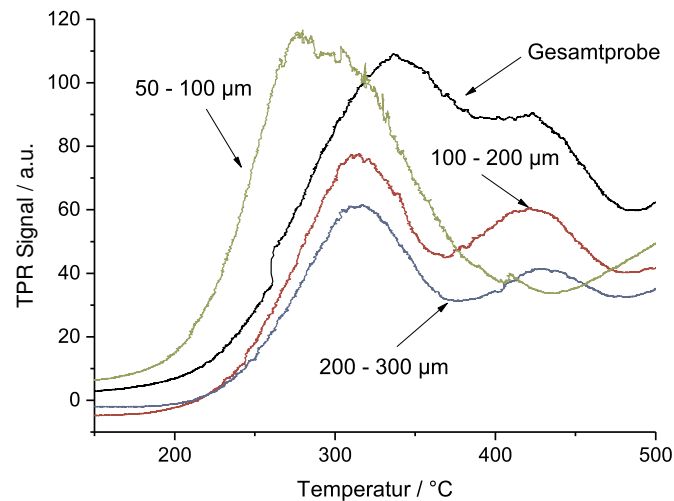


Abbildung 3.2: TPR-Messung von verschiedenen Fraktionen des Katalysators 2 zur Bestimmung des Platingehalts.

scheinlich, dass sich der Platinanteil in der feineren gewonnenen Fraktion erhöht hat. Um dies zu überprüfen, wurde mit den unterschiedlichen Fraktionen eine Temperatur-Programmierte-Reduktion (TPR) durchgeführt und der Platinanteil durch Integration der Flächen unter den Kurven ermittelt. Die Messkurven sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

Aus der Auswertung ergibt sich, dass sich in der größten Fraktion (200-300 µm) ein geringere Platinmenge von ca. 0,25 wt.% befindet, in der feinsten Fraktion jedoch 0,65 wt.%. Um die Genauigkeit der Auswertung zu verbessern und nicht von dem absolut gemessenen Wasserstoffverbrauch beeinflusst zu sein (es ergeben sich aufgrund des Drifts der Baseline größere Abweichungen) wurde der H_2 Verbrauchswert der Gesamtprobe mit 0,5 wt.% festgelegt. Interessanterweise ergibt sich für die 100-200 µm Fraktion ein minimal kleinerer Anteil an Platin als für die 200-300 µm Fraktion.

Katalysator 1 wurde bereits von Heike Kreuder verwendet und charakterisiert. Dieser war unter den von ihr präparierten Katalysatoren der aktivste und auch stabilste Katalysator.

3.2 Analytik

Zur Analytik der Proben wurden zwei Analysensysteme verwendet. Zwei Gaschromatographen für die Online-Analyse der gasförmigen Proben von Retentat und Permeat. Für die Analyse der Proben, die dem Kondensator entnommen wurden, wurde eine

Hochleistungsflüssigphasenchromatographie (HPLC) eingesetzt.

3.2.1 Gaschromatographie

Als online GC für die Messungen stand ein Agilent 7890A Gaschromatograph (GC1) zur Verfügung, der mit einer Agilent Kapillar-Säule-DB-624 ($l=30$ m, $d=0.45$ mm, $s=2.55$ μm) und einem Molsieb-Plot5A ($l=15$ m, $d=0.53$ mm, $s=50$ μm) ausgerüstet war. Die verwendete Methode ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Dabei wurden die Permanentgase auf dem Molsieb mittels Ventilschaltung aufgefangen und geparkt. Die organischen Komponenten wurden in dieser Zeit auf der Kapillarsäule getrennt und analysiert. Um die Auftrennung der Organik zu verbessern wurde eine Temperaturrempe verwendet. Wie im Anlagenfließbild ersichtlich wurde Methan als interner Standard zur Referenzierung der Messungen verwendet, da es sowohl im TCD als auch im FID ein Signal liefert. Zur Kalibrierung der organischen Komponenten wurden mittels einer Sättigereinheit Gemische von Stickstoff und Methylcyclohexan sowie Toluol bei verschiedenen Temperaturen d.h. verschiedenen Dampfdrücken erzeugt. Weiterhin wurde der GC mit Hilfe der MFCs hinsichtlich der Permanentgase kalibriert.

Für die Analyse des Permeatgases stand zudem ein online GC (GC2) von Agilent (Modell 6890) zur Verfügung mit den Säulen: HP-1 ($l=30$ m, $d=0.32$ mm, $s=0.25$ μm) und Molsieb Plot5A ($l=15$ m, $d=0.53$ mm, $s=50$ mm). Da hier lediglich Wasserstoff und Stickstoff gemessen werden sollten, wurde auf die Verschaltung der Säulen verzichtet werden. Die Auftrennung der Gasmischung erfolgte daher durch das Molsieb. Die Temperatur und der Fluss in der Säule wurden konstant gehalten. So konnte gewährleistet werden, dass beide GC die selbe Analysendauer benötigten, um eine möglichst gute Zuordnung der Werte zu gewährleisten. Bei GC2 kamen lediglich die Werte aus dem TCD-Detektor zur Auswertung.

3.2.2 Flüssigchromatographie

Für die HPLC Analyse musste eine neue Methode entwickelt werden bzw. aus Literaturangaben übertragen werden. Aslam et al. haben eine Methode zur Auftrennung des Gemisches aus hydriertem und dehydriertem DBT entwickelt [158]. Zur Probenvorbereitung müssen die Kondensatorproben in einem Aceton-Wassergemisch gelöst werden. Aslam et al. haben das zeitlich getrennte Eluat mittels GC quantitativ bestimmt [158]. Das in dieser Arbeit verwendete HPLC-System besteht aus einer Pumpe (Perkin Elmer, Series 200 LC Pump Quaternary Version), einem Autosampler (Perkin Elmer, Series

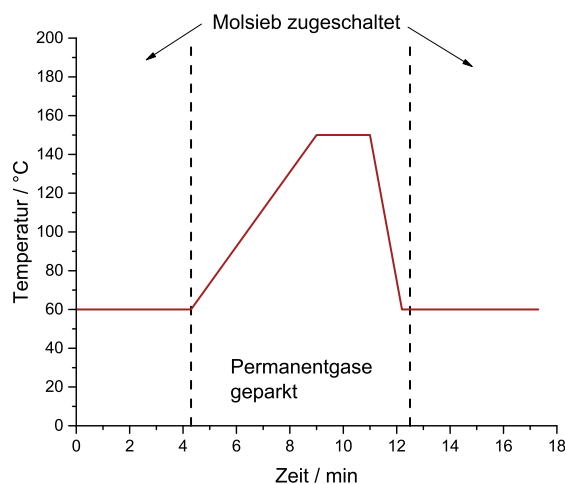


Abbildung 3.3: Analysemethode für online Auswertung der Versuche mit Methylcyclohexan für den Agilent 7890A GC. Temperaturprogramm und Dauer der Methode bei konstantem Fluss ist 17,4 min.

200 Autosampler), einem Säulenofen (Perkin Elmer, Oven S200 Peltier REV. C) sowie einem Diodenarray-Detektor (DAD, Perkin Elmer, Series 200 Diode Array Detector) und einem Brechungsindexdetektor (RID, Perkin Elmer, Series 200a Refractive Index Detector).

Für die Analyse wurden beide Detektoren auf Eignung geprüft. Da für die einzelnen Stoffe keine geeigneten bzw. charakteristisch eindeutige Peaks im Messbereich des UV-Vis gefunden wurden, schied der DAD-Detektor aus. Für die Verwendung des RID wurde die Verdünnung zu 5 mg ml^{-1} optimiert.

Bei dieser Verdünnung wurden mit dem Autosampler $80 \mu\text{L}$ injiziert. Die Auftrennung erfolgt bei einer Säulentemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$, die Analyse im RID bei $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Als Laufmittel wurde eine 4 % Wasser in Acetonlösung mit einer Flussrate von $0,17 \text{ ml min}^{-1}$ verwendet, welche auch schon für die Lösung der Proben verwendet wurde. Als stationäre Phase wurde Phenyl-hexyl-Silica benutzt (Säule Phenomenex Luna, $l=250 \text{ mm}$ i.D.= 4.6 mm). Die Hexyl-Gruppe stellt den stark hydrophoben Teil der stationären Phase dar. Durch sie entstehen Van-der-Waals- Wechselwirkungen mit den Molekülen der Probe. Je höher der Hydrierungsgrad der DBT-Komponente ist, desto hydrophober ist sie und die Wechselwirkung ist stärker. Damit ergeben sich für die hydrierten Komponenten die höchsten Retentionszeiten.

Da es aufgrund der nah beieinander liegenden Siedepunkte der verschiedenen hydrierten DBT-Komponenten schwierig ist, die Intermediäre H6-DBT und H12-DBT als Rein-

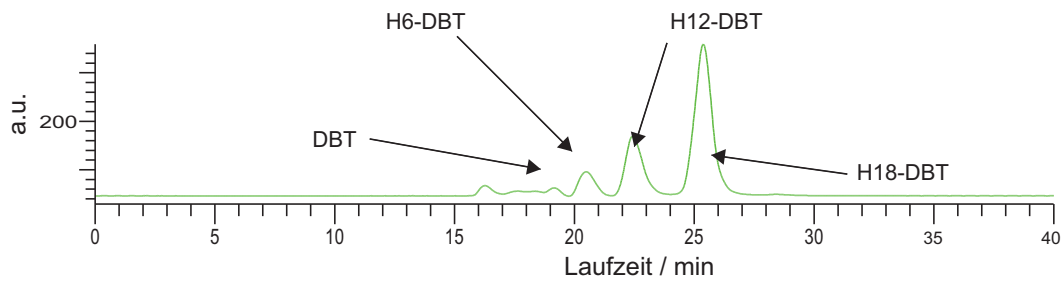


Abbildung 3.4: Chromatogramme mit HPLC-Methode: Messsignal des Brechungsindexdetektors für 30 °C; Flussrate 0,17 ml min⁻¹. Die Zuordnung der eluierten Peaks erfolgte aufgrund der Wechselwirkung mit der Säule.

stoffe zu isolieren, konnte nur DBT und H18-DBT kalibriert werden. Die Zuordnung der übrigen Komponenten erfolgte mittels einer Reaktionsprobe, bei der die Peaks entsprechend den Laufzeiten wurden. Die in den Proben enthaltenen Mengen der beiden Intermediäre wurden entsprechend der Kalibrierung von DBT und H18-DBT abgeschätzt. Dabei wurde angenommen, dass der Brechungsindex mit sinkendem Hydrierungsgrad der DBT-Komponente linear zunimmt. Diese Annahme beruht darauf, dass die Dichte der Komponenten ebenfalls mit sinkendem Hydrierungsgrad zunimmt.

3.3 Versuche im Mikro-Festbett Reaktor mit Methylcyclohexan

Die Versuche mit Methylcyclohexan wurden in einem Mikrofestbettreaktor durchgeführt, der analog zum Membranmodul, jedoch ohne eine Permeatstruktur zu besitzen, am Institut gefertigt wurde. Diese Versuche sollten die in einem CSTR durchgeführten Experimente von Heike Kreuder [14] hinsichtlich der Kinetikvalidierung ergänzen. Dabei wurden mit zwei baugleichen Modulen die Reaktionsbedingungen variiert. Es konnte der Druck, die Temperatur und die Verweilzeit verändert werden. Für die Angabe der Verweilzeit wird die sogenannte modifizierte Verweilzeit benutzt. Dabei wird der Volumenstrom von Methylcyclohexan bei Standardbedingungen angegeben. Da die Katalysatormasse zwischen den Versuchen variierte wurden die Volumenströme an MCH an die jeweilige Verweilzeit angepasst.

$$t_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{kat}}}{\dot{V}_{(STP),MCH}} \quad (3.1)$$

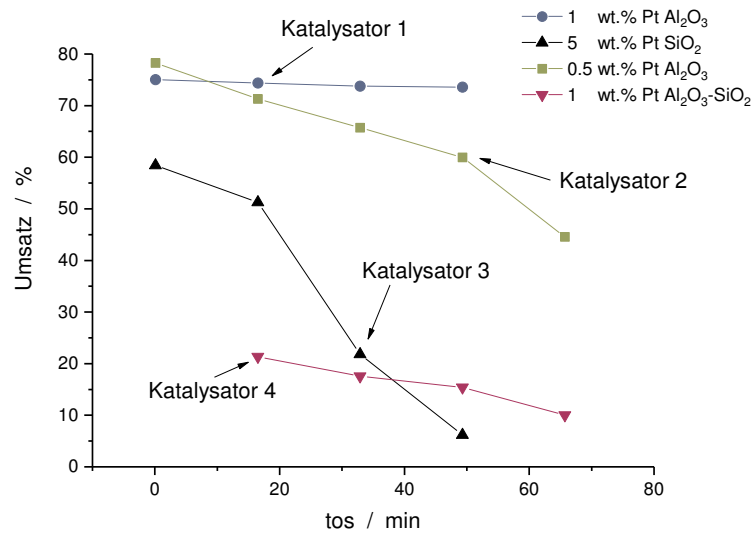


Abbildung 3.5: Vergleich der Katalysatoren 1-4 im Rondenreaktor bei 350 °C, 1 bar und $t_{\text{mod}} = 250 \text{ kg s m}^{-3}$ als Funktion von TOC. Dehydrierung von Methylcyclohexan.

3.3.1 Vorstudie zur Katalysatoraktivität und Stabilität

In einem ersten Schritt wurden zunächst, mit Hilfe des Rondenreaktors (siehe Kapitel 6), einige der Katalysatoren getestet. Dies diente einerseits der Orientierung gegenüber kommerziellen Katalysatoren als auch der Reproduzierbarkeit bereits bekannter Variationen an Katalysatoren. Die Wahl des Rondenreaktors zum Screening war der leichten Auswechselbarkeit des Katalysators geschuldet. Als Betriebspunkt wurde 350 °C, 1 bar und t_{mod} von 250 kg s m^{-3} gewählt. Dabei wurde getestet, ob eine eventuelle Verbesserung, im Vergleich zu Katalysator 1, möglich ist.

Dabei ergibt sich zwar für Katalysator 2 trotz geringerer Beladung ein zunächst höherer Umsatz, aber wie auch für die anderen Katalysatoren eine schlechtere Stabilität während der Versuchsdauer (Vergleich Abbildung 3.5). Zusammen mit der meist schlechteren Aktivität, blieb daher die Auswahl des Katalysators 1 als bestes zur Verfügung stehendes System erhalten. Die Kinetik der Reaktion sollte daher für dieses System weiter untersucht werden und die Reaktormodule jeweils mit Kat 1 gefüllt werden.

3.3.1.1 Anpassung der Versuchsbedingungen und Dauer

Zunächst wurden die Versuchsbedingungen und die Haltedauer jedes Versuchspunkten so optimiert, dass die gewonnenen Daten verlässlich für die Ermittlung der Kinetik sind. Eine vollständige Auflistung der Versuche in den Mikrofestbett-Modulen findet sich in Anhang 8.3. Zunächst wurde eine maximale Versuchszeit bestimmt, nach der der Katalysator reaktiviert werden musste. Dazu wurde nach einer gewissen Versuchszeit (TOS) und Variation der Parameter der Umsatz verglichen. Als Referenzpunkt diente: 1 bar, 350 °C, 250 kg s m⁻³. Die Ergebnisse in Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 rechts unten sind Beispiele für die Zeitfolge der Versuche. In 3.6 wurde eine Temperaturvariation bei konstanter Verweilzeit und 1 bar Druck durchgeführt. Mit steigender Temperatur steigt nach Arrhenius-Abhängigkeit der Umsatz. Die maximale Versuchsdauer jeder Messreihe wurde so gewählt, dass eine geringe Desaktivierung eintrat. So konnten nur sieben Parameteränderungen pro Messreihe erfolgen bevor eine Regeneration durchzuführen war.

Weitergehend wurde durch eine Temperaturvariation eine Maximaltemperatur bestimmt bei der die Desaktivierung deutlich zunimmt. Es zeigte sich, dass ab 380 °C bereits nach wenigen Minuten der Katalysator stark desaktiviert hat. Bei 400 °C konnte nach einigen Minuten kein Umsatz mehr festgestellt werden. Daher wurde für alle weiteren Versuche der Temperaturbereich zwischen 320 °C und 360 °C in 10 °C Schritten als Standard verwendet. Zusätzlich wurde jeweils der Referenzpunkt bei 350 °C erneut angefahren, um die Gesamtdesaktivierung zur erfassen. Dabei wurde bei dem jeweiligen Druckniveau gemessen, da eine Änderung des Drucks eine Änderung des Desaktivierung erzeugt. Das bedeutet, dass während einer Versuchsreihe eine Temperaturvariation durchgeführt wurde und der Druck sowie die Verweilzeit jeweils von Messreihe zu Messreihe angepasst wurden. Zwischen jeder dieser Messreihen erfolgte eine Regeneration des Katalysators mit anschließender Reduktion (je 1h bei 400 °C, Oxidation mit Luft, Reduktion mit 50 % H₂ in N₂).

3.3.1.2 Ergebnisse der Parametervariation mit Katalysator 1

Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, fällt mit zunehmendem Druck der Umsatz was auch das Reaktionsgleichgewicht widerspiegelt. Dabei sind die Versuchspunkte ab 15 bar jedoch noch deutlich kinetisch limitiert. Für Drücke unter 15 bar wurde eine Verkürzung der Verweilzeit vorgenommen, um einen ausreichenden Abstand vom thermodynamischen Gleichgewicht sicher zu stellen. Die Versuche konnte prinzipiell bis 30 bar durch-

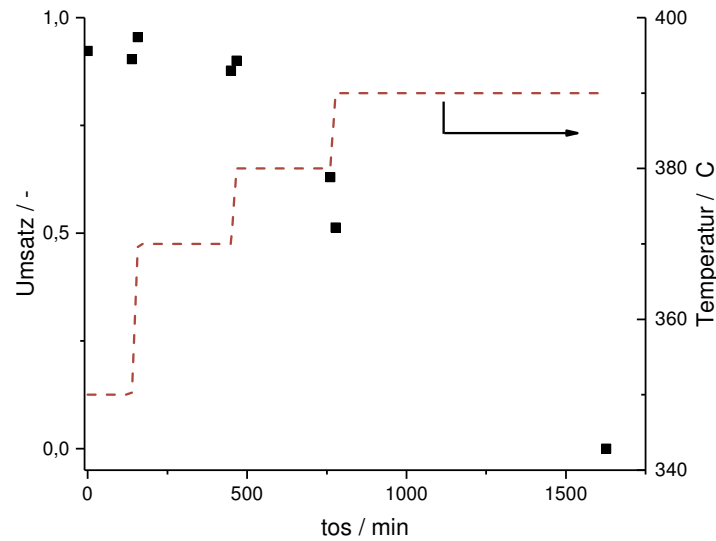


Abbildung 3.6: Umsatz über die Versuchsdauer bei $t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$, $p=1 \text{ bar}$ und Variation der Temperatur; Katalysator 1 und Modul 1. Dehydrierung von Methylcyclohexan.

geführt werden, wobei der Einbruch des Umsatz ab 25 bar sehr stark ist und bei 30 bar fast kein Toluol mehr gemessen werden konnte.

Bei 350 °C und 1 bar ergibt sich eine Verweilzeitvariation gemäss Abbildung 3.7 (oben links). Für die Anpassung der Kinetik wurden lediglich Werte mit einer Verweilzeit bis $t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$ verwendet.

Insgesamt verhält sich der Katalysator sehr dynamisch. Dies trifft sowohl auf die Desaktivierung zu (vergleiche Abb. 3.7 , rechts unten - die Desaktivierung in jeder Messreihe liegt immerhin noch bei bis zu 15 %) als auch die Anfangsaktivität (siehe Abb. 3.7 links unten), die zunächst einen stabilen Wert aufweisen musste. Das die Umsätze in den ersten zwei Regenerationsschritten zunehmen und anschließend konstant bleiben ist ein Indiz für eine erfolgreiche Regeneration zwischen den Messreihen. Langzeiteffekte zeigt der folgende Abschnitt. Es konnten trotz der Desaktivierung eine Vielzahl an Messpunkten für die Anpassung der Kinetik verwendet werden.

3.3.1.3 Langzeiteffekte

Um zu überprüfen, ob der Katalysator nach vielen Regenerationen das selbe Verhalten zeigt, wurde eine Messreihe am Ende der Versuche wiederholt. Zwar erreichte der Katalysator die gleiche Anfangsaktivität wie zuvor, jedoch ist das Fortschreiten der

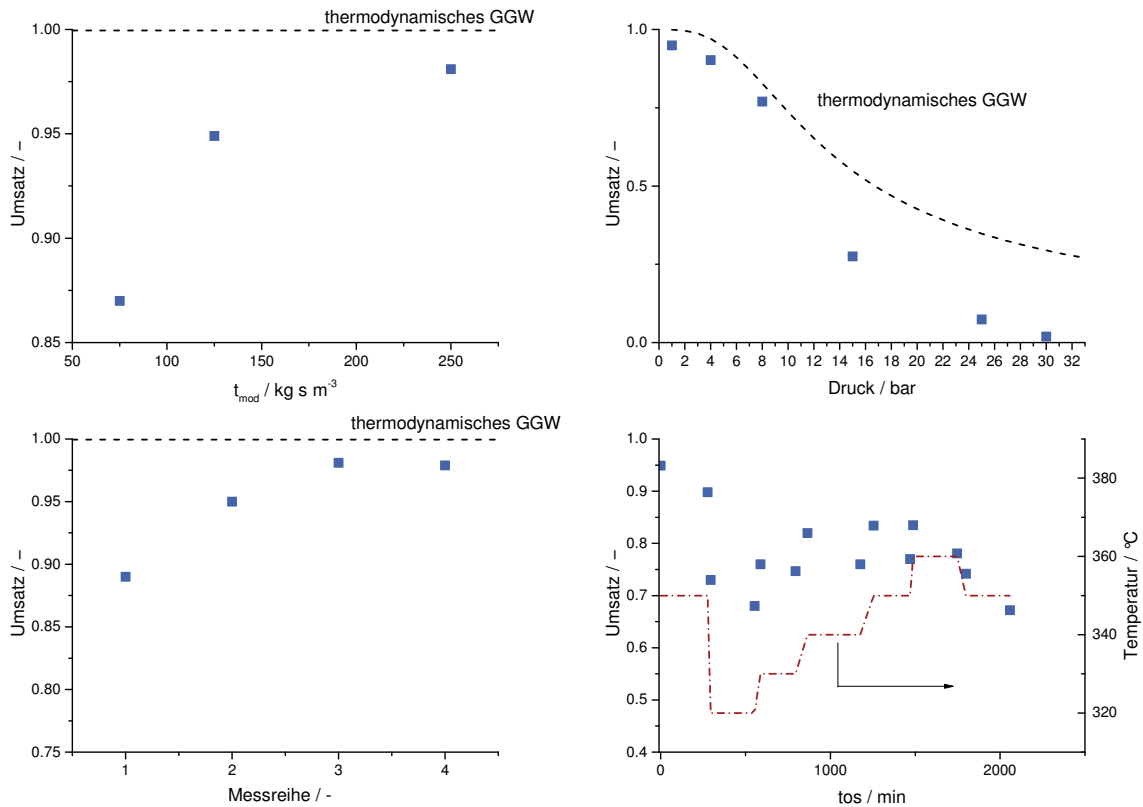


Abbildung 3.7: Oben links: Umsätze über Verweilzeit bei 350 °C und 1 bar mit thermodynamischen Gleichgewicht; Oben rechts: Umsatz über Druck bei $t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$, $T = 350 \text{ °C}$ mit Gleichgewichtslinie; Unten links: Umsätze über Versuche zum Katalysatoreinlauf bei 1 bar, 350 °C und $t_{\text{mod}} = 250 \text{ kg s m}^{-3}$; Unten rechts: Umsatz über TOS bei verschiedenen Temperaturen bei $p=1 \text{ bar}$ und $t_{\text{mod}} = 250 \text{ kg s m}^{-3}$. Dehydrierung von MCH an Katalysator 1 in Modul 1.

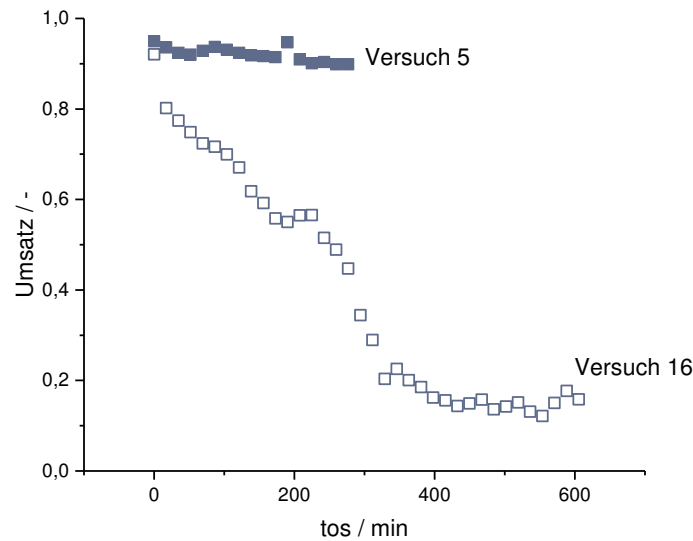


Abbildung 3.8: Vergleich der Desaktivierungsgeschwindigkeit in Modul 1 zwischen Messreihe 5 ($t_{\text{os}}=100$ h) und 16 ($t_{\text{os}}=380$ h) bei gleichen Bedingungen ($t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$, $T=350$ °C, $p = 1$ bar); Dehydrierung von MCH an Katalysator 1.

Desaktivierung bei diesem Versuch deutlich stärker ausgeprägt (siehe Abbildung 3.8). Dieses Verhalten konnte auch im zweiten Modul ähnlicherweise beobachtet werden. Nach Versuchsnummer 16 war eine erneute Regeneration des Katalysators nicht mehr erfolgreich. Der Umsatz brach sehr schnell wieder ein. Die Stabilität konnte durch das verwendete Regenerationsverfahren nicht wiederhergestellt werden. Die Verlängerung der jeweiligen Spülvorgänge mit Sauerstoff und Wasserstoff führten nicht zu einer Verbesserung. Diese Veränderung war nicht von der TOS und der Anzahl der Regenerationen des Katalysators abhängig. Modul 1 hielt etwa 400 h; Modul 2 lediglich 100 h. Die Ursache für diesen sehr plötzlichen Aktivitätsverlust ist unklar.

3.3.1.4 Ideales Reaktorverhalten und Stoff- bzw. Wärmetransportlimitierung

Um die Idealität des verwendeten Reaktors hinsichtlich einer Plug-Flow-Annahme und weiterhin Limitierungen bzgl. Stoff- und Wärmetransport am Katalysator zu überprüfen, wurden Kriteriengleichungen anhand einiger Annahmen angewendet. Die verwendeten Stoffwerte und Berechnungen finden sich im Anhang 8.3.4, die Daten wurden im Vergleich zu Kreuder [14] mit den neuen Messungen aktualisiert. Es zeigt sich, dass für die Versuche eine äußere Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden kann. Mit

Kennzahl	Kat1	Kat2
innerer Stofftransport	0.13	0.04
äußerer Stofftransport	0.003	0.07
Bodensteinzahl	282	$1,5 \cdot 10^7$

Tabelle 3.2: Berechnete Kennzahlen zur Betrachtung der Idealität des Mikrofestbettreaktors und des Rondenreaktors. Hierzu wurden für den Mikrofestbettreaktor die Daten von Katalysator 1 und für den Rondenreaktor die des Katalysators 2 verwendet.

dem Weisz-Prater Kriterium zur Betrachtung des inneren Stofftransports ergeben sich Werte nahe des Grenzwertes, welche von der Berechnung bzw. Abschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten, insbesondere der Knudsendiffusion, anhängig sind. Mit den leicht anderen Startwerten erhält man analog zu Kreuder lediglich für Bedingungen bei Normaldruck Werte, welche auf eine Transportlimitierung deuten. Es kann aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit der Kinetik am Anfang des Katalysatorbettes und insbesondere mit frisch regenerierten Katalysator zu einer leichten Limitierung kommen. Bei Betrachtung der Mittelwerte der Reaktionsgeschwindigkeit über die Reaktorlänge, so ist größtenteils nicht von einer Limitierung auszugehen. Der Mikrofestbettreaktor kann daher näherungsweise als idealer Plug-Flow Reaktor betrachtet werden.

3.4 Versuche mit Perhydro-Dibenzyltoluol

Auch für die Dehydrierung von PH-DBT wurden zunächst verschiedene Katalysatoren auf ihre Eignung getestet. Daneben wurde der Einfluss der Versuchsbedingungen auf den Dehydriergrad untersucht und erstmalig die Eignung des Rondenreaktorprinzips geprüft.

3.4.1 Vorstudie zur Katalysatoraktivität

Für die Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluol wurden verschiedene Katalysatoren getestet. Dazu zählen neben Platinkatalysatoren auch Rhodium und Ruthenium Katalysatoren, die ebenfalls auf Aluminiumoxid geträgert wurden. Auch hier wurde im Rondenreaktor getestet. Die Versuche sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Als Standardbetriebspunkt diente: 350 °C, 1 bar und $\tau=114$ s. In den Versuchen wird die Verweilzeit τ nach folgender Gleichung angegeben:

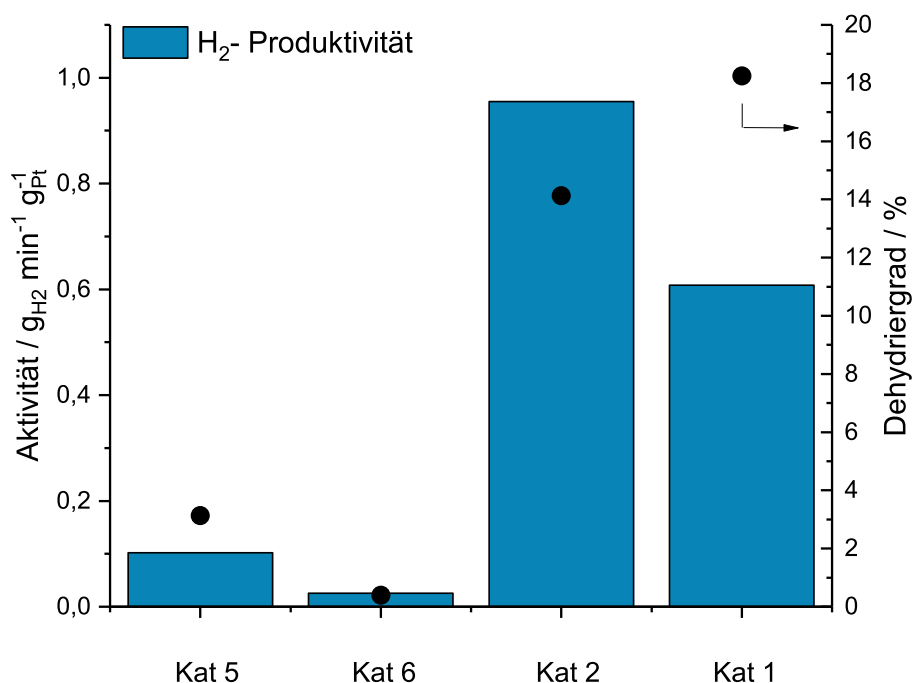


Abbildung 3.9: Dehydriergrad von PH-DBT (●) sowie Wasserstoffproduktivität von verschiedenen Katalysatoren bei 350 °C, 1 bar und $\tau = 114$ s im Rondenreaktor.

$$\tau = \frac{m_{kat}}{\dot{m}_{PH-DBT}} \quad (3.2)$$

Die Masse an Katalysator bezieht sich bei verdünnten Katalysatorbetten auf die Gesamtmasse des gepackten Betts inklusive Verdünnung. Insgesamt lag die modifizierte Verweilzeit dabei immer zwischen 57 s und 228 s.

Im Diagramm ist eine deutlich höhere Aktivität des Platins im Vergleich zu den übrigen Edelmetallen zu erkennen. Die beiden Katalysatoren 5 und 6 erreichen nur einen sehr niedrigen Dehydriergrad. Vergleicht man die beiden Platinkatalysatoren so wird mit Katalysator 1 ein leicht höherer Dehydriergrad als mit Katalysator 2 erreicht. Der Dehydriergrad scheint jedoch insgesamt limitiert zu sein, worauf in den folgenden Abschnitten noch genauer eingegangen wird. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Beladung mit Platin ist zu bemerken, dass Katalysator 2 die höhere Aktivität aufweist. Für die Parametervariation wird daher dieses System als Katalysator ver-

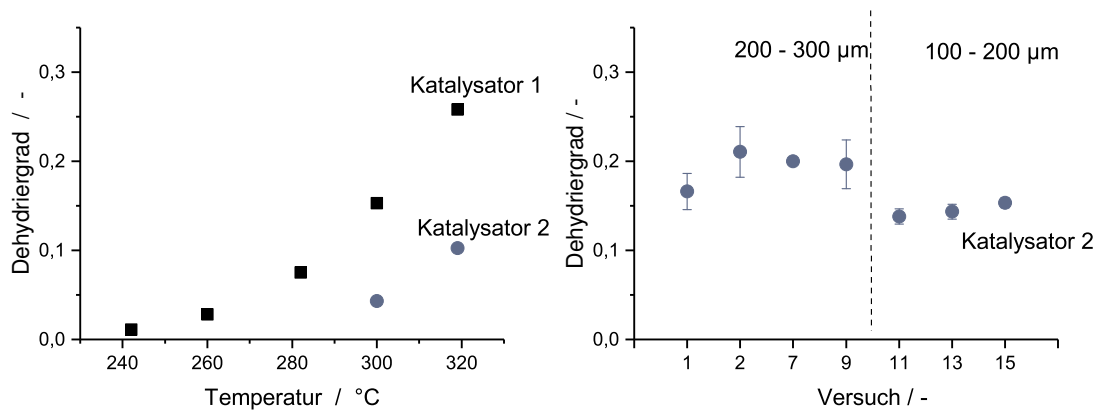


Abbildung 3.10: Dehydriergrad von PH-DBT mit Katalysator 1 und 2 bei verschiedenen Temperaturen bei 1 bar und $\tau = 57$ s (links); Dehydriergrad für Versuche mit Katalysator 2 in Abhängigkeit der Partikelfraktion bei 350 °C und $\tau = 114$ s und 1 bar (rechts). Versuche im Rondenreaktor.

wendet. Einige Versuche zur Nebenproduktbildung wurden jedoch mit Katalysator 1 durchgeführt.

3.4.1.1 Dehydriergrad

Im Folgenden werden einige Versuche mit Dibenzyltoluol herausgegriffen, mit denen die Kinetik der Dehydrierung genauer untersucht wurde. Der verwendete Reaktor sowie die Versuchsdurchführung wird in Abschnitt 6 genauer erläutert. Der Dehydriergrad ist definiert als die Menge des produzierten Wasserstoffs in Relation zu der theoretisch möglichen Wasserstoffmenge.

$$\alpha = \frac{\dot{N}_{H_2}}{\dot{N}_{H_2, \text{theoretisch}}} = \frac{\dot{N}_{H_2}}{9\dot{N}_{H_{18-DBT}}} \quad (3.3)$$

Über die unterschiedlichen Messmethoden wurden leicht abweichende Werte für \dot{N}_{H_2} bestimmt. Der gemessene Wasserstoffstrom und die Werte aus der HPLC-Analyse werden im folgenden Abschnitt miteinander verglichen.

Die Ergebnisse wurden vor allem mit Katalysator 2 produziert, der für die Dehydrierung von PH-DBT von Hydrogenius bereitgestellt wurde. In Abbildung 3.10 (links) sind die Dehydriergrade im Rondenreaktor bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten dargestellt. Eine vollständige Liste der Versuche findet sich im Anhang 8.3.2.

Die Reaktion ist bei den gewählten Bedingungen mit Katalysator 1 und 2 erst ab

einer Temperatur von ca. 280 °C ausreichend schnell, um messbare Dehydriergrade zu erreichen. Bis 320 °C lässt sich die Temperaturabhängigkeit gut zeigen. Bei noch höheren Temperaturen werden zwar teilweise höhere Dehydriergrade erreicht, jedoch spielen z.B. die Selektivitätseffekte eine entscheidende Rolle. Reaktorbezogene Effekte sollen dabei im Kapitel 6 noch diskutiert werden. In Abbildung 3.10 (rechts) sind mehrere Versuche mit Katalysator 2 gezeigt, die gleiche Bedingungen für unterschiedliche Katalysatorfraktionen aufweisen. Der Dehydriergrad mit der kleineren Fraktion ist durchschnittlich etwas geringer. Hier scheint der etwas höhere Druckverlust oder eine schlechtere Benetzung des Bettes Ausschlag gebend zu sein. Zwar ergaben sich in der Analyse zwischen den Fraktionen für Katalysator 2 geringe Differenzen in der Platinmasse. Dieser Unterschied erscheint aber zu gering, um auf die Ergebnisse mit dem Rondenreaktor wirklich Einfluss zu haben.

3.4.1.2 Desaktivierung

Neben dem Einfluss der Temperatur wurde auch der Verlauf der Desaktivierung des Katalysators betrachtet. In Abbildung 3.11 sind zwei Versuche zur Katalysatorstabilität gezeigt. Dabei wurde für beide Versuche der PH-DBT Strom nach einiger Zeit unterbrochen und am nächsten Tag wieder gestartet. Zwischen den Versuchen wurde die Methode zur Abschaltung variiert. Während beim ersten Versuch lediglich mit Stickstoff bei hoher Temperatur gespült wurde, wurde beim nächsten Versuch zunächst die Temperatur gesenkt und anschließend der Strom gestoppt. Danach wurde mit Wasserstoff gespült. Bei der ersten Methode desaktiviert der Katalysator. Es ist davon auszugehen, dass die Flüssigkeit nicht vollständig ausgespült wurde und daher am Katalysator hochsiedende Nebenprodukte bildet. Absenken der Temperatur und das Spülen mit Wasserstoff verhindert dies. Die Aktivität des Katalysators ist nach dem erneuten Anfahren auf dem gleichen Niveau wie zuvor.

Um bei der Dehydrierung des PH-DBT sehr nahe an den Siedepunkt des Stoffes zu gelangen, wurde für einige Versuche eine Temperatur von 350 °C gewählt. Bei diesen Bedingungen wurde die Bildung von Nebenprodukten stark erhöht (siehe Tabelle 3.3). Im Vergleich zwischen Katalysator 1 und 2 ist die erhöhte Bildung von Nebenprodukten mit Katalysator 1 erkennbar. Die Analyse erfolgte dabei an der Universität Erlangen, um neben der Produktzusammensetzung auch quantitativ die Summe leicht-siedender und hoch-siedender Nebenprodukte der Reaktion mittels NMR erfassen zu können.

Mit Katalysator 1 wurde in Proben einiger Versuche ein Anteil an Nebenprodukten von über 25 % gefunden (nicht gezeigt). Die Proben der entsprechenden Versuche

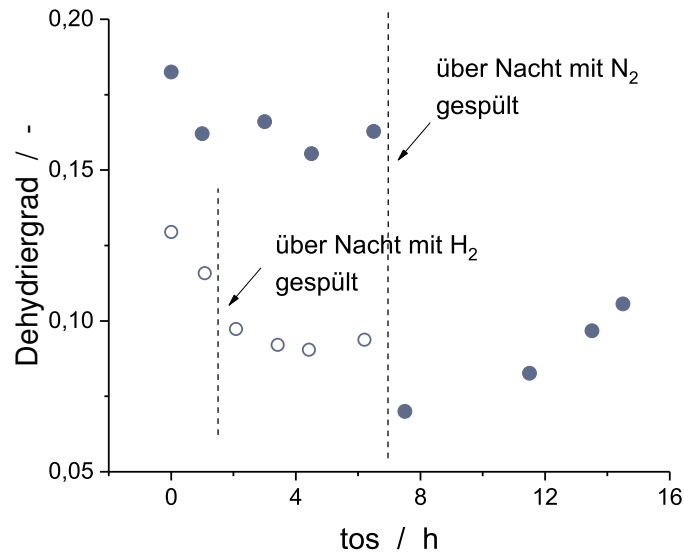


Abbildung 3.11: Dehydriergrad von PH-DBT mit Katalysator 2 bei 350 °C und $\tau=114$ s und 1 bar für zwei Versuche als Funktion von TOS. Bei beiden Versuchen wurde die Dehydrierung unterbrochen und nach unterschiedlicher Abfahrweise am nächsten Tag fortgesetzt.

Probe	Dehydriergrad	Leichtsieder	Schwersieder
Katalysator 1			
V1 320 °C	25,6	0,84	4,97
V12 350 °C	20,9	6,73	19,62
Katalysator 2			
V4 330 °C	23,3	0,43	5,19
V9 350 °C	18,0	0,28	5,58

Tabelle 3.3: Nebenproduktanteil in Prozent aus NMR Analyse für ausgewählte Versuche mit Katalysator 1 und 2 (Versuchsnummern gemäss Tabelle Anhang 8.3).

Versuche	Dehydriergrad nach jeweiliger Messmethode			
	Wasserstoffstrom	HPLC-Methode alt	HPLC-Methode neu	NMR
V1-240-1	0,01123	–	–	0,0092
V1-250-2	0,02838	0,07007	0,03871	–
V2-300-1	0,03948	0,06258	–	0,06596
V2-300-2	0,04309	–	0,03358	–
V6-350-1	0,23573	0,17018	–	0,15084
V8-350-1	0,22411	0,16942	0,12128	–
V12-350-1	0,05647	0,14086	–	0,15086
V12-350-3	0,60766	0,40776	0,3365	–
V12-350-4	0,60558	0,6032	0,55933	–
V-12-350-5	0,61012	0,63658	–	0,20866

Tabelle 3.4: Vergleich der verschiedenen Messmethoden zur Bestimmung des Dehydriergrads bzw. der Reaktionsprodukte an Produktporben der Dehydrierung von PH-DBT. Probennummern entsprechend der Tabelle Anhang 8.3

waren stark ins orange verfärbt, während der Ausgangsstoff klar war. Untersuchungen an Katalysatoren in Erlangen haben gezeigt, dass insbesondere saure Zentren des Katalysators für diese Nebenproduktbildung verantwortlich sind [48]. Daher wurde der Katalysator 2 in der Herstellung sulfuriert. Da dieser Katalysator für den Einsatz im Rondenreaktor gemahlen werden musste, ist davon auszugehen, dass dies zu einer Erhöhung der verfügbaren sauren Zentren und damit auch zu einer verstärkten Nebenproduktbildung führte.

3.4.1.3 Vergleich Messmethoden zur Bestimmung des Dehydriergrads

Der Dehydriergrad bei vernachlässigbarer Nebenproduktbildung ist eine sehr wichtige Größe zur Bestimmung der Gesamteffizienz des Systems. Im Laufe der Arbeit wurde die oben beschriebene HPLC-Methode daher weiterentwickelt, um genauere Aussagen zum Reaktionsverlauf treffen zu können. Zum Vergleich der Genauigkeit der Messwerte wurden für verschiedene Proben die unterschiedlichen Methoden gegenübergestellt. In Tabelle 3.4 werden die während der Messung aufgezeichneten Wasserstoffströme mit den Werte der HPLC-Messungen verglichen, wobei zwischen einer ersten Methode (alt) und der weiterentwickelten Methode (neu) unterschieden wird. Zum Vergleich dienen Referenzmessungen der Universität Erlangen mittels NMR.

Bei sehr geringen Umsätzen ergibt sich mit der HPLC Methode eine Abweichung von den gemessenen Gasströmen. Grund für die deutliche Abweichung sind die sehr geringe Konzentrationen an vollständig dehydriertem oder H6-DBT, die nicht zuverlässig de-

tektiert werden.

Mit der neuen HPLC-Methode wurden hauptsächlich Stabilitätsprobleme mit dem RI-Dektor und der Dosierung des Flussmittels behoben. Aufgrund der stabileren Baseline lies sich teilweise eine Verbesserung der Integration erzielen. Insgesamt ergeben sich nur geringe Abweichungen zwischen beiden HPLC-Messmethoden und der H₂-Flussmessung. Auch im Vergleich zur NMR konnte eine ordentliche Übereinstimmung erzielt werden. Für die Kinetikermittlung wurden aufgrund der möglichen Bestimmung der Zwischenprodukte lediglich die HPLC-Werte verwendet.

3.4.1.4 Betrachtung Idealität der Versuche

Betrachtungen zum Verweilzeitverhalten werden im Abschnitt 6 diskutiert. In diesem Abschnitt sollen die berechneten Kennzahlen aus Abschnitt Anhang A zur Transportlimitierung diskutiert werden. Die Auswertung ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Betrachtungen zur Ronde basieren auf der Annahme, dass der Katalysator vollständig benetzt ist. Das heisst für die Transportgeschwindigkeit ist der Transport in der Flüssigkeit entscheidend. Dazu wurde ein Diffusionskoeffizient geschätzt. Für die Kriterien zur Transportlimitierung ergeben sich Werte, die eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch externen und internen Stofftransport ausschliessen. Vernachlässigbar sind auch axiale Dispersion, wofür zur Berechnung der Bodensteinzahl der Volumenstrom der Flüssigkeit herangezogen wurde bzw. die Bildung des Wasserstoffgases vernachlässigt wurde. Die Aussage der Bodensteinzahl muss daher kritisch hinterfragt werden. Für gas-flüssig Strömungen ist die Annahme sicher nur eingeschränkt gültig, da Gas und Flüssigkeit sich nicht zwangsweise mit derselben Geschwindigkeit bewegen. Für die Bodensteinzahl ergeben sich für beide betrachteten Fälle, unter den Annahmen nur Gasphase für das Stoffsystem MCH sowie nur Flüssigkeit für das Stoffsystem PH-DBT sehr hohe Bodensteinzahlen. Insofern könnte also von einem idealen Plug-Flow-Reaktor ausgegangen werden. In den Experimenten konnte sich immer ein PFR-Verhalten bestätigen lassen. So werden in späteren Kapiteln Effekte durch Einströmzonen (Mikrofestbettreaktor) und Bypass-Strömungen (Rondenreaktor, Abschnitt 6.2) diskutiert. Im Hinblick auf Effekte in der gas-flüssig Strömung kann nicht mit Sicherheit bestätigt werden, dass tatsächlich ein PFR-Verhalten im System PH-DBT vorliegt.

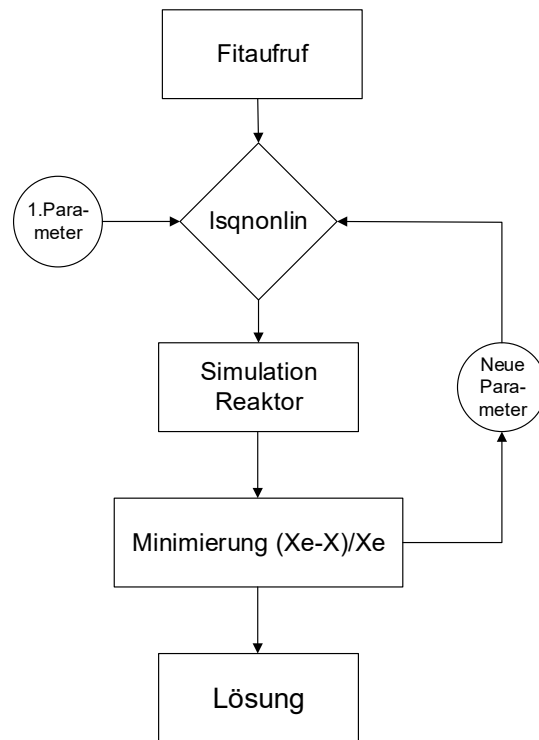


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Programmablaufs zur Parameterschätzung mit MATLAB.

3.5 Anpassung Kinetik

3.5.1 Methylcyclohexan

Die Anpassung der Kinetik für Methylcyclohexan wurde schon in der Arbeit von Kreuzer [14] anhand bekannter Literaturkinetiken vorgenommen. Dazu wurden die Modelle von Usman et al. herangezogen (siehe Abschnitt 2.2.1) [159]. Die Parameter für sowohl den HP Ansatz als auch den LHHW Ansatz, bei dem Usman et al. die besten Übereinstimmungen erzielt haben, wurden für den verwendeten Katalysator 1 angepasst. Es wurde dazu ein MATLAB-Programm erstellt, welches die kinetischen Parameter schätzt (Abb. 3.12). Das entsprechende Programm ist im Anhang 8.4 dargestellt. Die Anpassung erfolgt dabei mit dem Schätzer lsqnonlin für nicht lineare Probleme. Die Programme zur Modellierung des Reaktors entsprechen denen in Kapitel 5.2 verwendeten Programmen, wobei die Parameter in der Kinetik vom Schätzer übergeben werden.

Modelle	Schätzung	Frequenzfaktor k_0	Aktivierungsenergie E_A
		$\text{mol s}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
HP	Kreuder [14]	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$31,9 \cdot 10^3$
	neu	$4 \cdot 10^{-4}$	$31,9 \cdot 10^3$
LHHW	Kreuder [14]	$4,29 \cdot 10^{-4}$	$42,5 \cdot 10^3$
	neu	$6,08 \cdot 10^{-4}$	$40,8 \cdot 10^3$

Tabelle 3.5: Vergleich der Parameterschätzung mit CSTR-Datensatz zur Dehydrierung von MCH von Kreuder. Schätzwerte nach Kreuder [14] und mit Ergebnissen dieser Arbeit(neu).

3.5.1.1 Vergleich Messdaten mit Kinetikdaten aus Kreuder [14]

Es wurde zunächst die Anpassung der Parameter von Kreuder überprüft [14]. Dabei lieferte die Schätzung mit dem CSTR Datensatz von Kreuder leicht andere Werte, siehe Tabelle 3.5.

Für die Aktivierungsenergie ergeben sich beinahe die gleichen Werte, während die Frequenzfaktoren etwas größer sind. Dies erscheint sinnvoll, da der Umsatz bei der Simulation des Membranreaktors in der Arbeit von Kreuder unterschätzt wird [14]. Aufgrund der geringen Datenlage aus der Arbeit von Kreuder ist die Anpassung eher schwierig. Dies ist ein Grund für die erweiterten Versuche in den Mikrofestbettmodulen. In diesen Modulen konnten im Gegensatz zum CSTR auch verschiedene Drücke untersucht werden. Abbildung 3.13 vergleicht die Ergebnisse der neuen Messungen mit einer Simulation basierend auf den neuen Kinetikparameterschätzungen für das HP und LHHW Modell, um einen Eindruck über die Übereinstimmung zu erhalten.

Es zeigt sich, dass für beide Kinetikansätze einige Ergebnisse systematisch von der Simulation abweichen. Die Simulation mit dem HP-Ansatz unterschätzt die Umsätze einiger Messpunkte deutlich. Dies ist insbesondere bei den Versuchen sichtbar, die bei einem höheren Druck durchgeführt wurden. Bei höheren Drücken überschätzt jedoch der LHHW-Ansatz hingegen einige Ergebnisse.

3.5.1.2 Weiterentwicklung der Modelle anhand der Messungen aus dieser Arbeit

1. Hinzufügen eines Desaktivierungsterms

Der neu geschätzte Parametersatz aus Tabelle 3.5 wurde als Ausgangspunkt zur Anpassung der Modelle und Schätzung weiterer Parameter verwendet. Um die Genauigkeit zu verbessern wurde zusätzlich die festgestellte Desaktivierung bei der Schätzung eingeschlossen. Dies soll durch zwei druckabhängige Faktoren $k_{d,1}$ und $k_{d,2}$ geschehen;

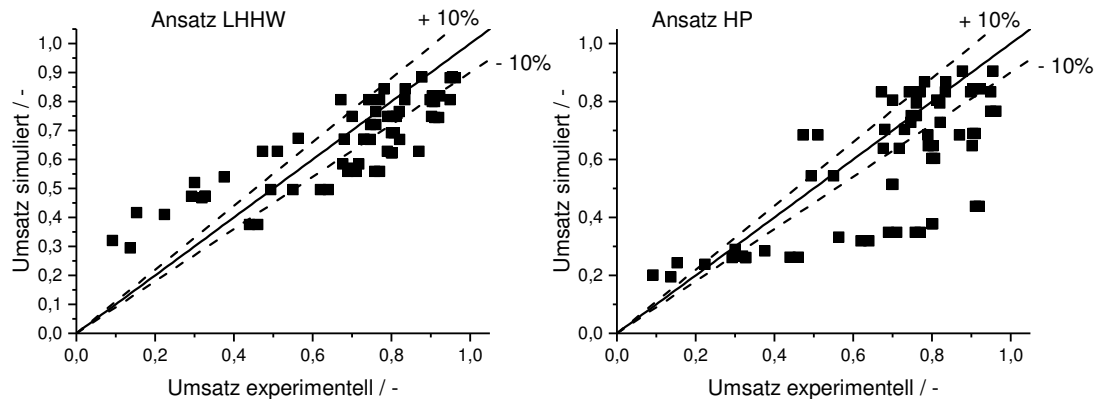


Abbildung 3.13: Paritätsdiagramm der experimentellen Messergebnisse zur Dehydrierung von MCH aus dieser Arbeit und der Simulation mit den neu geschätzten Parametern auf Basis der CSTR-Daten von Kreuder [14].

somit ergeben sich zwei weitere zu findende Parameterschätzwerte gemäss Gleichung 3.4. Diese ersetzen den lediglich zeitabhängigen linearen Faktor k_d in dem Ansatz von Usman et al. [159]. Mit den neuen Parametern soll lediglich die reversible Desaktivierung des Katalysators beschrieben werden, die sich im Verlauf der Messungen der sieben Datenpunkte einer Messreihe einstellt (siehe Kapitel 3.3.1.3). Eine Temperaturabhängigkeit der Desaktivierung konnte im Rahmen eines ähnlichen Ansatzes durch Parameterschätzung ausgeschlossen werden. Bei der Druckabhängigkeit ist festzustellen, dass bei höheren Drücken über die betrachteten Zeiträume praktisch keine Desaktivierung beobachtet wurde.

$$\text{Desaktivierung} = k_{d1} e^{-p/k_{d2}} \quad (3.4)$$

Beide Parameter wurden zunächst ausserhalb der MATLAB-Simulation mit Hilfe von Origin und den Steigungen aus den Messwerten bei 1 bar und 5 bar geschätzt. Dadurch ergibt sich $k_{d1} = 0,94$ und $k_{d2} = 1,29$, welche die bestmögliche Anpassung erreichen. In Abbildung 3.14 ist dann erneut das Paritätsdiagramm für alle Versuchspunkte gezeigt. Es wird deutlich, dass die Simulation mit beiden Modellen nun die Umsätze unterschätzt. Die Werte mit niedrigem Umsatz, die bei erhöhtem Druck gemessen wurden, werden unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit nicht verändert. Es zeigt sich deutlich, dass der HP-Ansatz die Messungen bei 10 bar nicht richtig beschreiben kann. Beim LHHW-Ansatz werden dagegen die Versuche bei 15 bar deutlich überschätzt.

In Abbildung 3.15 die Korrektur der Desaktivierung für einen Versuch bei 1 bar dargestellt. Mit der Simulation ohne Berücksichtigung der Desaktivierung wird der

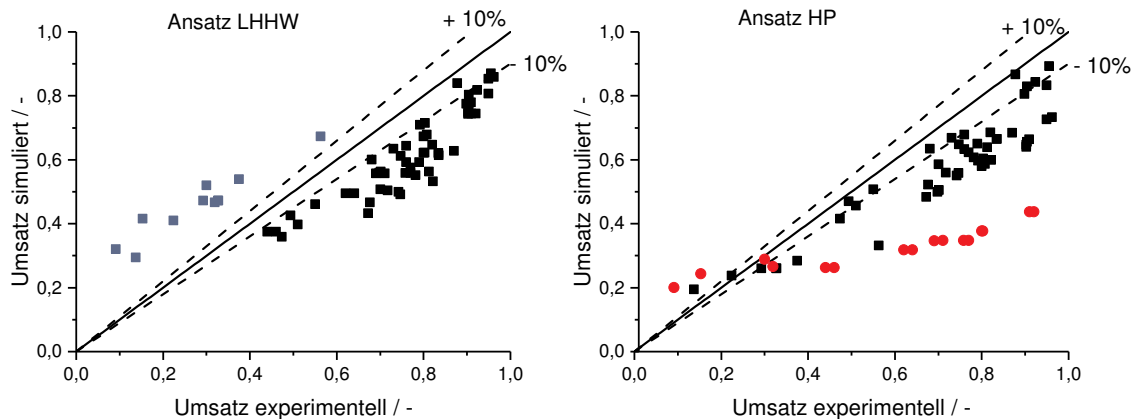


Abbildung 3.14: Paritätsdiagramm der experimentellen Messergebnisse zur Dehydrierung von MCH aus dieser Arbeit und der Simulation mit den neu geschätzten Parametern auf Basis der CSTR-Daten von Kreuder [14] unter Berücksichtigung der Desaktivierung. Beim HP-Ansatz sind 10 bar Versuchspunkte rot, beim LHHW-Ansatz 15 bar Versuchspunkte blau markiert.

maximale Umsatz bereits unterschätzt. Durch Hinzufügen des Desaktivierungsterms liegen alle Simulationenwerte deutlich unterhalb der experimentellen Umsätze. Damit wird klar, dass die Simulation eine zu niedrige Gesamtaktivität vorhersagt.

2. Neuschätzung von Parametern

Um eine gute Übereinstimmung zu erreichen, sollten einige Parameter neu angepasst werden. In Tabelle 3.6 sind festgehaltene und neu anzupassende Parameter zusammengestellt, die zur folgenden Anpassung verwendet wurden.

Dahinter verbirgt sich folgende Logik: Beide Kinetikansätze haben Terme, welche einen verlangsamen Einfluss auf die Reaktion haben. Darunter sind die Adsorptionskonstanten von Toluol K_b sowie von Methylcyclohexan K_a . Aufgrund der Tatsache, dass der Toluolpartialdruck nicht aktiv beeinflusst und der Methylcyclohexananteil nicht variiert wurde, sollte keine Anpassung dieser Konstanten erfolgen.

2.1 Anpassung HP-Ansatz

Die Anpassung war aufgrund des Sprungs der gemessenen Umsätze von 10 nach 15 bar problematisch. Während Werte bei 15 bar eher überschätzt wurden, geschah bei 10 bar das Gegenteil. Da die Messreihe bei 10 bar mit den Umsätzen sehr nah am Gleichgewicht liegt, ist sie für eine Anpassung eventuell ungeeignet. Der HP-Ansatz wurde daher ohne

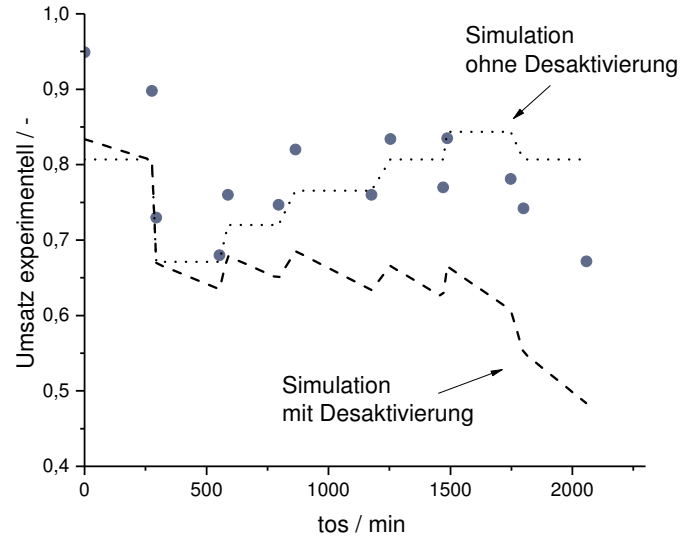


Abbildung 3.15: Gegenüberstellung experimentell bestimmter Umsätze gegenüber Simulation mit neu geschätzten Parametern auf Basis der CSTR-Daten von Kreuder [14]; bei 1 bar und $t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$ als Funktion der TOS; Vergleich der vorhergesagten Umsätze mit und ohne Desaktivierungsterms.

Parameter	LHHW	Einheit	HP	Einheit
fixe und bekannte Parameter				
Aktivierungsenergie	E_A	$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	E_A	$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Desaktivierung	$k_{d1,2}$	Tag^{-1}	$k_{d1,2}$	Tag^{-1}
Ad. Methylcyclohexan	K_a	bar^{-1}	-	-
Ad. Toluol	K_b	bar^{-1}	-	-
neu zu schätzende Parameter				
Frequenz Faktor	k_0	$\text{mol s}^{-1} \text{gcat}^{-1}$	k_0	$\text{mol s}^{-1} \text{gcat}^{-1}$
Hinderung	K'	bar^{-3}	-	-
Konstante	-	-	K_c^*	bar^{-3}

Tabelle 3.6: Übersicht der neu zu schätzenden Parameter für die Anpassung von HP und LHHW Kinetikmodelle für die Dehydrierung von Methylcyclohexan.

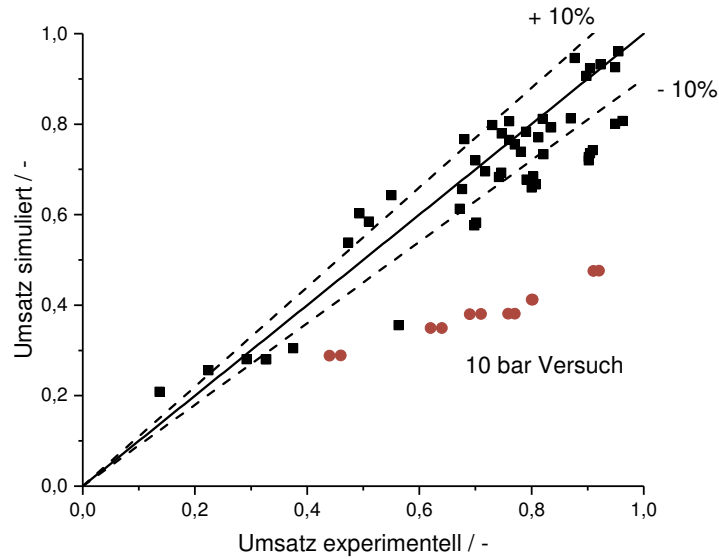


Abbildung 3.16: Paritätsdiagramm für den HP-Ansatz für die Dehydrierung von Methylcyclohexan nach Anpassung aller Parameter.

die Versuche bei 10 bar angepasst. Für den HP-Ansatz wurden folglich der Term K_c^* zusammen mit dem Frequenzfaktor neu angepasst.

Mit dieser Strategie lässt sich eine relativ gute Übereinstimmung für viele Werte finden (siehe Abbildung 3.16). Die 10 bar Experimente werden auch mit der neuen Parameterschätzung nicht erklärt. Für den HP-Ansatz ist die Korrelation zwischen den beiden angepassten Parametern relativ hoch, weshalb sich entsprechend große Konfidenzintervalle ergeben. Insgesamt scheint der HP-Ansatz also Schwächen zur Beschreibung der Messdaten zu haben.

Parameter	Wert	Konfidenzintervall
k	$9,71 \cdot 10^{-4}$	$9,132 \cdot 10^{-3}$
K_c^*	0,19	3,901

Korrelationsmatrix

	k	K_c^*
k	1	0,917
K_c^*	0	1

Tabelle 3.7: Übersichtstabelle für den HP-Ansatz der angepassten Parameter und Abschätzung der Güte des Schätzers.

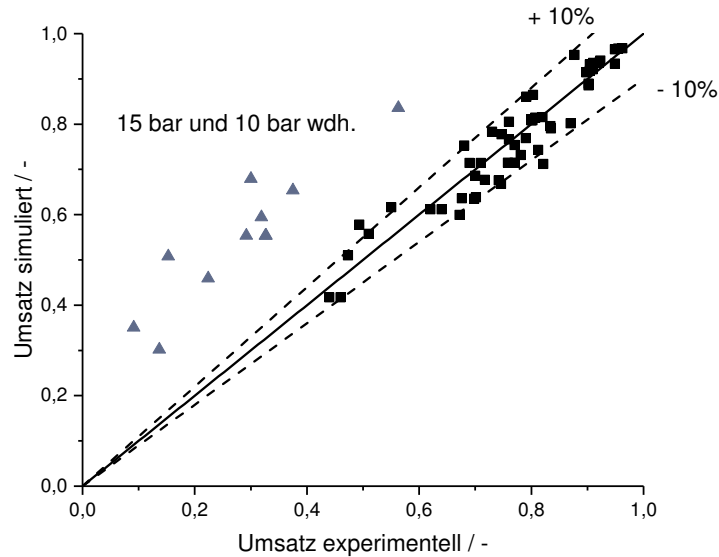


Abbildung 3.17: Paritätsdiagramm für den LHHW-Ansatz nach Anpassung aller Parameter.

2.2 Anpassung LHHW-Ansatz

Beim LHHW-Ansatz wichen die 10 bar Experimente nicht so deutlich ab, wie beim HP-Ansatz. Hier machten aber die 15 bar Experimente Probleme hinsichtlich der Schätzung der Parameter. Aus diesem Grund wurden hier die 15 bar Experimente bei der Schätzung ausgeklammert.

Der Frequenzfaktor steigt bei der neuen Parameterschätzung nicht so stark wie beim HP-Ansatz. Für den wasserstoffdruckabhängigen Term K' werden kleinere Werte als in Kreuder geschätzt [14]. Die starke Dämpfung durch K' bei hohen Drücken ist der Grund weshalb sich der Frequenzfaktor gegenüber dem HP-Ansatz nur ändert. Insgesamt ist die Anpassung, durch die Temperaturabhängigkeit des Terms K' besser. Dies zeigt sich auch in Abbildung 3.17.

3. Fazit

Die Neuschätzung der Parameter für beide Kinetikansätze konnte mit Desaktivierungsterm und unter Vernachlässigung einiger Messwerte durchgeführt werden. Mit dem HP-Ansatz wurde auf den ersten Blick eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus Experimenten erreicht. Jedoch scheint das Modell aufgrund der starken Korrelation der Parameter ungeeignet zur Beschreibung der Vorgänge am Katalysator zu sein. Auch mit dem LHHW-Ansatz war es nicht ganz möglich alle Versuche mit guter Überein-

Parameter	Wert	Konfidenzintervall		
k	6,17 10 ⁻⁴	4,421 10 ⁻³		
K'	5,39	1,188 10 ²		
E _b	40,56	3,941 10 ²		
Korrelationsmatrix				
	k	K'	E _b	
k	1,000	0,380	0,061	
K'	0,000	1,000	-0,407	
E _b	0,000	0,000	1,000	

Tabelle 3.8: Übersichtstabelle für den LHHW-Ansatz der angepassten Parameter und Abschätzung der Güte des Schätzers.

stimmung abzubilden. Aufgrund der Korrelationsmatrix ist dieses Modell auf alle Fälle verlässlicher zur Beschreibung von experimentellen Daten bei erhöhtem Druck geeignet.

3.5.2 Dibenzyltoluol

3.5.2.1 Vergleich Messdaten mit Literaturquellen

Für das Stoffsystem aus Katalysator und LOHC ist die Übereinstimmung der Messwerte mit der Kinetik nach Preuster interessant [48]. Dazu wurde das in Kapitel 3.5.1 genutzte PFR-Reaktormodell mit dieser Kinetik angepasst. Da es im horizontal ausgerichteten Mikrofestbett des Rondenreaktors zu einer gas-flüssig Reaktion kommt, ist die Verweilzeit der Flüssigkeit vom Umsatz abhängig. Ein einfaches Reaktormodell ohne die Berücksichtigung der Gasphasenbildung überschätzt aufgrund der real viel kürzeren Verweilzeit der Flüssigphase die Umsätze mit den Parametern von Preuster sehr deutlich (Abbildung 3.18).

Turpin et al. haben eine Korrelation zur Beschreibung des Gas- und Flüssiganteil einer Zweiphasenströmung in einem Festbett entwickelt [160]. Ihre Gleichungen sind eine Mittlung zwischen Aufwärts- und Abwärtsströmung zur Beschreibung einer horizontalen Strömung. Die verwendete Korrelation gibt den Flüssigkeitsanteil wieder. Mit dem vorhandenen Querschnitt des Rondenreaktors wurde die Geschwindigkeit der Flüssigkeit abgeschätzt.

$$\Gamma_{fl} = -0,026 + 0,157 \left(\frac{\dot{m}_{fl}}{\dot{m}_{gas}} \right)^{0,24} \quad (3.5)$$

So lässt sich mit der Simulation eine Verbesserung der Übereinstimmung mit den

Messwerten erzielen. Abbildung 3.18 zeigt die Übereinstimmung unter der Nutzung der Korrelation wobei zunächst eine Dehydrierung des LOHCs zu H0-DBT angenommen wurde. Die Spezies H12-DBT und H6-DBT werden nicht berücksichtigt. Aufgrund der verfügbaren HPLC-Messungen, welche auch teildehydrierte Spezies erfassen, wird im folgenden Abschnitt auf die Parameterschätzung zur Berücksichtigung aller gemessenen Spezies eingegangen.

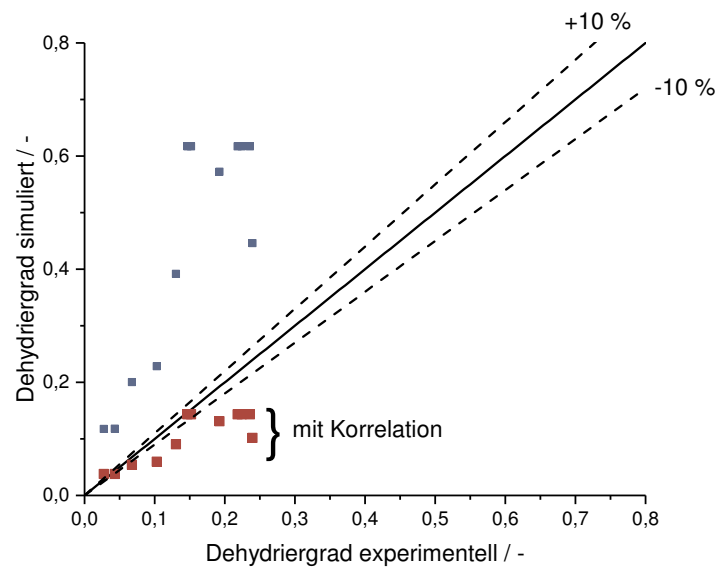


Abbildung 3.18: Paritätsdiagramm: Dehydriergrad von PH-DBT aus Simulation ohne (blau) und mit (rot) Berücksichtigung des gebildeten Gasphasenteils anhand der Kinetik von Preuster [48] gegenüber gemessenen Anfangsdehydriergraden an Katalysator 2 bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten.

3.5.2.2 Parameterschätzung

Um die Reaktion genauer zu beschreiben wurde ausgehend von Preusters Ansatz die einzelnen Dehydrierschritte mit jeweils einer Reaktionsrate beschrieben. Unter Vernachlässigung der Rückreaktionen ergeben sich folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen.

$$r_{H18-DBT} = -k_{H18-DBT} C_{H18-DBT}^{n_1} \quad (3.6)$$

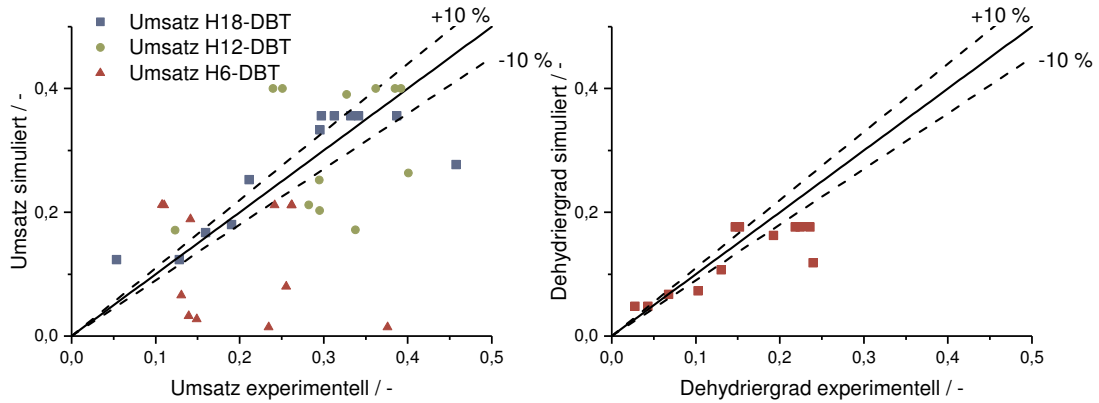


Abbildung 3.19: Paritätsdiagramm für Einzelreaktionen und Gesamtdehydriergrad nach Parameterschätzung.

$$r_{H12-DBT} = k_{H18-DBT} C_{H18-DBT}^{n_1} - k_{H12-DBT} C_{H12-DBT}^{n_2} \quad (3.7)$$

$$r_{H6-DBT} = k_{H12-DBT} C_{H12-DBT}^{n_2} - k_{H6-DBT} C_{H6-DBT}^{n_3} \quad (3.8)$$

Es würden sich für die Anpassung damit 9 Parameter ergeben: Die Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien der Reaktionen sowie die Ordnung der einzelnen Reaktion. Der Einfluss von Wasserstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei vernachlässigt. Als Startwerte für die Anpassung wurden die Werte von Preuster verwendet [48]. In einem ersten Versuch alle 9 Parameter gleichzeitig zu schätzen, ergab sich aufgrund der geringen Datenlagen kein eindeutiges Ergebnis. Die Korrelation zwischen den drei Geschwindigkeitsfaktoren und deren Aktivierungsenergien der Teilreaktionen war sehr hoch. Daher wurden schließlich nur drei Frequenzfaktoren sowie, aufgrund der sehr schlechten Übereinstimmung der Umsätze aus dem zweiten und dritten Reaktionsschritt, auch deren Aktivierungsenergien angepasst. Dadurch konnte einerseits die Übereinstimmung der Simulation mit den Messwerten (vgl. Abb. 3.19) verbessert werden. Andererseits verblieben jedoch noch starke Korrelationen zwischen gewissen Parametern und die Konfidenzintervalle blieben hoch gegenüber dem jeweiligen Wert (siehe Tabelle 3.9). Bei dem letzten Dehydrierschritt ist die Abweichung zwischen Simulation und Messwerten am höchsten.

Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten mit dem Rondenreaktor (siehe Kapitel 6) sowie der Messunsicherheiten mit dem System PH-DBT kann eine große Streuung

Parameter	Wert	Einheit	Konfidenzintervall
$k_{H18-DBT}$	145,62		$2,4 \cdot 10^3$
$k_{H12-DBT}$	$5,34 \cdot 10^{-5}$		$4,6 \cdot 10^{-2}$
k_{H6-DBT}	2,39		$6,1 \cdot 10^3$
$E_{A \ H12-DBT}$	30720	kJ mol^{-1}	$4,1 \cdot 10^6$
$E_{A \ H6-DBT}$	83072	kJ mol^{-1}	$1,3 \cdot 10^7$

Korrelationsmatrix					
	$k_{H18-DBT}$	$k_{H12-DBT}$	k_{H6-DBT}	$E_{A \ H12-DBT}$	$E_{A \ H6-DBT}$
$k_{H18-DBT}$	1,000	0,097	0,016	0,017	0,098
$k_{H12-DBT}$	0,000	1,000	-0,018	-0,020	1,000
k_{H6-DBT}	0,000	0,000	1,000	1,000	-0,019
$E_{A \ H12-DBT}$	0,000	0,000	0,000	1,000	-0,020
$E_{A \ H6-DBT}$	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000

Tabelle 3.9: Geschätzte Parameter und Korrelationsmatrix der Parameterschätzung zur Anpassung der Dehydrierungskinetik von PH-DBT.

der Messergebnisse vorausgesetzt werden. Auch der Umfang der Versuchsparameter ist im Vergleich zu den Messungen am System MCH im Rahmen dieser Arbeit noch eingeschränkt. Die teils sehr geringen Konzentrationen an vollständig dehydriertem DBT sind für die Anpassung einer Kinetik kaum aussagekräftig. Mit identischen Frequenzfaktoren als Startwerte für alle Reaktionen ergab sich eine schlechtere Übereinstimmung und der Gesamtdehydriergrad wurde deutlich unterschätzt.

Die hohen experimentell ermittelten Umsätze an H12-DBT könnten ein Hinweis darauf sein, dass dieser Reaktionsschritt mit der Dehydrierung von H18-DBT gekoppelt ist. Es ist möglich, dass in einem Adsorptionsschritt beide Ringe dehydriert werden oder die Adsorption von H12-DBT stärker ist. Die vollständige Dehydrierung wäre dementsprechend unwahrscheinlicher. Ein ähnlicher Effekt könnte aber auch durch Transferdehydrierung von H12-DBT auf H0-DBT mit der Bildung von H6-DBT erklärt werden. Insgesamt würde ein höherer Dehydriergrad in den Experimenten zu zuverlässigeren Aussagen hinsichtlich der Kinetik führen. Die Abschätzung des Flüssigphasenanteils mittels der Korrelation nach Turpin et al. [160] erscheint plausibel.

3.6 Zusammenfassung

3.6.1 Dehydrierung Gasphase

Mit Hilfe des Rondenreaktors konnte zunächst Kat1 als aktivstes und robustestes Katalysatorsystem bestätigt werden. Mit den durchgeführten Versuchen im Mikrofestbettmodul konnte für den selbst hergestellten Katalysator eine gute Datenlage erzeugt werden, um die Parameter einer Kinetik zu schätzen. Im Vergleich der HP- und LHHW-Kinetiken aus der Literatur ergab sich eine eindeutigere Beschreibung der Reaktion mit dem LHHW Ansatz bei hohem Druck; auch änderte sich der Frequenzfaktor dieses Ansatzes weniger gegenüber dem Literaturwert. Für beide Kinetiken wurde eine druckabhängige Desaktivierung zur Beschreibung der Messdaten hinzugefügt. Das Regenerationsverfahren für Katalysator 1 war erfolgreich, jedoch nimmt nach einigen Regenerationsschritten die Aktivität sehr plötzlich ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist noch ungeklärt; hierfür wäre eine detaillierte Untersuchung der benutzten Katalysatoren notwendig.

3.6.2 Dehydrierung Flüssigphase

Erste Versuche zur Dehydrierung von PH-DBT im Rondenreaktor zeigten, dass bei den relativ niedrigen Gesamtdehydriergraden noch viel H12-DBT vorhanden ist. Die konsekutive Reaktion scheint bei den einstellbaren Verweildauern nicht vollständig abzulaufen. Der maximal erreichbare Dehydriergrad ist auch unter Berücksichtigung der Gasphasenentwicklung im verwendeten Rondenreaktor noch limitiert. Die Entstehung von Wasserstoff selbst aber auch das nicht vollständig optimierte Design des Reaktors scheinen darauf Einfluss zu nehmen.

Insgesamt zeigte sich das verwendete Katalysatorsystem (Kat 2) als ausreichend stabil und aktiv. Platin scheint für die Reaktion das beste Aktivmaterial zu sein. Beim Trägermaterial sind noch Verbesserungen möglich, die hauptsächlich auf der Entfernung von sauren Zentren des Trägers beruhen. Dies zeigte sich insbesondere durch die für den Rondenreaktor notwendige Mahlung des Katalysators 2 anhand erhöhter Nebenproduktbildung. Die Anpassung einer einfachen Kinetik unter Berücksichtigung der Gasphasenentstehung mit einer Korrelationsgleichung zur Berechnung der Flüssigphasenverweilzeit war möglich. Jedoch ist aufgrund der Datenlage und der Messunsicherheiten die Aussagekraft des Modells hinsichtlich der Reaktionsschritte noch begrenzt.

4 Untersuchungen an Membranen

In diesem Kapitel werden Untersuchungen an den Membranen vorgestellt. Das Kapitel gliedert sich in zwei Abschnitte. Der erste Abschnitt widmet sich Versuchen, die sich mit der Permeabilität der Membranen und der Stabilität unter Versuchsbedingungen beschäftigen. Dabei wurden verschiedene Membranen und Materialien untersucht. Im zweiten Abschnitt werden Versuche mit Stoffgemischen gemacht, um Aussagen zum Stofftransportverhalten in den Membranreaktoren (Vergleiche Kapitel 7) treffen zu können.

4.1 Versuchsaufbau und Membranmodule

Für die Versuche mit den Membranmodulen wurden zwei Aufbauten verwendet, die jedoch sehr analog gestaltet sind. Für die Versuche mit kleineren Membranen (siehe Tabelle 4.1), die in ein Reaktorgehäuse integriert waren, wurde die Versuchsanlage aus Kapitel 3.1 genutzt (Anlage 1). Für die Versuche, bei denen die Membran C1 mit größerer Fläche erprobt wurde, wurde der Aufbau gemäss Abb. 4.1 verwendet (Anlage 2).

Die Anlage 2 verfügt dabei über MFCs für die Dosierung von Stickstoff und Wasserstoff im Bereich von $0\text{-}30\text{ l min}^{-1}$ und entsprechende Durchflussmesser für Permeat und Retentat. Als Durchflussmesser kamen zwei MassFlowMeter (Brooks) zum Einsatz. Der gemessene Volumenstrom bezieht sich dabei auf Normbedingungen (NTP). Die Beheizung erfolgt auch für das große Membranmodul C1 elektrisch, wobei das Modul zunächst mit dem elektrischen Heizband umwickelt und dann in einer Einhausung mit einem pulverförmigen Isolationsmaterial (Freeflow) isoliert wurde.

Die untersuchten Module sollen einen weiteren Erkenntnisgewinn gegenüber den Arbeiten von Kreuder [14] und Boeltken [154] erlauben. So wurde z.B. die Tiefe des Katalysatorbettes verändert und mit unterschiedlichen Membranmaterialien gearbeitet, um Einflussfaktoren auf den Wasserstofftransport zu untersuchen.

Das große Modul bestand aus zwei Folien mit mikrostrukturierten Strömungskäneln

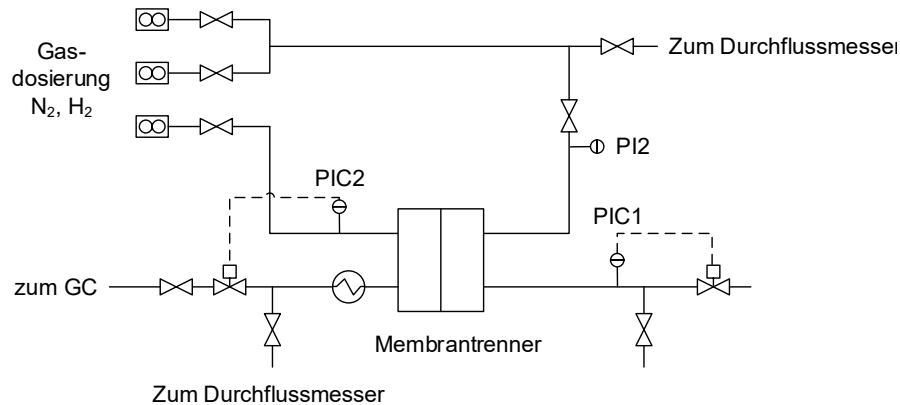


Abbildung 4.1: Schema der Anlage zur Membrancharakterisierung für große Membranflächen mittels Dosierung hoher Volumenströme (Anlage 2)

die zu beiden Seiten der Membran angeordnet sind. Zur zusätzlichen Stabilisierung der Membran wurde eine poröse Sintermetallplatte (ITM 1 mm, Porenradius 30 μm und Porosität ca. 40 %) auf der Permeatseite zwischen Membran und Mikrokanälen eingebracht. Diese Art der Stabilisierung wurde auch bei einem kleineren Modul (A3) umgesetzt.

Bei allen übrigen Modulen wurde die Stabilisierung mittels Lochblechen (LB) zu beiden Seiten der Membran umgesetzt. Die Lochbleche bestanden aus 50 μm dünnen Metallfolien in die Löcher mit etwa 70 μm Durchmesser geätzt waren.

Beide Trägersysteme wurden jeweils mit einer Zirkoniumschicht (YSZ8) als Diffusions-sperrschicht versehen, um Migration von Metall aus dem Träger in die Membran zu verhindern. Die Schichten wurden dabei gesputtert.

Membranmodule mit Lochblech wurden mittels Laser durch den Modulstapel hindurch eingeschweißt. ITM Träger und Membran sowie strukturierte Folien wurden von der Seite mittels Elektrodenstrahlschweißung zusammengeschweißt. Das Modul C1 wurde anschließend für hohe Druckstabilität noch in ein Gehäuse eingeschweißt.

Die Berechnungen der Membranfläche erfolgte auf Basis der Kanäle verfügbaren Fläche. Es ergeben sich daher die Flächen aus folgender Gleichung:

$$A_{\text{Membran}} = N_{\text{Kanäle}} \cdot b_{\text{Kanäle}} \cdot l_{\text{Länge}} \quad (4.1)$$

Als Membranen standen verschiedene Materialien zur Verfügung. Eine Übersicht der verwendeten Metalle bzw. Legierungen ist in Tabelle 4.2 gegeben. Neben reinem Pal-

Modulnr.	Anzahl Kanäle	Kanalbreite	Kanallänge	Membranfläche
-	-	mm	mm	mm ²
A1 bis A5	17	0.2	20	68
B1 bis B3	34	0.2	40	272
C1	340	0.120	69	2815

Tabelle 4.1: Geometrie der Membranmodule und berechnete Membranfläche für die drei verwendeten Membranmodultypen.

ladium in verschiedenen Stärken wurden auch eine Legierung mit Silber getestet und eine Vanadiumlegierung untersucht.

4.1.1 Inbetriebsetzen der Membran

Zum Aufheizen der Membranmodule wurden diese sowohl auf der Retentat als auch Permeatseite mit N₂ gespült. Dabei wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 °C min⁻¹ langsam erhöht, um thermische Spannungen durch unterschiedliche Ausdehnung zu minimieren. Nachdem eine Temperatur von über 350 °C erreicht wurde, wurde der Stickstoffstrom auf der Retentatseite abgestellt und die Membran mit Wasserstoff gespült. Nachdem die Endtemperatur von 400 °C, also die höchste benötigte Temperatur erreicht war, wurde das Spülen mit H₂ noch mindestens 48 h fortgeführt, um die Membran unter Wasserstoff quellen zu lassen und das Membranmaterial mit Wasserstoff zu sättigen. Erst danach erfolgte die Druckerhöhung auf den gewünschten Druck, um die Membran in einem stationären Zustand zu testen.

Für die Versuche mit dem kleinen Modulen standen die in Kapitel 3.2 vorgestellten GC's zur Verfügung um die Retentat- als auch Permeatzusammensetzung zu messen. Für das Modul C1 in Anlage 2 war ein weiterer Gaschromatograph für die Analyse des Permeat- und Retentatstroms verfügbar. Hierbei handelte es sich um einen Agilent 7840s GC mit zwei Säulen HP-Plot Q (30 m x 0.530 mm x 40.00 m) und HP-Molsieb (5 m x 0.530 mm x 25.00 m), der im Wechsel für beide Permeat- und Retentatstrom verwendet wurde. Die verwendete Methode war konzipiert, um neben Wasserstoff und Stickstoff auch einige Kohlenwasserstoffe, wie Kohlenmonoxid oder Methan, zu detektieren.

Alle Membranen wurden zuerst hinsichtlich ihrer H₂-Permeabilität, wie im Folgenden beschrieben, untersucht. Zunächst sollen nur die Ergebnisse, die mit reinem Wasserstoff erzielt wurden, betrachtet werden. Die Ergebnisse mit Gemischen werden in Kapitel 4.3 gesondert betrachtet.

Module	Membrandicke (μm)	Membranmaterial	Hersteller	Herstellungsprozess
A1,A3-A5	12.5	Palladium	GoodFellows	Walzen
A2	4	Palladium-Silber	Sintef	Sputtern
B1	12	Palladium	Hauner	Walzen
B2	16	Palladium	Hauner	Walzen
B3	70	Vanadium-Nickel	NIMS	Walzen/Sputtern
C1	16	Palladium	Hauner	Walzen

Tabelle 4.2: Verwendete Membranmaterialien

4.2 Permeabilitätsmessungen

Zur Bestimmung der Permeabilität der Membran wurde der Druck unter reiner Wasserstoffatmosphäre variiert sowie die Temperatur um mindestens drei Stufen variiert. Dazu wurde mittels Druckhalteventil und ausreichend hoher Wasserstoffdosierung ein konstanter Druck eingestellt. Die Druckänderung erfolgte dabei möglichst langsam (ca. 2 bar/min), um die Membran zu schonen. Auf der Permeatseite lag Umgebungsdruck an. Die Messungen erfolgten ohne Spülgas der entsprechende Eingang wurde während der Messung geschlossen. Folglich sind der Wasserstoffdruck auf Permeat und Retentatseite direkt zugänglich aus der Messung.

Zur Messung der initialen Permselectivität wurden die Membranen nach der Permeabilitätsmessung längere Zeit mit reinem Stickstoff gespült und danach analog zu den Wasserstoffpermeabilitätsmessungen der reine N_2 -Fluss auf der Permeatseite gemessen. Die Permselectivität wurde nach Gleichung 2.19 bestimmt.

Aus den Versuchswerten der Wasserstoffpermeation wurde eine Aktivierungsenergie sowie ein präexponentieller Faktor gemäss Gleichung 2.16 unter Annahme von $n=0,5$ geschätzt. Diese Daten sollen zum Vergleich der Einzelnen Membranen verwendet werden. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.3.

Die Aktivierungsenergien für die meisten Membranen liegen im zu erwartenden Bereich von etwa 10-14 kJ mol^{-1} . Für Modul Kreuder02 ergibt sich aufgrund weniger Messwerte die zur Anpassung verwendet werden konnten, die größte Abweichung. Mit diesem Membranmodul wurden bei einer Kontrollmessung bei 350 °C deutlich andere Permeanzen festgestellt, als bei der vorhergegangenen Charakterisierung erzielt wurden. Dies mag daran liegen, dass Modul Kreuder02 die erste Membran war, bei der zusätzlich Lochbleche zur Stabilisierung verwendet wurden. Daraus resultiert ein großer relativer Fehler bei der Permeanzmessung, auf den im Abschnitt 4.2.1 noch genauer eingegan-

Membran- modul	Trä- ger	Permeabi- lität	Q_0	E_A	initiale Perms- elektivität
-	-	mol s^{-1} $\text{Pa}^{-0.5} \text{ m}^{-1}$	mol s^{-1} $\text{Pa}^{-0.5} \text{ m}^{-2}$	kJ mol^{-1} K^{-1}	-
aus Boeltken	-	$1,56 \cdot 10^{-8}$	0,0208	14,55	30000
Kreuder01	-	$2,41 \cdot 10^{-8}$	0,0323	14,454	3000
Kreuder02	LB	$1,63 \cdot 10^{-8}$	0,2496	27,246	25000
Kreuder03	LB	$2,13 \cdot 10^{-8}$	0,0365	15,866	111691
A1	LB	$1,46 \cdot 10^{-8}$	0,009	10,549	7330
A2	LB	$1,24 \cdot 10^{-8}$	0,0315	11,994	40
A3	ITM	$2,51 \cdot 10^{-8}$	0,00713	8,021	∞
A4	LB	$2,71 \cdot 10^{-8}$	0,016	10,047	∞
A5	LB	$1,51 \cdot 10^{-8}$	0,014	10,01	408
B1	LB	$2,02 \cdot 10^{-8}$	0,013	10,849	∞
B2	LB	$3,02 \cdot 10^{-8}$	0,011	8,977	∞
B3	LB	$3,65 \cdot 10^{-8}$	0,1164	27,06	4886
C1	ITM	$2,16 \cdot 10^{-8}$	0,0095	10,21	45000

Tabelle 4.3: Übersichtstabelle der Permeabilität bei 350 °C der verwendeten Membranmodul und Temperaturabhängigkeit (Fit mit $n=0,5$) sowie Permselectivität zu Beginn der Versuche

gen wird. Die deutlich höhere Aktivierungsenergie wird durch einen deutlich größeren Frequenzfaktor ausgeglichen. Die Permeabilität der Membran von Modul Kreuder 02 liegt dadurch auch im Bereich der übrigen Membranen.

Aus der Messreihe fällt auch Modul A2 auf, bei dem eine nur 4 μm dicke Pd-Ag Membran verwendet wurde. Diese zeigt deutlich größere Permeatströme als die übrigen Membranen. Der erhöhte Wert ist auch durch die deutlich höhere Permeabilität der Legierungsmembran zu erklären. Jedoch kam es aufgrund der dünnen Membran zu einer schlechteren Selektivität.

Anders verhält sich auch Membran B3, bei der die höhere Aktivierungsenergie durch Vanadium als Hauptkomponente verursacht wird. Zwar besitzt Vanadium eine etwas höhere Permeabilität, aber aufgrund der höheren Dicke der Membran lies sich insgesamt deutlich weniger Wasserstoff abtrennen als bei den übrigen Membranen.

Die bisherige Anpassung beruht auf der Vernachlässigung von Hysthereseeffekten und geht davon aus, dass die Membran vollständige Gleichgewicht im Gleichgewicht betrieben wird. Um dies zu überprüfen wurde mit Membran A1 sowie A3 eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Zeitabhängigkeit der Ergebnisse diskutiert wird.

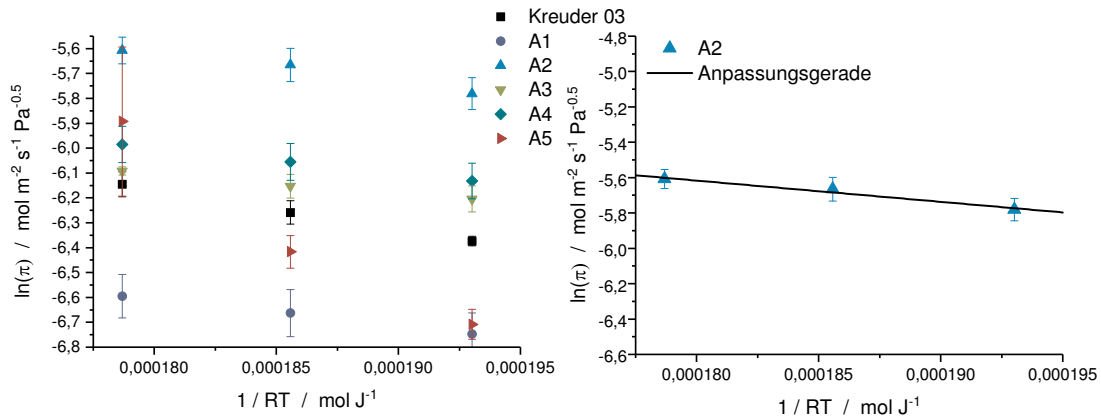


Abbildung 4.2: Arrheniusplot für verschiedene Membranen im Bereich von 400-350 °C mit Angabe der Fehlerbalken der berechneten Permeanz (links). Anpassungsgerade mit Angabe der Fehlerbalken zur Parameterschätzung von Q_0 und E_A für Membran A2 im Arrheniusplot (rechts).

4.2.1 Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor

Um die Genauigkeit der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors zu bestimmen wurde die Permeanz der verschiedenen Membranen beiden jeweiligen Temperaturen jeweils für alle gemessenen Drücke gemittelt und die Standardabweichung berechnet. So ergibt sich für die Permeabilität für Membran A2 über den Arrheniusansatz nur eine Genauigkeit von $\pm 20 \%$ berücksichtigt man die Standardabweichung der Permeanzen. Die schlechte Genauigkeit kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen können Druckschwankungen bzw. Hysterese in den Versuchen auftreten. In Bezug auf letzteres ist die Zeit zwischen den Messungen kritisch zu hinterfragen. Zum anderen weisen nicht alle Membran eine ideale Selektivität auf. Hier kann der Permeatstrom durch Fehlstellen die Abweichung von Sieverts Gesetz verursachen. Abweichungen von dem idealen Gesetz nach Sievert's können durch Variation des Parameters n identifiziert werden (siehe Abb. 4.3).

Abbildung 4.3 zeigt, dass die Standardabweichung der Permeanz bei 375 °C für n größer 0,5 für Membran C1 und A2 stetig abnimmt. Dieses Verhalten ist vor allem bei Membran C1 ausgeprägt. Im Falle von Membran A2 kann die schlechte Permselectivität Ursache für die Abweichung sein, da ein nicht unerheblicher Teil des Permeatstromes durch den Defekt in der Membran zustande kommt. Bei Modul C1 handelt es sich um die Variante mit porösen Träger und deutlich größerer Fläche. Dieses Modul wurde über einen weiten Druckbereich getestet weshalb der Transportwiderstand des Trägers

Wert	Membran A2	Membran A2	Membran A3	Membran A3
E_A	11008,93	10990,34	8163,98	8290,83
Q_0	$3,99 \cdot 10^{-4}$	0,02617	$6,53 \cdot 10^{-4}$	0,01028
n	0,794	0,5	0,689	0,5
Konfidenzintervalle der Parameter				
E_A	134600	137800	194100	197000
Q_0	0.02316	0.3499	0.05858	0.3736
n	3.76	–	5.769	–
Bestimmtheitsmaß der Anpassung an Messwerte				
R^2	0.993	0.963	0.973	0.964

Tabelle 4.4: Parameterschätzung für E_A und Q_0 von Membran A2 und A3 für $n=0,5$ und variables n mit Kennwerten zur Güte der Parameterschätzung.

Einfluss auf den Permeatstrom haben kann.

Schätzt man vergleichsweise die Parameter für Membran A2 und A3 mit dem zusätzlichen Parameter n kann die Genauigkeit der Wiedergabe der Messwerte verbessert werden. Bei A3 handelt es sich um Membranmodul mit porösem Träger. In Tabelle 4.4 sind die Schätzwerte von E_A und Q_0 bei fixem $n=0,5$ sowie bei variablen n gegeben. Bei letzterer Variante ergeben sich für beide Module n-Werte grösser 0,5 wobei der Wert für Membran A2 deutlich höher ist. Für Modul A3 wird durch variables n nur eine geringe Verbesserung der Anpassung (R^2) an die Messungen erreicht.

Für die Anpassungen ergeben sich breite Konfidenzintervalle (mit einer Sicherheit von 95 %) für die Parameter. Bei $n=0,5$ sind die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor relativ stark korreliert. Bei der Anpassung des Exponenten n kann dies leicht reduziert werden.

Die real zur Verfügung stehende Fläche der Membran hat Einfluss auf den Wert des Frequenzfaktors. Dies wird durch die geringeren Werte von Q_0 Modul Kreuder03 und A1 im Vergleich zu Kreuder01 deutlich. Die Lochbleche erhöhen zwar die Stabilität der Membran, führen aber zu einer messbaren Verringerung des Wasserstoffstroms und damit des Frequenzfaktors.

4.2.2 Flächenanpassung

Alternativ zur Berechnung der Permeabilität, lässt sich aus den Permeanzwerten eine zur Verfügung stehende Fläche berechnen. Da Aktivierungsenergie sowie das Produkt aus Frequenzfaktor und Membrandicke für alle Membranen des selben Materials gleich

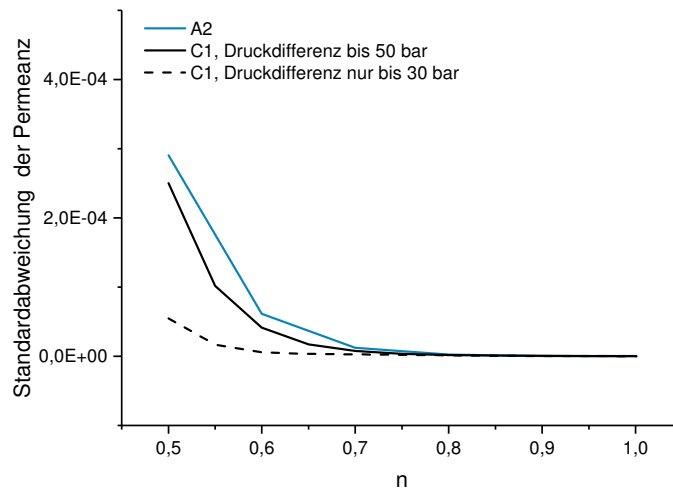


Abbildung 4.3: Einfluss des gewählten n auf die Standardabweichung der H_2 -Permeanz für Membranmodule A2 und C1 bei 375 °C.

sein sollte, kann der von Böltken et al. mit einem Modul ohne zusätzlichen Träger bestimmte Wert [154], der in guter Übereinstimmung zur Literatur ist, als Referenz verwendet ($Q_0=0.0208$ [$\text{mol s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5} \text{m}^{-2}$], $E_A=14.55$ [$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]) werden. Dadurch ergibt sich eine Membranfläche, die mit der angenommenen theoretischen Fläche aus Tabelle 4.1 verglichen werden kann. Dies ist vor allem interessant, möchte man die Flächenänderung durch die Verwendung von Lochblechen bestimmen. Die Lochbleche wurden zwar durch Stifte während des Zusammenbaus zentriert, jedoch stellt das nicht sicher, dass die Löcher exakt übereinanderliegen. Der reale Diffusionsweg des Wasserstoffs entspricht daher nicht notwendigerweise der Dicke.

In Abbildung 4.4 sind die relativen Flächen dargestellt, welche sich für die Membranmodule gegenüber den Messdaten vom Modul aus Boeltken ergeben [154]. Es fällt eine gewisse Schwankung innerhalb dieser Werte auf. Für Membran A3 und A4 ergibt sich eine relative Fläche >1 , mit A1 und A5 jedoch <1 . Dies zeigt sich bereits in der Berechnung der Permeabilität. Weiterhin fällt auf, dass diese Werte teilweise druckabhängig sind. Ein Anstieg der relativen Fläche mit dem Druck, insbesondere bei Membran A1, ist zu beobachten. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen ist eine Verformung der Membran möglich. Zum Anderen ist dieser Effekt auch bei Membran A3 zu beobachten, welche aufgrund des porösen Trägers kaum der mechanischen Belastung ausgesetzt ist. Es ist vielmehr anzunehmen, dass sich hier der Plattenstapel durchbiegt und so auch mehr Fläche oberhalb der Kanalstege zugänglich wird.

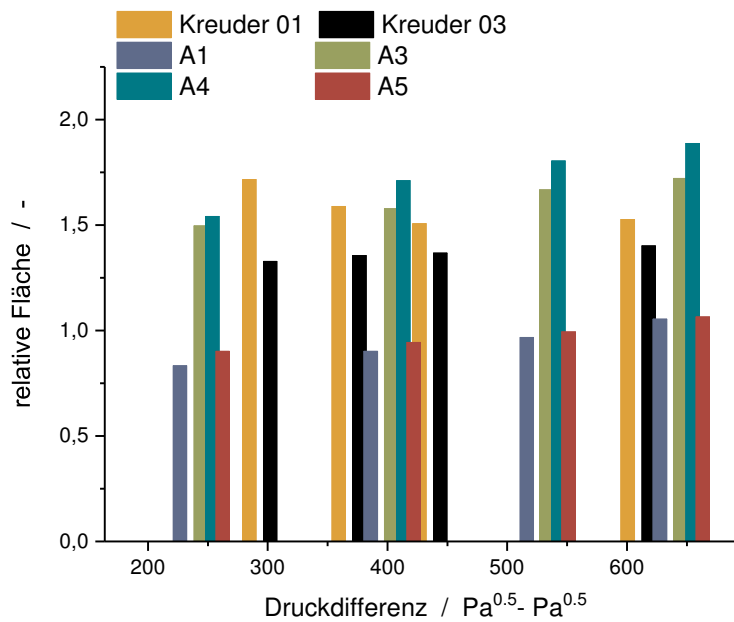


Abbildung 4.4: Frei zur Verfügung stehende relative Permeationsfläche der verschiedenen Membranen bei 350°C in Abhängigkeit der Druckdifferenz berechnet anhand einer Referenzpermeabilität aus Böltken et al. [154].

Um die Annahme einer Verformung der Membran zu überprüfen wurde Membran B1 verkehrt herum eingebaut und wiederaufgeheizt. Das heißt Permeatseite und Retentatseite wurden vertauscht. Die Bestimmung der Permeabilität lieferte in diesem Einbauzustand kaum unterschiedliche Werte (Permeabilität 350°C : $2,03 \cdot 10^{-8}$ zu $2,02 \cdot 10^{-8}$). Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf der relativen Fläche bzw. des Fluxes im getauschten Einbauzustand. Der Flux nimmt von einem etwas geringeren Startwert <1 auf Werte leicht über 1 bei größerer Druckdifferenz zu. Aufgrund dieser Beobachtung kann davon ausgegangen werden, dass die Wiederaufheizung keinen Einfluss auf die Permeabilität hatte bzw. die Fläche die zur Verfügung steht in beide Richtungen in etwa gleich groß ist.

Um die Verformung mit einem Wert zu belegen, soll anstelle der Flächenanpassung im Folgenden eine Durchbiegung abhängig von der angelegten Druckdifferenz berechnet werden. Peters et al. haben ähnliche Membran bei etwas niedrigeren Drücken getestet und die Durchbiegung der Membran anschließend im REM untersucht [161]. Dabei zeigten sich deutliche Verformungen über dem Permeatkanal. Auch bei früheren Untersuchungen am IMVT wurden diese Verformungen in REM-Aufnahmen festgestellt [14]. Zur Berechnung der Durchbiegung dient die Messreihe von Membran A2. Es ergibt sich

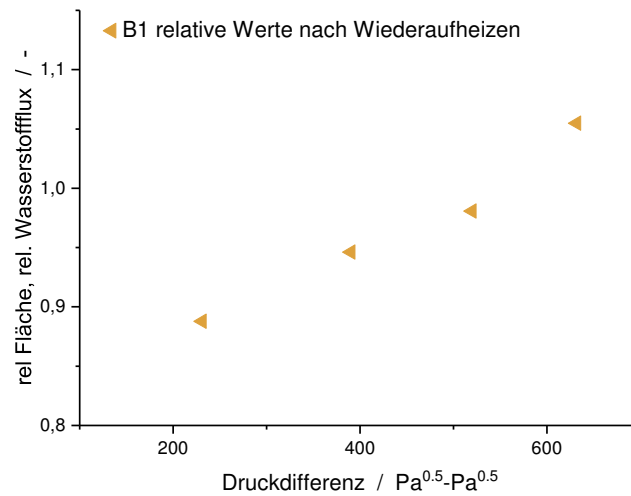
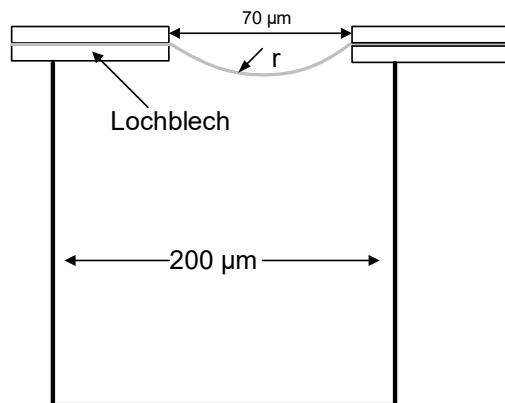


Abbildung 4.5: Relativer Fluxes bzw. relativ zur Verfügung stehende Membranfläche für Modul B1 bei getauschter Einbaurichtung gegenüber ursprünglichen Messwerten bei 350 °C, 1 bar Permeatdruck.

eine Flächenzunahme von etwa 20 % bei maximalem Druckverhältnis. Aus diesem Wert kann eine Krümmung der Membran angegeben werden. Diese ist in Abb. 4.6 schematisch dargestellt. Als Größe wird mit Hilfe des Radius r der Löcher die Fläche eines Kugelabschnitts berechnet und daraus eine Höhe h , die die Tiefe der Verformung in das Loch widerspiegelt (siehe Gleichungen 4.2 und 4.3). Dabei ist N die Anzahl der Löcher pro Folie, aus der sich die Gesamtfläche ergibt. Eine Verringerung der Membrandicke durch die Zunahme an Membranfläche wird vernachlässigt. Aus der angepassten Fläche lässt sich nun die Höhe h berechnen, die in der Tabelle von Abbildung 4.6 mit dem anliegenden Druck zu finden ist. Es ergeben sich einige Mikrometer Verformung; Bei Peters et al. wurde die Membran über längere Zeit deutlich stärker in den Kanal verformt [161]. Die Lochbleche haben also tatsächlich eine stabilisierende Wirkung auf die Membran.

Abbildung 4.7 (links) zeigt die Reduzierung der effektiven Membranfläche durch die Lochbleche. Zwischen Membran Kreuder01 und A5 ergibt sich eine Reduzierung um bis zu 45 %. Diese Reduzierung ist druck- und temperaturabhängig. Durch höheren Druck und Temperatur nimmt die Fläche zu, was zur Annahme der Durchbiegung passt.

$$A_{gesamt} = N * \pi(h^2 + r^2) \quad (4.2)$$



Mikrokanal Permeatseite

Druck bar	h μm
5	17
7	23
9	26,5

Abbildung 4.6: Links: Schematische Darstellung der Membranverformung mit Lochblechen in dem Kanal. Rechts: Berechnete Durchbiegung h der Membran A2 $70\ \mu\text{m}$ Lochdurchmesser als Funktion des Permeatdrucks.

$$h = \sqrt{\frac{A_{\text{Verformt}}}{N\pi} - r^2} \quad (4.3)$$

4.2.3 Zeiteinflüsse

Die Membranen wurden alle gemäss Kapitel 4.1.1 in Betrieb gesetzt. Bei jeder Änderung von Temperatur oder Druck wurde der Membran immer etwa 1 h Zeit gelassen, um einen stationären Zustand an der Membran zu erreichen.

Um einen Effekt der Wasserstoffaufnahme auf den Wasserstoffflux zu untersuchen, wurden die Membranen A1 und A3 nach einem langen Spülvorgang mit N_2 mit Wasserstoff beaufschlagt. In Abb. 4.8 (links) ist über die gesamte Versuchsdauer von 2000 min eine Zunahme des H_2 -Flux zu beobachten. Insofern sind die 48 h Quelldauer für eine Membran die zuvor nicht mit Wasserstoff beaufschlagt war bei Inbetriebsetzung richtig gewählt.

In den bereits vorgestellten Untersuchungen lag manchmal die Vermutung nah, dass auch das Einstellen eines Gleichgewichts an der Membran während der Permeanzmessungen nicht immer vollständig abgeschlossen war und auch 1 h Spülzeit zu kurz war, um stationäre Bedingungen einzustellen. Um dies zu überprüfen wurde mit Membran C1 bei erhöhtem Druck der Flux über die Wartezeit von 1 h kontrolliert (Abb. 4.8, rechts). Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck sind bereits nach wenigen Minuten

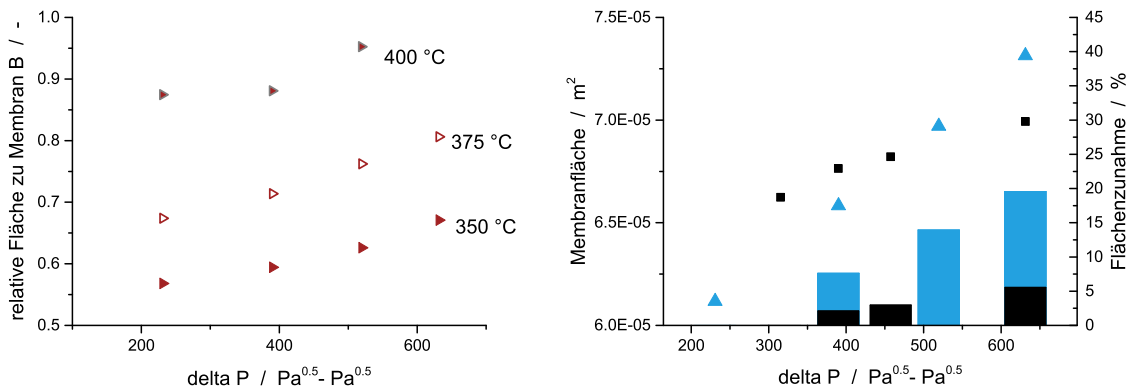


Abbildung 4.7: Links: Verhältnis der Membranfläche zwischen Kreuder 01 (ohne Lochblech) und Membran A5 (mit Lochblech) bei verschiedenen Temperaturen über dem Druck. Rechts: Relative Zunahme sowie Absolutwert der Membranfläche von Membran A2 und Kreuder03 bei 350°C unter reinem Wasserstoff in Abhängigkeit vom Druck und mit relativer Änderung.

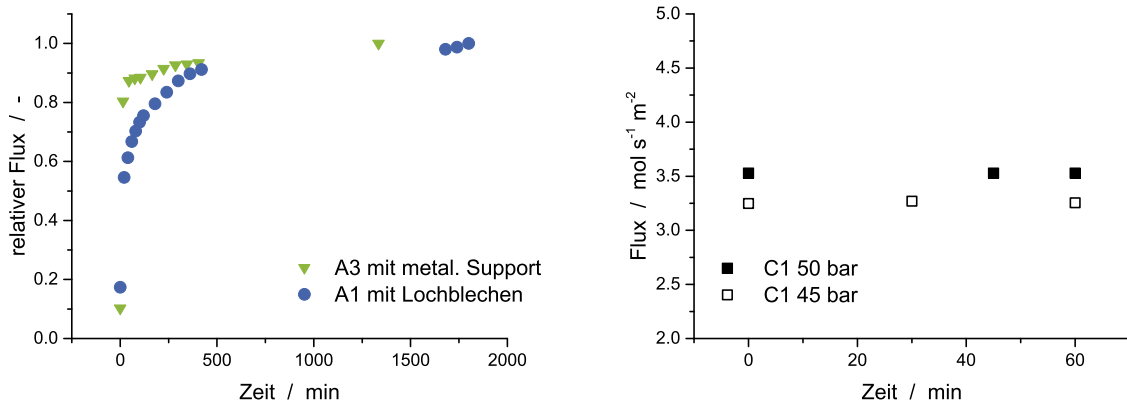


Abbildung 4.8: Links: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffpermeatstroms für Membran A1 und A3 nachdem sie mit zuvor mit N_2 gespült wurde, gemessen bei 350 °C, 9 bar Retentatdruck und 1 bar Permeatdruck. Rechts: Zeitlicher Verlauf des Fluxes für Membran C1 bei 45 bzw. 50 bar, reiner Wasserstoff bei 1 bar Permeatdruck

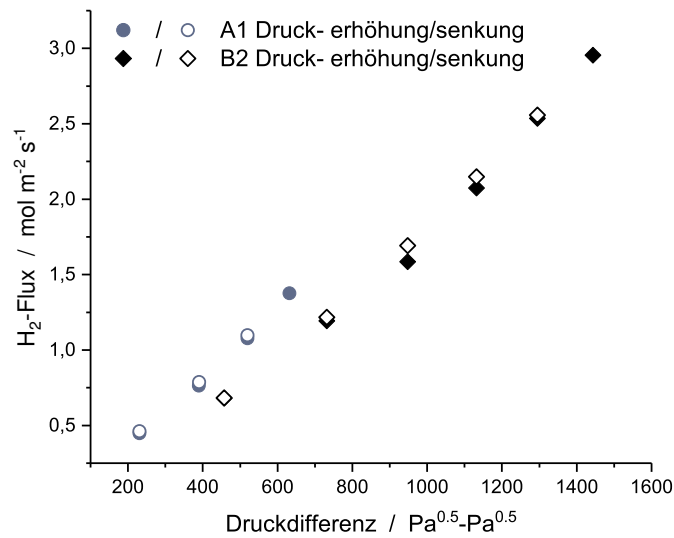


Abbildung 4.9: Fluxbestimmung bei Druckerhöhung und Drucksenkung für Membran A1 und B2 bei 350 °C als Funktion der Druckdifferenz.

konstante Bedingungen erreicht. Darüber hinaus zeigt 4.9 eine gute Reproduzierbarkeit der Fluxmessungen bei Druckerhöhung und Drucksenkung am Beispiel der Modul A1 und B2. Insofern können Fehlerquellen durch instationäre Zustände ausgeschlossen werden.

Weitere Einflüsse, wie etwa die Korngröße und damit der Beitrag der Korngrenzen auf das Permeabilitätsverhalten der Membran wurden nicht untersucht. Hierfür wären sehr lange Messzeiten benötigt worden.

4.2.3.1 Wiederinbetriebsetzen von Membranen

Abschließend wird der Einfluss des Außerbetriebsetzens und Wiederinbetriebsetzens der Membran betrachtet. Hierzu wurden sowohl Membran C1 als auch B1 unter Stickstoffatmosphäre, mit einer Rate von 1 °C min⁻¹ abgekühlt und nach einiger Zeit gemäss dem Inbetriebsetzungsprotokoll wieder aufgeheizt. Abbildung 4.10 zeigt den Wasserstoffflux bei gleichen Bedingungen für Membran B1 und C1 nach der Wiederinbetriebsetzung im Vergleich zu den Werten der Erstinbetriebsetzung. Es zeigen sich nur geringe Abweichungen zwischen den Werten.

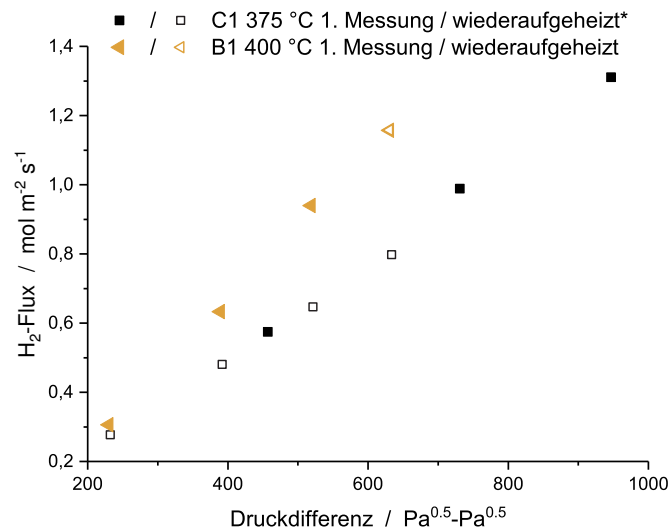


Abbildung 4.10: Vergleich des Wasserstoffluxes bei Erstinbetriebsetzung und Wiederinbetriebsetzung für Membran C1 bei 375 °C und Membran B1 bei 400 °C als Funktion des Differenzdrucks bei 1 bar Permeatdruck.

4.2.4 N₂ Permeabilität

Neben der initialen Permselectivität der Membran ist auch die Permselectivität als Funktion der Zeit interessant. Zur Messung wurden die Membranen nach den Reaktionsversuchen (siehe Kapitel 5) mit Stickstoff für mindestens 1 h gespült und anschließend der N₂-Permeatstrom bestimmt. Dies wurde für die Membranmodule insbesondere nach der Reaktivierung des Katalysators durch Oxidation und Reduktion durchgeführt, um eine Degradation der Membran durch die Reaktivierung zu erfassen. Die initiale Selektivität für alle Membranen ist in Tabelle 4.3 angegeben. Die Messungen an verschiedenen Membranen als Funktion der Anzahl der Regenerationszyklen des Membranmoduls bzw. TOS sind in Tabelle 4.5 zu finden.

Die meisten Membranen zeigen nach Herstellung der Module zunächst eine sehr hohe Selektivität. Dabei bedeutet ∞ einen nicht bestimmbaren Wert, da der Stickstoffstrom zu klein ist. Es liegen folglich kaum Fehlstellen durch die Einschweißung oder Löcher in der Membran vor. Von diesem Zustand "defektfrei" weicht Membran A2 ab, da hier bereits zu Beginn eine geringe Selektivität gemessen wurde. Nach wenigen Stunden TOS und dem 1. Regenerationsschritt war die Membran so defekt, dass auch der LOHC auf der Permeatseite gefunden wurde. Folgeversuche wurden daher gestoppt. Generell zeigt sich, dass die Selektivität nach mehrmaligen Oxidation-Reduktionszyklen

Membran	tos	Regenerationszyklen (Oxidation und Reduktion)	Permselektivität
-	min	-	S
A1	3754	1	13640
A1	6833	2	9655
A1	12144	3	195
A2	1107	0	36
A2	2266	1	5.3
A3	12870	1	n.m.
A3	16860	2	115960
C1	-	0	25000

Tabelle 4.5: Permselektivität einiger Membranen zu unterschiedlichen Zeitpunkten; TOS und Regenerationszyklen gemessen jeweils bei 350 °C und 9 bar Druck

abnimmt. Es ist davon auszugehen, dass bei der Regeneration des Katalysators die Membran stark belastet wird; dies kann durch das Abbrennen von Koksablagerungen auf der Membran oder durch die partielle Oxidation der Membran verursacht sein. Es fällt generell auf, dass die Degradation einer Membran mit einer geringeren initialen Selektivität deutlich stärker ausfällt. So ist zum Beispiel bei Membran A3 erst nach der zweiten Regenerationszyklus ein sehr geringer Stickstoffstrom messbar. Bei Membran B1 konnte auch nach zweimaliger Oxidation noch kein Stickstoff gemessen werden (nicht aufgeführt).

Einfluss auf die Permselektivität kann das Wiederinbetriebsetzen haben. Bei Membran B1 wurde bei 2-maliger Wiederinbetriebsetzung auch kein Absinken der Selektivität festgestellt; die N₂-Ströme waren nicht messbar. Anders verhält es sich bei Membran C1 und Membran A3. Bei beiden Membranen wurde nach Wiederinbetriebsetzen ein etwas größerer Stickstoffstrom gemessen.

Nach jedem Regenerationszyklus wurde neben der Selektivität auch die H₂-Permeanz der Membran bestimmt. Die Permeanz nimmt dabei nach dem 1. Regenerationszyklus deutlich zu. Es werden deutlich höhere Werte gemessen (siehe Abb. 4.11. Dieses Verhalten wurde bereits von Mejdell et al. beobachtet [150] siehe Abschnitt 2.5.1.3) Die erhöhte Permeanz nimmt bei Membran B1 auch bei weiterer Regeneration nicht weiter zu und die Selektivität bleibt konstant. Bei Membran A1 dagegen erhöht sich die Permeanz nach der zweiten Regeneration. Dies ist mit einer gleichzeitig geringer werdenden Selektivität gekoppelt und erklärt den weiteren Anstieg der H₂-Permeanz. Aufgrund

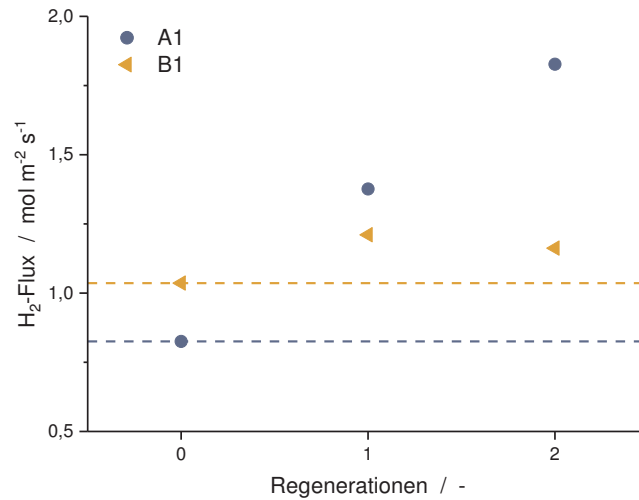


Abbildung 4.11: Wasserstoffflux für Membran A1 und B1 über der Anzahl der Regenerationsschritte. Gemessen bei 350 °C und 9 bar bei einem 1 bar Permeatdruck.

dieser Beobachtungen sollte möglichst auf Regeneration des Katalysators verzichtet werden oder die Regenerationsbedingungen abgemildert werden. Eine höhere Permeabilität ist oftmals mit einem Rückgang Selektivität verbunden.

4.3 Stofftransport

Neben der Qualität der Membranen sind auch die Transporteigenschaften des Trennapparates für die Kombination von Reaktion und Trennung wichtig. So wurde der Stofftransport in den Mikrokanälen, der die Effizienz des Abtrennprozesses beeinflussen kann untersucht. Dazu wurden Gemische aus Stickstoff und Wasserstoff dosiert, um eventuelle Limitierungen aufzudecken. Dabei wurde teilweise ein erhöhter Permeatdruck eingestellt, der für die Zwischenspeicherung von Wasserstoff im LORC oder für eine Kompression des Wasserstoff vorteilhaft wäre. In Tabelle 4.6 sind die untersuchten Parameter wiedergegeben. Die Versuche bei Retentatdrücken über 30 bar wurden lediglich mit Membranmodul C1 durchgeführt, da nur dieses dafür geeignet ist. Bei den kleinen Modulen wurden jeweils identische Bedingungen zur Vergleichbarkeit gewählt. In einigen Versuchen wurden Gemische von Helium anstatt Stickstoff mit Wasserstoff verwendet, um den Diffusionskoeffizienten der Mischung gezielt zu beeinflussen. Dies ist notwendig, da in den Mikrostrukturen laminare Bedingungen herrschen und da-

Retentatdruck	Wasserstoffanteil	Permeatdruck
bar	-	bar
5-30	0,5-0,75	1
5-30	0,5	1
45-50	0,75	1
45-50	0,75	10-20

Tabelle 4.6: Übersicht über die verwendeten Versuchsbedingungen für die unterschiedlichen Gemische zur Bestimmung des Stofftransportes.

Gemisch	Diffusionskoeff.	kin. Viskosität
-	$m^2 s^{-1}$	$m^2 s^{-1}$
H ₂ in Stickstoff	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$8,99 \cdot 10^{-6}$
H ₂ in Helium	$4,64 \cdot 10^{-5}$	$3,22 \cdot 10^{-5}$
H ₂ in Methylcyclohexan	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.7: Diffusionskoeffizienten von H₂ in verschiedenen Gasmischungen

her der Stofftransportkoeffizient nicht durch die Gasgeschwindigkeit beeinflusst werden kann. In diesem Zusammenhang kamen auch einige Versuche mit Methylcyclohexan und Stickstoff im Gemisch mit H₂ zum Einsatz.

In Tabelle 4.7 sind die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in den Gemischen angegeben. Diese wurden aus Stoffdaten berechnet. Es zeigt sich, dass mit den Mischungen Unterschiede von über 50 % für den Diffusionskoeffizienten möglich sind.

In Abbildung 4.12 (links) sind die Abtrenngrade für N₂-Mischungen in verschiedenen Modulen gezeigt. Mit dem Modul C1 sind aufgrund der deutlich größeren Membranfläche höhere Volumenströme, zur Einstellung ähnlicher Abtrenngrade wie in den verglichenen Modulen, notwendig. Die Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil des Gemisches ist generell sehr schwach ausgeprägt, was durch den niedrigen Gesamtabtrenngrad erklärbar ist. Abbildung 4.12 zeigt die Abhängigkeit des Abtrenngrades vom Gesamtfluss für die selben Module. Mit höherem Gesamtvolumenstrom nimmt die Abtrennrate ab. In diesem Fall sind die Membranen bereits hinsichtlich ihres erreichbaren H₂-Flux ausgelastet. Da einerseits bei geringen Flüssen sehr hohe Abtrenngrade erreicht werden und andererseits die Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil gering ist, ist davon auszugehen, dass der Transport des Wasserstoffs zur Membran schnell genug ist.

Um die verschiedenen Messungen an unterschiedlichen Membransystemen miteinander vergleichen zu können und mögliche Stofftransportlimitierungen abschätzen zu können, muss die Effizienz der Abtrennung berechnet werden. Dazu muss die Abtrennleistung in Gemischen auf eine maximale Abtrennleistung ohne Einfluss von Stofftransport

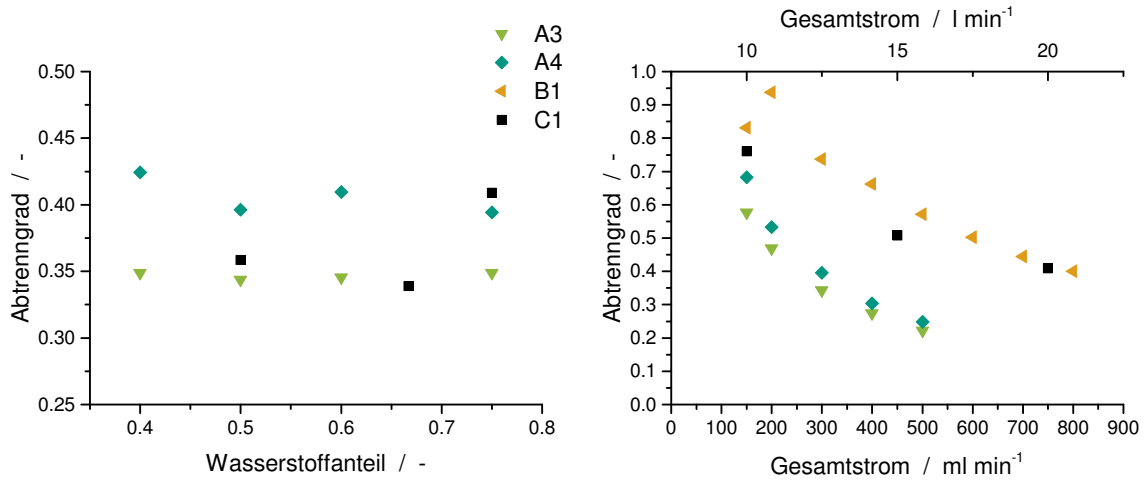


Abbildung 4.12: Links: H₂-Abtrenngrade mit verschiedenen Membranmodulen über dem Wasserstoffanteil in N₂ aus Messungen an Modul A3 und A4 bei 9 bar, 300 ml min⁻¹ und 350 °C. Sowie an Modul C1 bei 30 bar, 20 l min⁻¹ und 375 °C. Rechts: H₂-Abtrenngrade als Funktion der Flussrate für Module A3, A4 und B1 bei 9 bar, 375 °C und Wasserstoffanteil 0,5 in N₂. Für Modul C1 bei 30 bar, 375 °C und Wasserstoffanteil 0,75 in N₂.

bezogen werden. Dazu soll der in Kapitel 2.5.2 definierte effectiveness factor verwendet werden. Für die Berechnung von Gleichung 2.26 wird ein Stoffübergangskoeffizient k_g benötigt. Im folgenden werden die dazu bereits vorgestellten Berechnungsmethoden miteinander verglichen.

Da der effectiveness factor kein integraler Wert ist, sondern vom sich ändernden Wasserstoffpartialdruck beeinflusst wird, wurde eine Mittelung des Faktors anhand der Bedingungen zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang vorgenommen. Eine Übersicht der berechneten Werte des effectiveness factors ist in Abbildung 4.13 gegeben.

Zwischen den in der Literatur vorgeschlagenen Berechnungsmethoden von k_g ergeben sich deutliche Unterschiede bezüglich des daraus resultierenden effectiveness factor. Während die Korrelation von Hou et al. [145] und Catalano et al. [157] von der Reynoldszahl abhängen und als charakteristische Länge die Membranlänge verwendet wird, ist bei Boeltken et al. [154] die Kanalhöhe relevant und es ergeben sich damit konstante Werte unabhängig von der Flussrate. Während mit der Korrelation von Catalano et al. eher große Werte von k_g und η berechnet werden, ergeben sich deutlich geringere Werte für k_g und η nach Hou et al.

Mit dem konstanten k_g nach Boeltken et al. ergibt sich kaum Einfluss des Gesamtflusses auf den effectiveness factor. Damit wird deutlich, dass der effectiveness factor durch k_g

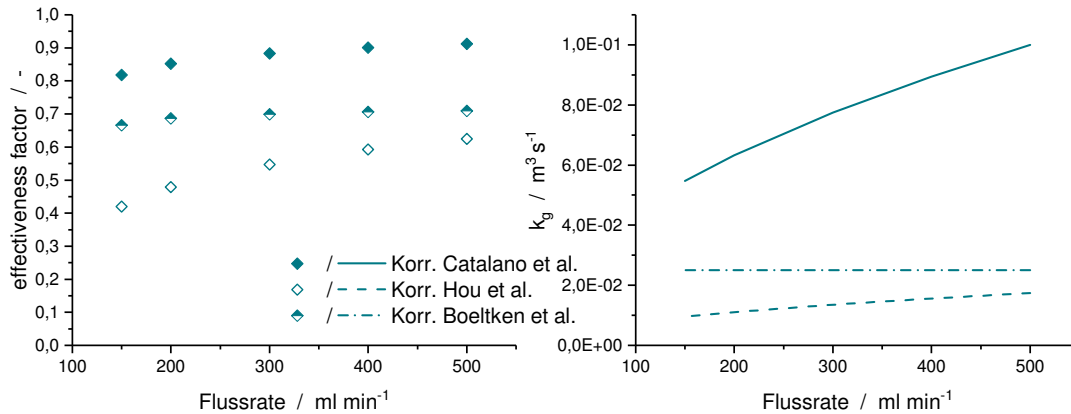


Abbildung 4.13: Berechneter effectiveness factor (links) und Stoffübergangskoeffizient k_g (rechts) als Funktion des Gesamtflusses für die Messung an Modul A4 bei 350 °C, $p=9$ bar, 1 bar Permeatdruck und einer Feedzusammensetzung von 50 vol.% H_2 in Stickstoff.

stark beeinflusst wird. Daher muss sichergestellt werden, dass der Stoffübergangskoeffizient möglichst exakt zu den Bedingungen der Messungen passt.

Da bei den meisten Modulen im Vergleich zur Arbeit von Boeltken et al. auf der Retentatseite kein Kanal vorliegt sondern ein mikrostrukturiertes Festbett, können teilweise konvektive Beiträge der Strömung den Stoffübergangskoeffizient k_g beeinflussen. Mittels Gleichung 4.4 kann mit dem gemessenen H_2 -Flux ein mittlerer Partialdruck von H_2 p^* an der Membranfläche berechnet werden. Die Stofftransportgleichung für die Gasphase (4.5) lässt sich nach k_g umstellen. Verwendet man für p_m den mittleren Wasserstoffpartialdruck aus der Reaktorbilanz ergibt sich ein Mittelwert für k_g .

Eine Alternative dazu stellt die in Kapitel 5.2 beschriebene Simulation eines Membranreaktormoduls dar. Dabei lässt sich das Wasserstoffpartialdruckprofil genau nachvollziehen, indem sichergestellt wird, dass die Bilanzen um den Reaktor den Ergebnissen der Messungen entsprechen. Dabei kann in einer 1-Dimensionalen Simulation der effectiveness factor verwendet werden, der den Wasserstoffpartialdruck an der Membran soweit verringert, dass die Messergebnisse reproduziert werden. Daraus lässt sich wiederum k_g bestimmen.

$$j_{H_2} = \pi(p^{*0,5} - p_{permeat}^{0,5}) \quad (4.4)$$

$$j_{H_2} = \frac{k_g}{RT}(p_m - p^*) \quad (4.5)$$

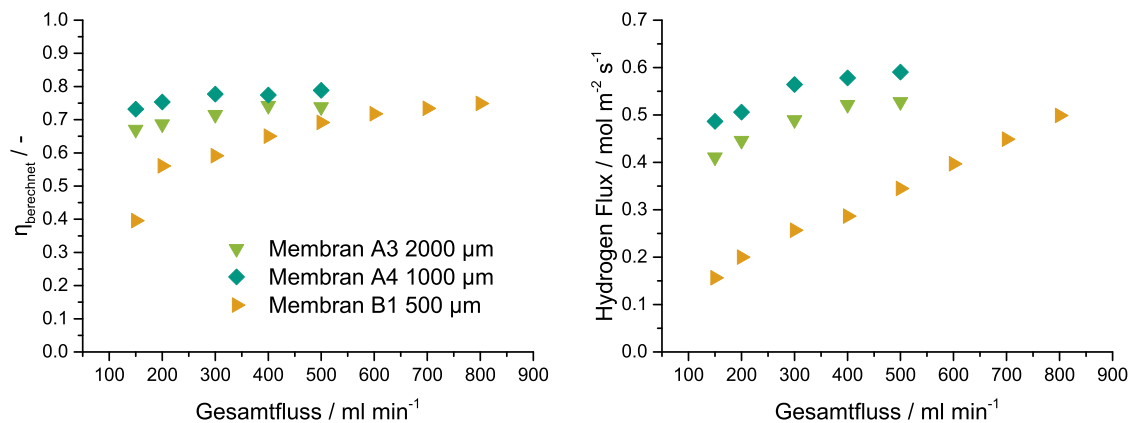


Abbildung 4.14: Vergleich der effectiveness factors basierend auf Simulationsmodell des Membranreaktormoduls für verschiedene Betthöhe mit Modulen A3, A4 und B1 bei 350 °C, 9 bar und 50 vol.% H₂ in Stickstoff als Funktion des Feedstroms.

Da sich aus beiden Methoden keine wesentlichen Unterschiede ergaben, wird im folgenden k_g und η aus der Simulation bzw. dem Mittelwert der Reaktorbilanz mit den aus der Korrelation berechneten Wert verglichen.

In Abbildung 4.14 ist zu sehen, dass die Effizienz der H₂-Abtrennung und der H₂-Flux bei Reduktion der Betthöhe von 2000 μm nach 1000 μm zunimmt (Modul A3 und Modul A4). Auffällig ist der Flux für das Modul B1 mit 500 μm Betthöhe. Es ergibt sich auf den ersten Blick eine schlechtere Effizienz als erwartet. Der Flux als auch der effectiveness factor steigen im Gegensatz zu den Modulen A3 und A4 mit zunehmenden Volumenstrom bei Modul B1 linear an. Die Erklärung für die scheinbar kleine Trenneffizienz bei Modul B1 ist damit erklärbar, dass durch die fast 4-mal größere Membranfläche mehr Wasserstoff abgeführt werden kann, weshalb bei niedrigen Flüssen bereits eine fast vollständige Abtrennung erreicht wurde. Es ist also davon auszugehen, dass bei noch höheren Strömen dann ähnliche oder bessere Effizienzen erreicht werden. Aufgrund der Limitierung in der Dosierung waren jedoch keine höheren Ströme im Experiment möglich. Die Abweichung von den berechneten Werten nach Boeltken ist relativ groß und es ist davon auszugehen, dass die Strömung durch das Katalysatorbett einen stärkeren Einfluss hat als gedacht.

In Abbildung 4.15 sind Effizienz- und k_g -Werte für Modul C1 und Modul B3, die Kanäle auf der Retentatseite besitzen, als Funktion der Temperatur bzw. des Drucks dargestellt.

Betrachtet man Modul B3 so nimmt k_g mit niedrigerer Temperatur leicht zu. Auf-

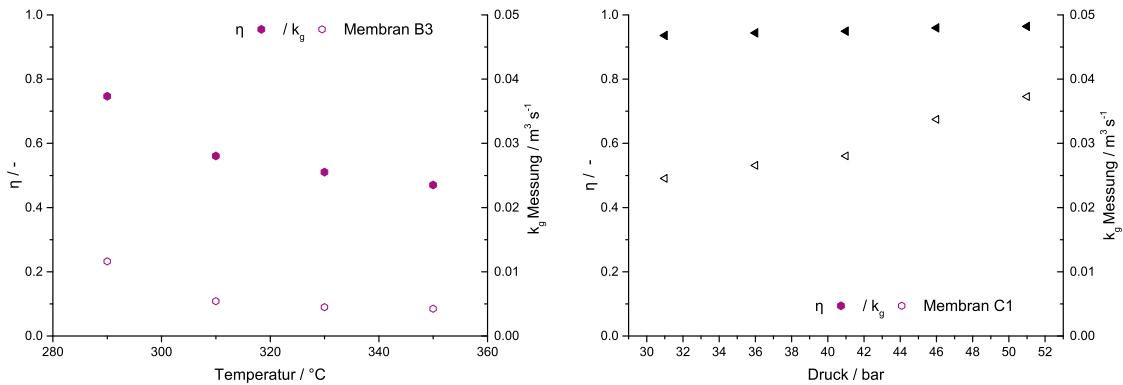


Abbildung 4.15: Effectiveness factor und k_g für Module mit Kanälen auf der Retentatseite. Links: Werte für Modul B3 (18 bar, 300 ml min^{-1} , 30 vol.% H_2) als Funktion der Temperatur. Rechts: Werte für Modul C1 ($375 \text{ }^\circ\text{C}$, 15 l min^{-1} , 75 vol.% H_2) als Funktion des Drucks.

grund des geringen Abtrenngrades an der Vanadiummembran wird der Nutzungsgrad mit dem Anstieg von k_g verbessert. Insgesamt könnte sein, dass die Fluidverteilung auf die Kanäle nicht optimal ist, da der Gesamtvolumenstrom sehr klein ist. Bei Membran C1 werden bei höheren Drücken sehr hohe effectiveness factoren erreicht, wobei die Abhängigkeit vom Gesamtdruck gering ist. Da Modul C1 nur als Membrantrenner ohne Katalysatorbett mit kleinen Kanälen konstruiert wurde, sind optimale Gesamtvoraussetzungen für einen ausreichend schnellen Stofftransport vorhanden.

4.3.1 Korrelationsentwicklung für k_g

Abschließend soll hier über Anstrengungen berichtet werden, für den Einsatz von Mikrofestbetten eine Korrelation für k_g aufzustellen.

Ausgehend davon, dass der Ansatz von Catalano et al. [157] den Wert von k_g überschätzt und nach Boeltken et al sich theoretisch gute Startwerte ergeben (siehe Abbildung 4.16), aber die Steigung mit größer werdendem Volumenstrom unterschätzt wird, wurde der Ansatz von Hou et al. [145] gemäß folgender Gleichung neu angepasst:

$$k_g = \frac{D_{ij}}{L_c} \text{Parameter}(1) \text{ Re}^{\text{Parameter}(2)} \text{ Sc}^{0.33} \quad (4.6)$$

Mit Hilfe eines MATLAB-Programms wurden die Parameter 1 und 2 in Gleichung 4.6 an die Messungen angepasst. Aus der Optimierung ergeben sich für die beiden Parameter Werte entsprechend der Tabelle 4.8.

Neben der Übereinstimmung von η ist die Beschreibung des korrekten Abtrenngrades

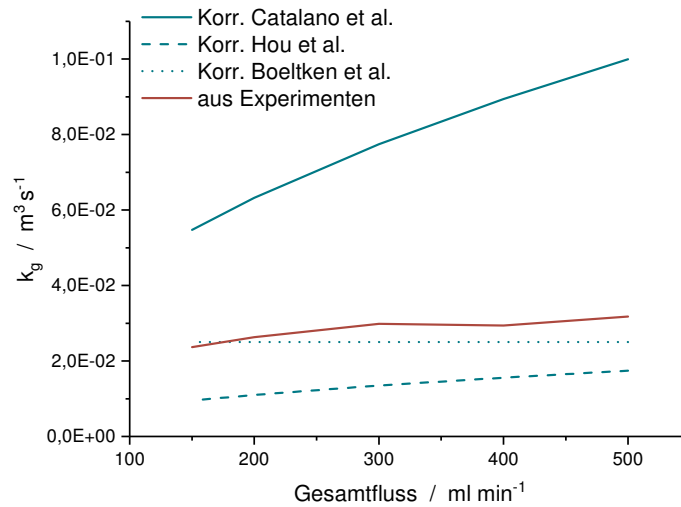


Abbildung 4.16: Vergleich des berechneten k_g für Membran A5 mit den Literaturkorrelationen anhand Messdaten als Funktions des Gesamtflusses bei 350 °C, 9 bar und 50 vol.% H₂ in Stickstoff.

-	Schätzwert
Parameter(1)	9,02
Parameter(2)	0,17

Tabelle 4.8: Schätzwerte der beiden Parameter aus Korrelationsgleichung 4.6 für die Berechnung des Stoffübergangskoeffiziente in Mikrofestbettmodulen.

anhand der neuen Korrelation wichtig. Dazu ist in Abbildung 4.17 die gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messergebnis am Beispiel von Messergebnissen aus Modul A4 gezeigt.

4.3.2 Konkurrenzadsorption in Gasmischungen

In diesem Kapitel werden Untersuchungen mit Gasmischungen gezeigt, bei denen die Komponenten als nicht inert gelten. Gerade bei den Membranreaktorversuchen (siehe Kapitel 5) traten geringere Permeanzen für H₂ in Gegenwart der anderen Reaktanden auf. Neben der bereits diskutierten Transportlimitierung in der Gasphase kann eine Limitierung durch Adsorption von Kohlenwasserstoffen eine Rolle für den H₂-Transport durch die Membran spielen. Kreuder konnte in ihrer Arbeit zeigen, dass sich nach den Versuchen zur Dehydrierung von MCH auch Koksablagerungen auf der Membran finden lassen [14].

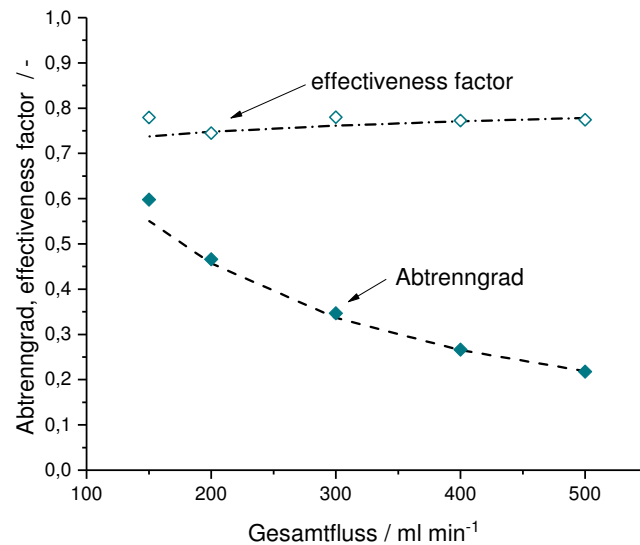


Abbildung 4.17: Vergleich Simulation und Messergebnis für Abtrenngrad und η für Membran A4 als Funktions des Feedstroms bei 350 °C, 9 bar und 50 vol.% H₂ in Stickstoff.

4.3.2.1 Untersuchungen mit CO

Für das Modul C1 standen für entsprechende Untersuchungen zur Co-Adsorption Flaschen mit sogenannten Verenagas zur Verfügung (Zusammensetzung siehe Anhang 8.3.3). Es handelt sich dabei um ein Gemischgas aus der Biomasse-Vergasung, das neben Wasserstoff und Stickstoff auch einige Kohlenstoffspezies enthält. So konnte neben der Abtrennleistung auch die Reinheit des Permeatgases untersucht werden. Dazu wurde der Strom mittels GC-Analyse auf seine Zusammensetzung untersucht. Aufgrund der geringen verfügbaren Menge an Verenagas wurde nur eine begrenzte Anzahl an Versuchen durchgeführt.

Es zeigt sich, dass der H₂-Flux bei gleichen Bedingungen in der Gasmischung geringer ausfällt als bei vergleichbarer Stickstoffverdünnung im Feed. Die Daten sind in Tabelle 4.9 gegenüber gestellt. Der Flux verringert sich um bis zu 25 %. Ein Einfluss von Kohlenstoffspezies, die auf der Oberfläche adsorbieren scheint möglich, da Modul C1 sehr gute Stofftransporteigenschaften aufgrund der kleinen Kanalgeometrie besitzt (siehe Kapitel 4.3).

Eine Aussage zu den Langzeiteffekten ist aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Gasmenge jedoch schwierig. Über die relativ kurze Versuchsdauer konnte keine

Feedvolumenstrom l min ⁻¹	H ₂ -Anteil -	Druck Pa	H ₂ -Flux in N ₂ -Gasmischung mol m ⁻² s ⁻¹	H ₂ -Flux mit Verenagas mol m ⁻² s ⁻¹
15	0,75	51 10 ⁵	2,03	1,89
10	0,75	31 10 ⁵	1,48	1,11

Tabelle 4.9: H₂-Flux und Effizienz von Modul C1 bei Versuchen mit Verenagas und in identischer N₂-Gasmischung

Änderungen der Performance des Moduls beobachtet werden.

Mejdell et al. [162] als auch Miguel et al. [149] haben Parameter für die Co-Adsorption von CO gemäss Gleichung 2.25 bestimmt. Extrapoliert man die Gleichung auf die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen, ergeben sich mit den ω und K_{CO} Werten leicht überschätzte Hemmungen. Mejdell et al. als auch Miguel et al. fanden bei 1 mol % CO und der höchsten Temperatur nur noch ungefähr 50 % des relativen H₂-Flux. Eine Schätzung für den ω -Wert wäre möglich, um die Ergebnisse besser beschreiben zu können. Dies war aufgrund des festen Molanteils an CO im Verenagas aber nicht sinnvoll. Die Adsorption von CO₂ kann aufgrund der hohen Temperaturen und niedrigen Konzentration im Verenagas vernachlässigt werden. Mejdell et al. haben nur sehr geringe Hemmungen bei niedrigeren Temperaturen gemessen [162] und diese nimmt mit steigender Temperatur weiter ab.

Wählt man ω zu etwa 60 % des in der Literatur angegebenen Wertes, ergeben sich partiell gute Übereinstimmungen mit dem gemessenen Flux (siehe Abbildung 4.18). Bei anderen Messungen fällt die Hemmung allerdings geringer aus.

4.3.2.2 Untersuchungen mit zyklischen Verbindungen

In einigen der kleineren Module wurde Versuche mit Methylcyclohexan ohne Reaktion durchgeführt, indem Module mit Kanälen statt Mikrofestbett auf der Retentatseite in das Modulgehäuse integriert wurden. Zusätzlich standen zur Analyse der Co-Adsorption zyklischer Verbindungen alle Versuche im Membranreaktor mit Reaktion zur Verfügung. Gerade die zyklischen Verbindungen können auf der Membran adsorbieren (siehe Literatur Kapitel 2.5.2) und eine gewisse Verkokung wurde bei Kreuder [14] nachgewiesen. Daher wurde überprüft, wie stark die Hinderung ist. Zunächst wird der H₂-Flux mit Modul B1 betrachtet. Abbildung 4.19 zeigt den Abtrenngrad von H₂ in Stickstoff als auch Methylcyclohexan Gemischen als Funktion des Retentatdrucks.

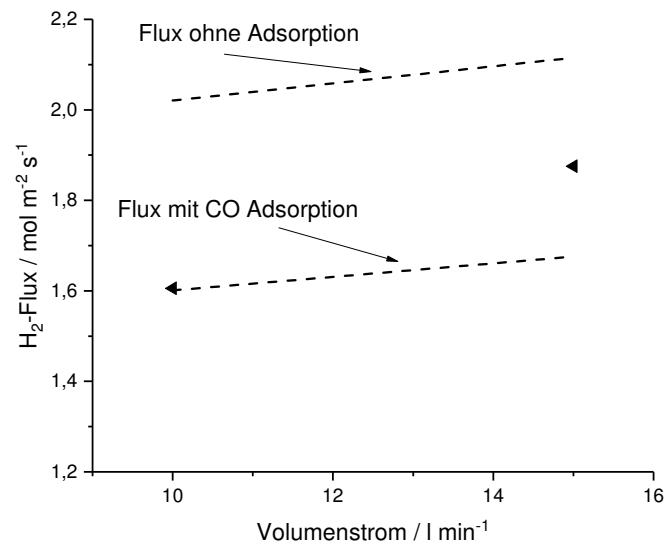


Abbildung 4.18: Vergleich des mit Gleichung 2.25 berechneten und experimentell bestimmten H₂-Fluxes mit und ohne Berücksichtigung der Kohlenmonoxid Adsorption als Funktion des Feedstroms für Modul C1 bei 50 bar Retentatdruck und 1 bar Permeatdruck, 375 °C mit Verenegas.

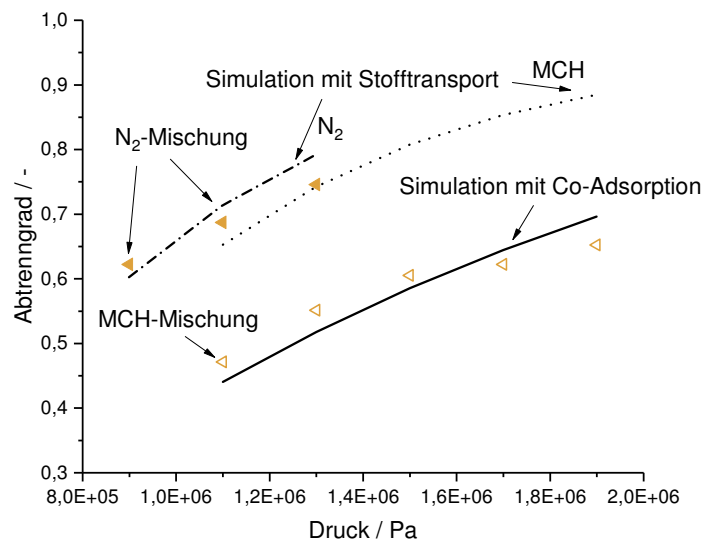


Abbildung 4.19: Experimentell und Simulativ berechnete Abtrenngrade mit Methylcyclohexan- und Stickstoff- Wasserstoffgemischen mit Modul B1 mit Kanälen als Retentatseite als Funktion des Retentatdrucks, bei 350 °C, 300 ml min⁻¹ und 60 vol.% Wasserstoff.

Der Abtrenngrad ist in der Methylcyclohexanmischung deutlich geringer als in der Mischung mit Stickstoff. Zum besseren Verständnis wurde zudem durch Simulation die Limitierung durch den Stofftransport mit Hilfe der angepassten Gleichung 4.6 berücksichtigt. Dabei ergibt sich im Gegensatz zu Stickstoff in der Mischung mit Methylcyclohexan ein Einfluss des Stofftransports welcher nicht abgebildet wird. Um die verbleibende Abweichung zwischen Simulation und Messwerten zu kompensieren wurde analog zur Co-Adsorption ein Ansatz aufgestellt welcher den H_2 -Flux durch die Berücksichtigung der Adsorption verringert. Als Adsorptionskonstante für MCH wurde der Wert aus der Kinetik von Usman et al. verwendet [159]. ω wurde so gewählt, dass sich eine möglichst gute Übereinstimmung ergibt. Dies war bei 0,35 der Fall. Insofern ergibt sich ein Widerspruch zu Ali et al., die praktisch keine Hemmung durch Methylcyclohexan festgestellt haben sondern lediglich durch den Aromaten Toluol [148]. Auf die Details der Anpassung des Adsorptions-Modells auf Reaktionsversuche soll weiterführend im Kapitel 5.2 eingegangen werden.

4.4 Zusammenfassung

Die Permeanzen für die verwendeten Membranen sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur gefundenen Werten sowie mit den Messungen aus vorherigen Arbeiten am IMVT. Insbesondere für die mit Lochblechen gestützten Membranen, die die mechanische Stabilität erhöhen, sind längere Zeiten notwendig, um einen stationären Zustand der Permeation zu erreichen. Auch in den mit Lochblechen gestützten Membranen tritt noch eine Verformung der Membran durch den Druckgradienten auf. Insgesamt erschweren die Lochbleche exakte Bestimmung der zugänglichen Membranoberfläche. Diese kann durch Festlegung eines einheitlichen Permeabilitätsreferenzwertes bestimmt werden.

Bei der Verwendung der 4 μm dicken Pd-Ag Membran wurde bereits direkt nach der Fertigung des Moduls eine geringe Selektivität gemessen. Dies könnte durch eine angepasste Integration in den Reaktor verbessert werden könnte. Es könnte auch eine Vanadiummembran getestet werden, welche aufgrund der höheren Permeabilität zu Pd-Membranen eine gute Alternative darstellt. Jedoch sind für ausreichend hohe Wasserstoffströme dünnere Membranen notwendig. Außerdem wurde die Unterstützung der Membran durch einen porösen Träger untersucht, was ähnliche Permeanzwerte bei gleichen Membraneinsatz erlaubt. So konnten höhere Druckdifferenzen untersucht werden. Da für die Anpassung der Permeanz nach dem Sievert's Gesetz eine ausreichende gute

Übereinstimmung mit den Messergebnissen erzielt wird und durch Berücksichtigung weiterer Effekte kaum eine bessere Schätzung erreicht wird, werden für die weiteren Betrachtungen in Kapitel 5.2.1.2 die Werte aus Tabelle 4.3 herangezogen.

Bei den Messungen mit Wasserstoffgemischen wurde eine gute Trenneffizienz der Membranmodule erreicht. Dies trifft insbesondere auf kleine laterale Kanalabmessungen, wie z.B. von Modul C1, zu. Für die Messungen mit den Modulen, bei denen ein Katalysatorbett auf der Retentatseite integriert ist, wurde zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten eine empirische Korrelation entwickelt. Dabei wurde vor allem die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit berücksichtigt. Mit den Modulen mit vergrößerter Membranfläche (B1-B3) konnte bei verringerter Betthöhe keine nachweisbare Verbesserung des Stofftransports erreicht werden. Für die eingehende Untersuchung der geänderten Geometrie wären höhere Volumenströme notwendig gewesen, die mit dem verwendeten Teststand so nicht erreichbar waren. Insofern war die Abtrennung des, mit dem Feedstrom angebotenen, Wasserstoffs bereits im Modul erreicht, so dass die mögliche Trenneffizienz hinter den Erwartungswert zurück blieb.

Bei den Versuchen mit kohlenstoffhaltigen Gemischen wurde eine Limitierung durch die Adsorption von CO und MCH an der Membranoberfläche nachgewiesen. Dadurch ergibt sich eine geringere Abtrennleistung der Membran. Für MCH ließen sich mit der Anpassung eines Literaturansatzes zur Co-Adsorption die Messwerte gut beschreiben. Die Auswirkung auf den Membranreaktor werden im Kapitel 5.2.1.2 noch einmal aufgegriffen.

5 Membranreaktor als Konzept zur Wärmespeicherung

In diesem Kapitel sollen Reaktionsexperimente, die mit den Membranmodulen durchgeführt wurden, vorgestellt werden. Weiterhin soll anhand dieser Daten ein Vergleich mit den Ergebnissen der Simulation gezogen werden. Es wurde eine überarbeitete Version des Membranmoduls entwickelt und getestet. Die Versuche dazu werden vorgestellt und ein Fazit gezogen.

5.1 Reaktorkonzept und Stand der Arbeiten

Das Reaktormodul wurde in vorherigen Arbeiten am Institut entwickelt und ist gemäß Abbildung 5.1 konstruiert. Da es sich um ein planares, auswechselbares Modul handelt existiert hierfür ein einfacher Reaktorkörper zur Adaptierung in die Anlage. Das Modul besitzt eine mit Säulen versehene Struktur, die das Katalysatorbett stabilisiert. Darauf wird die Membran gelegt und mit einer mikrostrukturierten Deckplatte abgeschlossen. Optional wurden Lochbleche zur Stabilisierung der Membran auf beiden Membranseiten integriert. Alles zusammen wird mit Hilfe eines Lasers verschweißt. Dies ist bereits in der Arbeit von Kreuder und bei Boeltken et al. genauer erläutert [14, 106]. Das Modul kann mittels vier Graphitdichtungen an den jeweiligen Ein- und Auslässen mit dem Reaktorkörper gedichtet werden. Zur Beheizung dienen sechs Heizpatronen in passenden Bohrungen des Reaktorkörpers. Die Temperaturkontrolle erfolgte mittels mehrerer Thermoelemente, die in Bohrungen des Reaktorkörpers gesteckt wurden.

In der Vorgängerarbeit von Kreuder konnten bereits drei Module getestet werden und im Verlauf dieser Arbeit wurden weitere fünf Module gleicher Bauart verwendet. Die Ergebnisse an diesen Modulen sollen im Folgenden dargestellt werden. Dabei wurden die in Kapitel 4 beschriebenen Membranen verwendet. Weiterhin wurden die in Tabelle 5.1 dargestellten Katalysatoren verwendet (Katalysator 1 und 2 gemäss Tabelle 3.1).

Modul	Membrammaterial	Membrandicke	Stabilisierung	Betttiefe	Katmasse	Katalysator
	μm	-	-	μm	g	-
Kreuder01	12,5	Pd	keine	2000	0,29	Kat 1
Kreuder02	12,5	Pd	Lochblech	2000	0,22	Kat 1
Kreuder03	12,5	Pd	Lochblech	2000	0,13	Kat 11
A1	12,5	Pd	Lochblech	1000	0,13	Kat 1
A2	4	Pd-Ag	Lochblech	2000	0,22	Kat 1
A3	12,5	Pd	Metallsupport	2000	0,21	Kat 1
A4	12,5	Pd	Lochblech	1000	0,11	Kat 1
A5	12,5	Pd	Lochblech	1000	0,11	Kat 2
B1	12	Pd	Lochblech	500	0,18	Kat 1
B2	16	Pd	Lochblech	500	0,2	Kat 1
B3	70	V-Ni	Lochblech	500	0,2	Kat 1

Tabelle 5.1.: Gesamtübersicht aller getesteten Membranzellen mit allen wichtigen Parametern

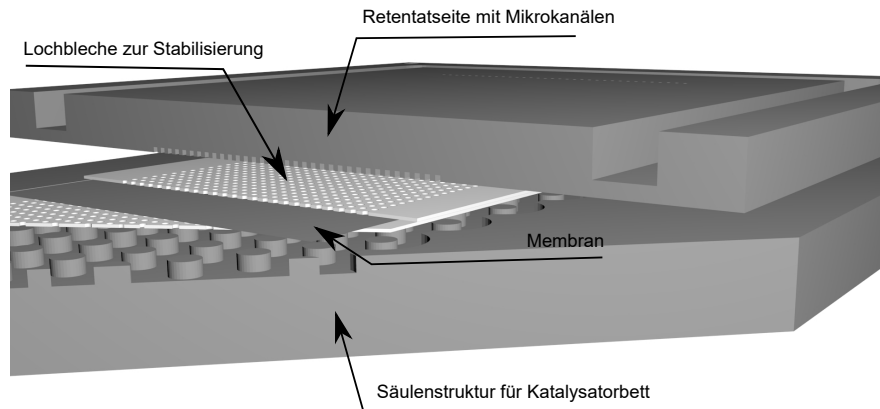


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Membranmoduls mit allen Einzelementen

Parameter	untere Grenze	obere Grenze
Temperatur / °C	325	400
Druck / bar	9	13
Verweilzeit / kg s m ⁻³	125	400
Permeatdruck / bar	1	1
Methylcyclohexananteil / vol.%	50	70

Tabelle 5.2: Variierte Versuchsbedingungen für die Versuche mit den Modulen Kreuder 01 bis 03 sowie A1 bis A5

5.1.0.1 Reaktionsbedingungen

Während der Versuche wurden die Reaktionsbedingungen in den Grenzen gemäß Tabelle 5.2 variiert. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Temperatur nur in geringen Maße verändert wurde, da eine Mindesttemperatur für die Membran notwendig ist. Bei höheren Temperaturen erreicht die Membran höhere Abtrenngrade. Dem entgegen steht jedoch eine stärkere Desaktivierung des Katalysators bei hohen Temperaturen (siehe Abschnitt 3.3). Daher wurde ein relativ enger Temperaturbereich um 350 °C verwendet. Es werden hauptsächlich zwei Einflüsse betrachtet, der des Drucks und der der Verweilzeit. Für die Membranabtrennung ist ein höherer Gesamtdruck förderlich. Aufgrund der Bauart der ursprünglichen Module ist der Gesamtdruck auf ca. 15 bar limitiert. Für die Verweilzeit ist die Dosierung ausschlaggebend. Die Konzentration an MCH ist aufgrund der Verdüsung mit Stickstoff im Verdampfer begrenzt. Eine konstante Verdampfung wurde mit 70 vol.-% Methylcyclohexan in Stickstoff erreicht. Versuche von Kreuder wurden teilweise mit 50 vol.-% MCH durchgeführt.

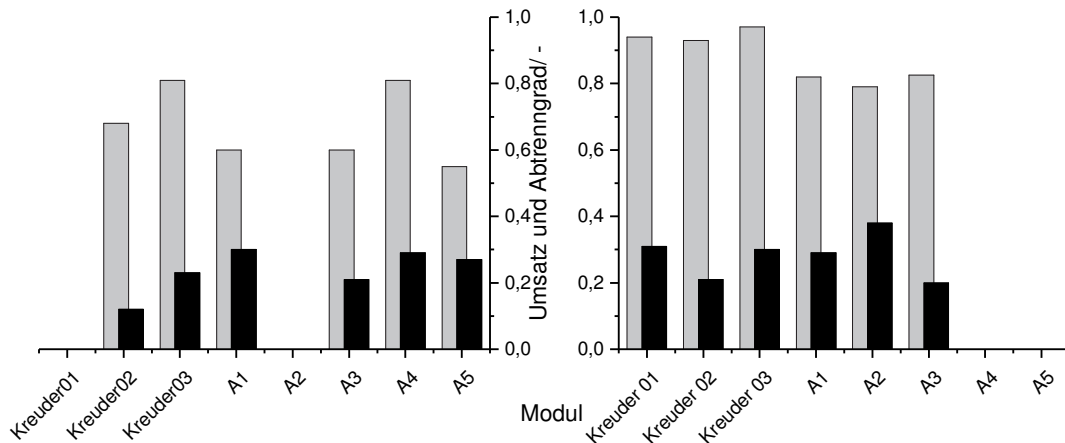


Abbildung 5.2: Vergleich der initialen Umsätze und Abtrenngrade der verschiedenen Reaktormodule bei gleichen Bedingungen; links: t_{mod} von 125 und rechts: 250 kg s m^{-3} , $T=350 \text{ °C}$ und 9 bar, MCH in $\text{N}_2 = 70 \text{ vol.}\%$.

5.1.1 Umsatz und Katalysatorstabilität

Zur Validierung der Ergebnisse sowie zur Kontrolle der Module wurde initial überprüft, ob der Umsatz sowie die Abtrennung den Erwartungen entsprechen. Dazu sind identische Bedingungen bei 350 °C und 9 bar Druck für unterschiedliche Verweilzeiten als Referenz angefahren worden.

In Abbildung 5.2 sind die Anfangsumsätze aller Module dargestellt. Eine ausreichend gute Übereinstimmung ist für alle Module erkennbar. Unterschiede zu den älteren Modulen (Kreuder 01-03) kann durch Neukalibrierung des GC als auch einen Umbau der Anlage und damit der Dosierung beeinflusst sein. Weiterhin unterscheiden sich einige Module in der Bauart und der integrierten Katalysatormasse. Abweichungen im Umsatz bei Modul A5 sind durch die Verwendung von Katalysator 2 erklärbar. Ein leicht geringerer Umsatz kann durch den geringeren Platingehalt verursacht werden. Die Aktivität des Katalysators ist aber grundsätzlich sehr hoch. Fehlende Versuche erklären sich durch die Unterschiede in der jeweiligen verbauten Katalysatormasse. Nur unter bestimmten Volumenströmen war eine stabile Dosierung in der Anlage möglich.

Stärkere Unterschiede ergeben sich im Vergleich der Reaktormodule hinsichtlich der Wasserstoffabtrennung. Bei A2 wurde eine deutlich dünnere Membran eingesetzt und dadurch auch eine leicht höhere Abtrennung erreicht. Durch die erhöhte Abtrennung von H_2 wird der Umsatz nicht wirklich erhöht. Der Vergleich mit dem thermodynamischen Gleichgewicht in Abbildung 5.3 (links) verdeutlicht exemplarisch den möglichen

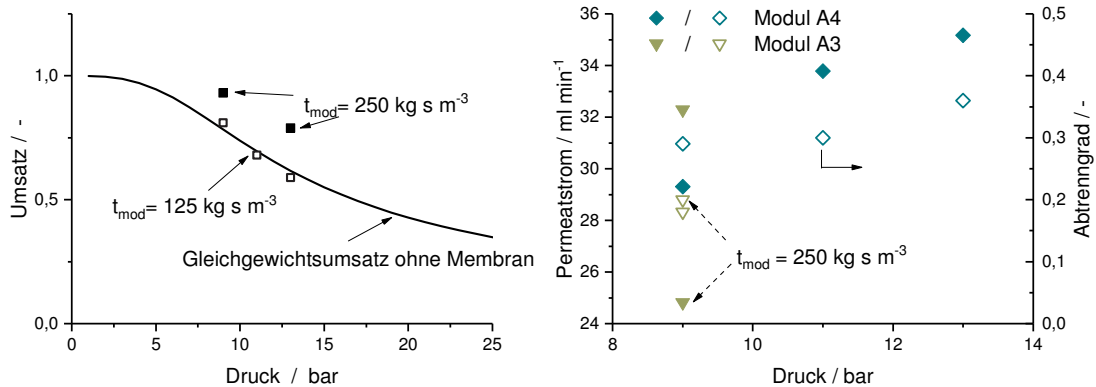


Abbildung 5.3: Links: Umsatz für verschiedene Verweilzeiten über dem Gesamtdruck bei 350 °C und 1 bar Permeatdruck für Membranmodul A4 ($t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$) und Kreuder 03 ($t_{\text{mod}} = 250 \text{ kg s m}^{-3}$). Rechts: Permeatstrom und Abtrenngrad mit Membran A4 und A3 für verschiedene Drücke und Verweilzeiten.

Umsatzgewinn. Dieser fällt bei dem niedrigen Gesamtdruck von 9 bar gering aus. Der Rückgang der Abtrennung von H_2 zwischen den Modulen Kreuder 01 zu 02 ist der Reduktion der Membranfläche aufgrund der Verwendung der Lochbleche geschuldet. Die Verdünnung des Katalysators bei Kreuder 03 gleicht diesen Faktor wieder aus. Bei identischer modifizierter Verweilzeit am Katalysator wird insgesamt ein geringerer Wasserstoffstrom erzeugt, so dass bei geringerer Membranfläche (aufgrund der Lochbleche) ein ähnlicher Abtrenngrad möglich ist. Interessant ist noch, dass Modul A3 einen ähnlichen Abtrenngrad wie Kreuder 01 erreicht. Dabei sitzt die Membran bei Modul A3 auf dem porösen Support und es wäre eine Reduktion der Membranfläche auf der Permeatseite denkbar bzw. der Stofftransport auf der Permeatseite könnte durch diesen Support beeinflusst sein.

Die Betrachtung des Abtrenngrads allein gibt also wenig Aufschluss über die Abtrennung an der Membran. Aufgrund der Tatsache, dass jeweils leicht unterschiedliche Katalysatormassen, unterschiedliche Geometrien sowie Unterschiede in den Membranen vorliegen, sind eine Modellierung des Gesamtsystems sowie weitere Berechnungen unerlässlich.

Für Membran A4 und A3 sei exemplarisch die Zunahme des Permeatstroms mit dem Druck gezeigt (siehe Abbildung 5.3, rechts). Die Darstellung verdeutlicht auch den Zusammenhang mit dem Umsatz. Aufgrund des niedrigeren Umsatzes ergibt sich sofort ein höherer Abtrenngrad bei nur geringer Zunahme des Gesamtstroms.

Modul	Ver- hältnis	H ₂ Produkti- onsrate	H ₂ Abtrennrate	Faktor (Flächenverhältnis)
-	$\frac{m_{Mem}^2}{g_{cat}^{-1}}$	$\text{mol s}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1}$	$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$	$-(\frac{m_{Mem}^2}{g_{cat}^{-1}})$
Kreuder02	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$7,28 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{-1}$	8,3 ($2,6 \cdot 10^{-4}$)
Kreuder03	$5,02 \cdot 10^{-4}$	$7,60 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-1}$	5 ($2,5 \cdot 10^{-4}$)
A1	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$6,64 \cdot 10^{-4}$	$4,23 \cdot 10^{-1}$	3,1 ($1,6 \cdot 10^{-4}$)
A2	$3,07 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-1}$	2,8 ($1,6 \cdot 10^{-4}$)
A3	$3,27 \cdot 10^{-4}$	$6,42 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \cdot 10^{-1}$	5,5 ($1,8 \cdot 10^{-4}$)
A4	$5,91 \cdot 10^{-4}$	$8,78 \cdot 10^{-4}$	$4,31 \cdot 10^{-1}$	3,4 ($2,0 \cdot 10^{-4}$)
A5	$6,31 \cdot 10^{-4}$	$5,89 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	9,1 ($5,7 \cdot 10^{-4}$)

Tabelle 5.3: Membranflächen- zu Katalysatormasse-Verhältnis für die verwendeten Module ohne Berücksichtigung des Flächenverlusts durch Lochbleche. Vergleich der H₂-Produktion und Abtrennung sowie Faktor zur Optimierung des Verhältnisses inkl. dem notwendigen Membranflächen zu Katalysatorverhältnisses. Versuche bei 9 bar, 350 °C und $t_{mod} = 125 \text{ s m}^{-3}$.

In Tabelle 5.3 findet sich eine Übersicht mit dem Membranfläche- zu Katalysatormasse-Verhältnis. Es ergeben sich zwei Kategorien von Modulen. Eine mit hohem Verhältnis und eine mit niedrigem Verhältnis aufgrund verdünnter Katalysatormasse. Da die Flächenreduktion durch die Lochbleche ungewiss ist, wurde die Flächenreduktion vernachlässigt, auch wenn der Einfluss anhand der Abtrennrate messbar ist. Bei A3 zeigt sich anhand der Rechnung, dass bei niedriger Verweilzeit zwar der Abtrenngrad niedriger ist, aber der Gesamtstrom durch die Membran eigentlich größer geworden ist. Insgesamt fällt auf, dass mit dem Modulen für die gewählten Reaktionsbedingungen praktisch keine Umsatzerhöhung durch höhere Drücke erreicht werden kann.

Der Permeatstrom reicht nicht aus, um einen hohen Abtrenngrad und damit einen hohen Umsatz zu erreichen. Dies ist insbesondere bei geringeren Verweilzeiten der Fall. Hier ist im Vergleich mit dem thermodynamischen Gleichgewicht keine Verbesserung erzielt worden (vgl. Abb. 5.3). Die Produktion des Wasserstoffs ist für diese Verweilzeit deutlich größer als der Strom, welcher durch die Membran abgetrennt werden kann. Eine Verbesserung ist daher nur durch eine Vergrößerung der verfügbaren Membranfläche zu erreichen.

Während bei Umsatz und Abtrenngrad die Unterschiede zwischen den Modulen gering waren, zeigt die Berechnung deutlich die Abhängigkeit von der jeweiligen Katalysatormasse. So variiert sowohl die Produktionsrate des Katalysators als auch die

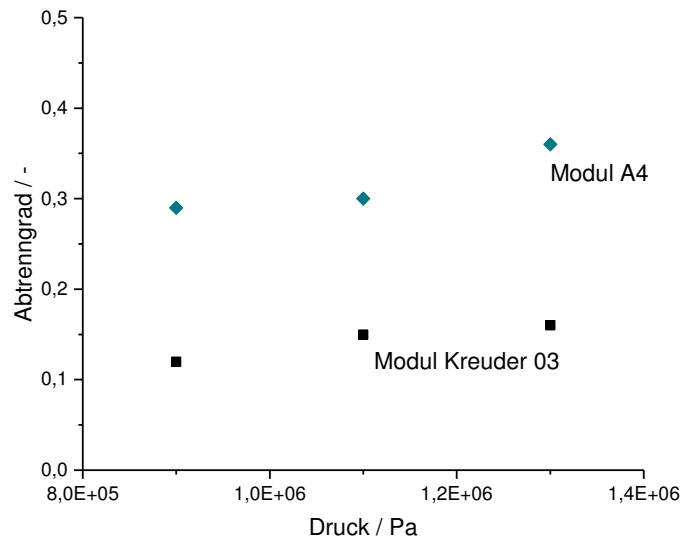


Abbildung 5.4: Vergleich des Abtrenngrades bei unterschiedlicher Betthöhe von Membranmodul C und Membranmodul A4 als Funktion des Drucks bei 350 °C und $t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$.

Permeanz der jeweiligen Membranen.

Berechnet man den Faktor zwischen H_2 -Produktion und H_2 -Abtrennrage, so erhält man eine ungefähre Aussage über die benötigte Membranfläche. Der Wert bewegt sich zwischen $1,6 \cdot 10^{-4}$ und $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. In Absolutwerten der Produktion und Abtrennung ergibt sich die Notwendigkeit einer 3- bis 9-fachen Membranfläche in den Modulen. Vernachlässigt man A5 aufgrund der abweichenden Katalysators und Kreuder 02 aufgrund der insgesamt vom Trend abweichenden H_2 -Produktion, so wird in etwa zwischen dem 3-fachen und 5-fachen der eingebauten Membranfläche benötigt.

Eine höhere Permeanz der Membran ist nicht automatisch mit einer höheren H_2 -Produktivitätsrate des Katalysators verbunden. Dies wird dadurch bestätigt, dass bei den gewählten Bedingungen die Membran insgesamt wenig Einfluss auf den Umsatz hat. Schwankungen in der Permeabilität der Membran können durch die entstehende Gaszusammensetzung beeinflusst sein. Auf dieses Verhalten soll im folgenden Abschnitt noch genauer eingegangen werden.

Für die Werte der Permeanz ergibt sich ein sehr klarer Trend mit steigendem Retentatdruck, der auch in Abbildung 5.4 noch einmal dargestellt ist. Es werden bei gleichen Bedingungen die Abtrenngrade von Modul Kreuder 03 und A4 miteinander verglichen. Diese unterscheiden sich vor allem in der Betthöhe. Es zeigt sich, dass mit dem flache-

ren Bett von Modul A4 deutlich höhere Abtrenngrade erreicht werden. Aufgrund dieser Beobachtungen sind Module des Typs B (vgl. Tabelle 5.1) gefertigt worden. Bevor die Ergebnisse hierzu vorgestellt werden, sollten die experimentellen Daten zunächst mit der Reaktorsimulation nachvollzogen werden.

5.2 Simulation des Membranreaktors

Zunächst wird das 1-D Modell von Kreuder [14] genutzt, um die Simulation mit den Versuchsergebnissen bezüglich Umsatz und Abtrenngrad der Membran zu vergleichen. Bereits Kreuder zeigte eine Abweichung in Umsatz und Abtrenngrad bei ihren Versuchen. Dies wurde in der Arbeit von Kreuder behoben, indem mit einem Faktor die Abtrennleistung der Membran an die experimentellen Ergebnisse angepasst wurde. Eine ähnliche Abweichung des Abtrenngrades konnte auch in den Experimenten in der vorliegenden Arbeit beobachtet werden und wurde in Abschnitt 4.3.2 diskutiert. Das Permeationsverhalten kann also durch das 1-D Modell nicht direkt wiedergegeben werden. Der zugrundeliegende Einfluss des Stofftransports kann mittels zwei Varianten im Modell integriert werden, um die Transportphänomene orthogonal zur Membran zu beschreiben:

- Anpassung des 1-D Modells um die in Kapitel 4.2 berechneten Faktoren bzw. der Korrelation zum Stofftransport.
- Beschreibung des Transportes mit Hilfe einer 2-D Simulation.

In den folgenden Kapiteln wird sowohl die Berechnung der Membranabtrennung als auch die Beschreibung der Reaktion betrachtet. Im Laufe dieser Arbeit wurde der zweite Ansatz verworfen und nicht weiter verfolgt, da sich zeigte, dass das 1-D Modell mit Erweiterung um den orthogonal zur Membran stattfindenden Stofftransport das System ausreichend genau beschreibt. Bei der 2-D Beschreibung gestaltet sich die korrekte Beschreibung des Stofftransports im gepackten Bett als schwierig. Reine Diffusion und konvektiver Stofftransport um die nicht-sphärischen Partikel kann ebenfalls nur unter stark vereinfachenden Annahmen modelliert werden. Die Effekte des Stofftransportes überlagern sich zudem, was in Kapitel 4.3.2 bereits beschreiben wurde.

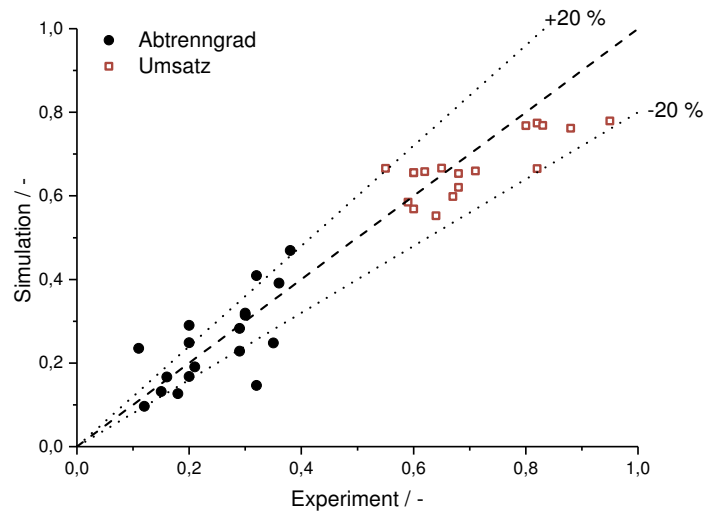


Abbildung 5.5: Paritätsdiagramm für Umsatz und Abtrenngrad für Module A1-A5 bei verschiedenen Drücken und Verweilzeiten.

5.2.1 1-D Modell mit Stofftransportkorrelation

In Abbildung 5.5 sind Simulation und Experimente für Module A1 bis A5 als Paritätsdiagramm dargestellt.

5.2.1.1 Reaktion

Mit den in der Parameteranpassung in Abschnitt 3.5 geschätzten Werten kann eine gute Übereinstimmung der Umsätze aus Experiment und Simulation erzielt werden (siehe Abb. 5.5). Aus den Experimenten mit den Modulen A1 bis A5 konnte bei den eingestellten Drücken gefolgert werden, dass die Abtrennung nur wenig Einfluss auf den Umsatz hat. Auch im Vergleich von Simulation und Experiment ergibt sich kein eindeutiger Trend, der den Schluss zulässt, dass zu niedrige Umsätze den zu niedrig geschätzten Abtrenngraden zugeordnet werden können. Damit ist der Einfluss des Abtrenngrades auf den Umsatz auch in der Simulation gering.

5.2.1.2 Wasserstoff-Permeation

Die in Kapitel 4.2 angepasste Permeabilität sowie die Aktivierungsenergie bzw. Fläche der Membran wurde dem Modell als Parameter vorgegeben. In Abschnitt 4.2 zeigt sich, dass mit angepassten Parametern der Abtrenngrad durch die Simulation für reinen Wasserstoff sowie mit Hilfe der Stofftransportkorrelation auch für Stickstoffgemische korrekt

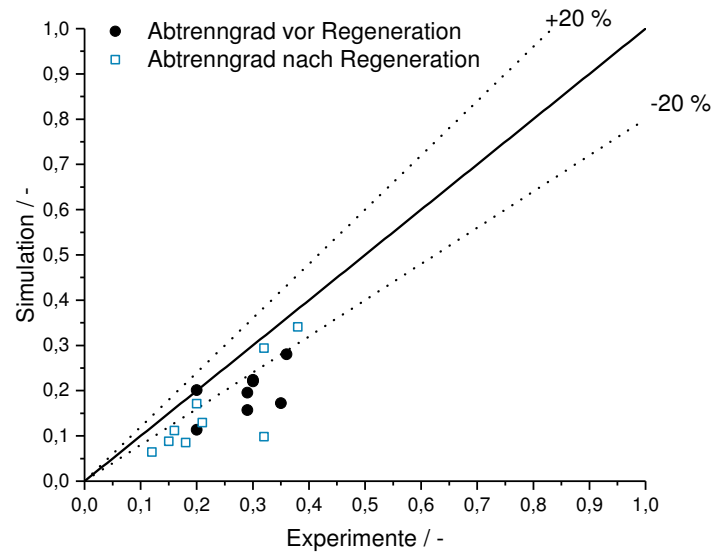


Abbildung 5.6: Paritätsdiagramm für den Abtrenngrad unter Berücksichtigung der Ko-Adsorption. Versuchspunkte vor und nach Regeneration des Katalysators.

wiedergegeben werden kann (siehe Abbildung 4.17). Für die in Abb. 5.5 dargestellten Messpunkte unter Dehydrierungsbedingungen ergeben sich dennoch einige Abweichungen zwischen Simulation und Experiment. Der Abtrenngrad ist trotz berücksichtigter Stofftransportkorrelation für einige Messungen geringer als mit der Simulation. Andere werden jedoch von der Simulation unterschätzt. Ein eindeutiger Trend ist nicht zu finden.

Der Versuch die Koadsorption von Methylcyclohexan im Modell zu berücksichtigen, führt für die gewählten Experimente zu einer generellen Unterschätzung des Abtrenngrads (siehe Abbildung 5.6). Die Parameter für die Koadsorption finden sich Kapitel 4.3.2.

Diese Unterschiede lassen den Schluss zu, dass ein weiterer Einflussfaktor bisher nicht korrekt berücksichtigt werden konnte. Neben der Koadsorption könnte noch eine Oxidation der Membran berücksichtigt werden. Es ist bekannt, dass die Oxidation der Membranoberfläche zu einer Erhöhung der Permeabilität führen kann [150]. Dieses Verhalten wurde auch für einige Membranen beobachtet (siehe Abschnitt 4.2). Zusätzliche Effekte haben Ali et al. beobachtet. Bei ihren Versuchen ergab sich eine deutliche Verringerung der Membranpermeanz unter Reaktionsbedingungen. Nach einmaliger Oxidation der Palladiummembran konnte diese Verringerung nicht mehr beobachtet werden [148].

In der Abbildung 5.6 sind daher alle Versuche, bei denen die Membran zuvor bereits einen Regenerationsschritt für den Katalysator durchlaufen hat gesondert markiert. Auch damit lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang aufzeigen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment für die Reaktion und Permeation durch die Anpassung der Kinetik und durch die Berücksichtigung der Stofftransportkorrelation erheblich verbessert werden konnte.

5.2.2 Auslegung neues Membranmodul

Für die Neuauslegung des Membranmoduls wird der grundlegende Aufbau inklusive Reaktorgehäuse angepasst. Für die Größe des neuen Katalysatorbettes sowie der Membranfläche sind Randbedingungen einzuhalten:

- Minimale Katalysatormasse: Aufgrund der in der Anlage verbauten Dosierung und den hier benötigten Verweilzeiten sollte die Katalysatormasse nicht unterhalb von 0,1 g liegen.
- Minimale Kanaltiefe: Die verwendete Partikelgröße des Katalysators liegt aufgrund von Betrachtungen des Druckverlusts bei 200-300 μm . Damit sich mit diesen Partikeln noch ein Bett packen lässt, sollte die Kanaltiefe mindestens den 2-fachen Partikeldurchmesser betragen.
- Maximale Abmessungen der Membran: diese liegt bei etwa 200 x 100 mm. Die Erzeugung größerer Folien war zum Zeitpunkt der Arbeit nicht möglich.

Bei Änderung der geometrischen Abmessungen lassen sich prinzipiell eine Vielzahl von Parametern in der Simulation variieren und so die zu erwartenden Abtrenngrade berechnen. In den folgenden Betrachtungen wurde einerseits die Betthöhe geändert und die Breite des Bettes entsprechend so angepasst, dass sich ein konstantes Reaktortvolumen und damit die gleiche Katalysatormasse ergibt. Die Länge des Bettes wurde konstant gehalten. Weiterhin wurde die Länge des Bettes bei konstanter Betthöhe (1000 μm) variiert, wobei hier zusätzlich ein erhöhtes Druckniveau (30 bar) simuliert wurde.

Die Simulation zeigt anschaulich den positiven Einfluss der Vergrößerung der Membranfläche (Abb. 5.7) durch eine Verbreiterung des Bettes bei gleichzeitiger Verringerung der Betthöhe. Ein Faktor von etwa 4 wurde bereits anhand der experimentellen Ergebnisse in Tabelle 5.3 bestimmt. Es ergibt sich aus praktischen Gesichtspunkten folgender

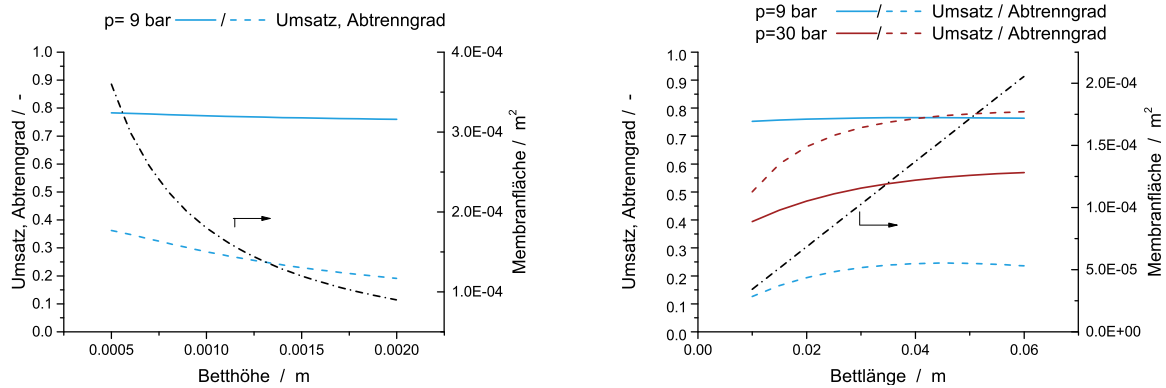


Abbildung 5.7: Simulation des Reaktormoduls bei Variation der Membranfläche. Links: Bei konstanter Reaktorlänge (0,04 m) und konstanter Katalysatormasse ist die Betthöhe von 500 μm bis 2000 μm variiert worden. Rechts: Bei konstanter Betthöhe (1000 μm) und konstanter Katalysatormasse ist die Reaktorlänge von 0,01 m auf 0,06 m variiert worden.

Designvorschlag:

Der Durchmesser des Bettes, die Breite der Säulenstrukturen sowie die Länge des Bettes werden gegenüber dem Design der Module vom Typ A verdoppelt. Bei einer Höhe von 500 μm ergibt sich damit ein Reaktorvolumen, welches in etwa dem Volumen des ursprünglichen Katalysatorbetts entspricht. Damit ist eine gute Dosierung gewährleistet. Auf eine weitere Vergrößerung der Membranfläche wurde verzichtet werden, da bereits mit dieser Konfiguration sehr hohe Abtrenngrade zu erwarten sind. Abbildung 5.8 zeigt den Vergleich zwischen den kleinen Modulen des Typs A und dem Vorschlag des Typs B in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 9 bar. Durch den hohen Abtrenngrad bleibt der zu erwartende Umsatz auch bei niedrigeren Verweilzeiten über dem des kleinen Moduls.

Das neue Modul wurde zudem so konstruiert, dass es bei deutlich höheren Drücken, um die 30 bar, verwendet werden kann. Damit kann auch auf der Permeatseite der Druck erhöht werden, um den Wasserstoff auf einem Druckniveau abzutrennen der auch für eine Einspeicherung bzw. Weiterverwendung günstiger ist.

5.3 Ergebnisse mit optimiertem Modul

Im Folgenden wurden drei der Module des Typs B getestet. Veränderte Membrandicken und Materialien sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Es wurden identische Reaktionsbedingungen wie mit den Modulen des Typs A angewendet. Zusätzlich wurden Versuche mit

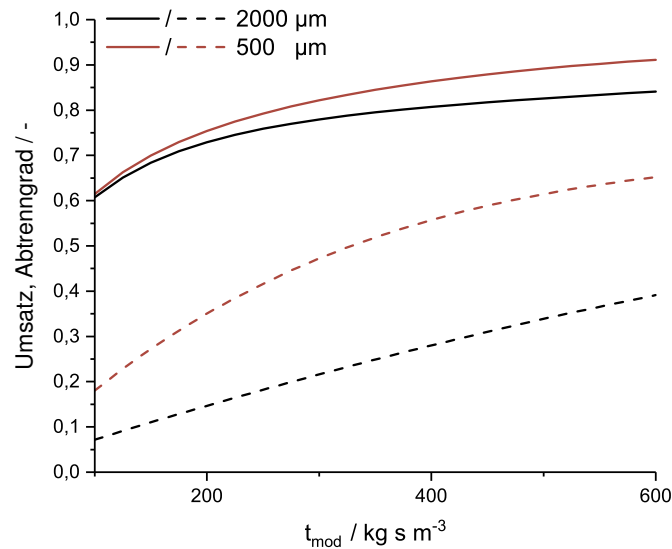


Abbildung 5.8: Vergleich der Simulationsergebnisse der Module des Typs A (2000 μm Betthöhe) und des Typ B (500 μm Betthöhe) bei 350 $^{\circ}\text{C}$ und $p = 9$ bar als Funktion der modifizierten Verweilzeit.

höheren Drücken durchgeführt. Mit dem Modul B3, einem Modul mit der Vanadium-Membran, wurden Versuche bei deutlich niedrigerer Temperatur durchgeführt.

In Abbildung 5.9 ist die Abhängigkeit von Umsatz und Abtrenngrad vom Gesamtdruck für das Modul A4 sowie für das neue Module B1 dargestellt. Es wird deutlich, dass mit dem grösseren Modul bei gleichen Reaktionsbedingungen bereits höhere Abtrenngrade erreicht werden. Dies führt auch zu hohen Umsätzen bei hohen Drücken für Modul B1. Sogar bei einem Druck von 30 bar kann noch ein Umsatz von mehr als 80 % erreicht werden.

Die Verbesserung der Gesamtperformance durch die gestiegene Membranfläche lässt sich aus Abbildung 5.10 ablesen. Zwar konnte der Umsatz bei gegebenem Druck, Temperatur und Verweilzeit mit Modul B1 nicht weiter gesteigert werden, aber der Abtrenngrad des Wasserstoffs wurde mit diesem Modul erheblich verbessert.

Wie bereits erwähnt, wurde mit Modul B3 die Temperatur verringert, was aufgrund der Vanadiummembran möglich war. Diese leidet im Gegensatz zu den Palladiummembran nicht unter einer Phasenumwandlung bei niedrigeren Temperaturen. Die Temperatur wurde in 20 $^{\circ}\text{C}$ Schritten von 350 $^{\circ}\text{C}$ auf 290 $^{\circ}\text{C}$ abgesenkt (siehe Abbildung 5.11).

Bereits bei 350 $^{\circ}\text{C}$ ergibt sich aufgrund des verminderten Abtrenngrads mit der di-

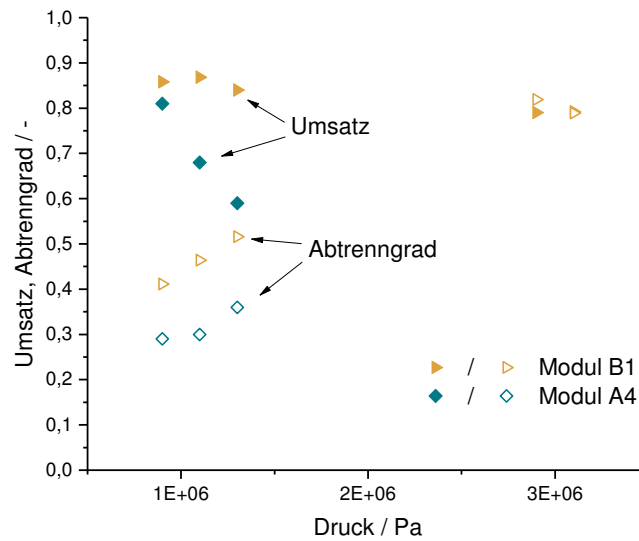


Abbildung 5.9: Vergleich des experimentell bestimmten Umsatzes und Abtrenngrades des Moduls A4 und neuem Modul B1 als Funktion des Retentatdrucks bei 350 °C und $t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$.

ckeren Vanadiummembran ein geringerer Umsatz als mit dem Modul B1 bei ansonsten identischen Bedingungen. Bei einer weiteren Verringerung der Temperatur sinkt der Umsatz sowie die Abtrennleistung der Membran. Zwar bleibt der Anteil des abgetrennten Wasserstoffs konstant; die insgesamt abgetrennte bzw. abzutrennende Menge H_2 fällt dabei ab. Ob mit einer verbesserten Abtrennung der Umsatz weiter gesteigert werden kann ist fraglich. Auch die Aktivität des Katalysators scheint bei diesen Temperaturen sehr viel geringer. Für einen Einsatz bei unter 320 °C müsste eventuell über ein aktiveres Katalysatorsystem nachgedacht werden.

Zuletzt wurde mit Modul B1 auch der Permeatdruck erhöht. Dies hat den Vorteil, dass der gewonnene Wasserstoff so mit geringerem energetischen Aufwand komprimiert werden kann. Ob die in diesem Versuch gewählten 3 bar ausreichen, hängt von der Anwendung ab. In Abbildung 5.12 ist der Vergleich zwischen 1 und 3 bar Permeatdruck bei sonst gleichen Bedingungen dargestellt. Der Permeatdruck wurde dabei über ein Drosselventil per Hand eingestellt. Daher wurde auf eine Variation weiterer Parameter verzichtet.

Der erhöhte Permeatdruck führt zu einer Absenkung des Abtrenngrads. Dies hat in diesem Fall auch einen leichten Einfluss auf den Gesamtumsatz. Da der Druck insgesamt höher gewählt wurde, als mit den Modulen des Typs A ist bei diesem Versuch

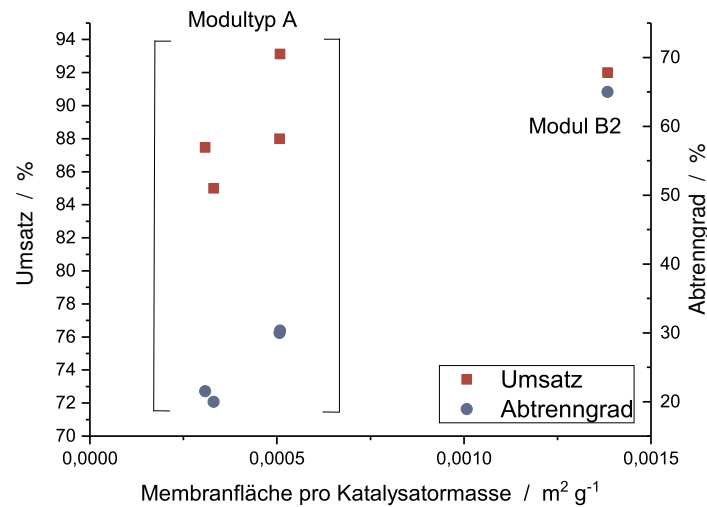


Abbildung 5.10: Umsätze und Abtrenngrade für unterschiedliche Module als Funktion des Membranfläche zu Katalysatormasse-Verhältnis bei 350 °C, $t_{\text{mod}}=250 \text{ kg s m}^{-3}$ und 9 bar Druck.

die Abhängigkeit des Umsatzes vom Abtrenngrad messbar. Weiterhin wird die gute Stabilität des Katalysators unter den gewählten Bedingungen sichtbar. Die Reduktion der Desaktivierung hatte sich bereits mit den Messungen in den kleineren Membranmodulen gezeigt und bestätigt die Beobachtung von Kreuder [14].

Abschliessend werden die Ergebnisse aus Modul B1 und dem Modul B2 mit denen der 1-D Simulation verglichen. Dazu ist in Abbildung 5.13 der Umsatz und Abtrenngrad als Funktion des Retentatdrucks gezeigt. Der Abtrenngrad wird im Falle von Modul B1 gut getroffen. Der erzielbare Umsatz des Moduls wird aber unterschätzt. Ein Vergleich der Katalysatoraktivität mit den übrigen Modulen zeigt, dass der Katalysator in Modul B1 generell eine sehr hohe Aktivität aufweist ($8,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) und damit über der Aktivität des Katalysators liegt, der für die Kinetikanpassung verwendet wurde. Eine Anpassung der Aktivität könnte für eine bessere Übereinstimmung sorgen. Zudem verlässt das Modell bei Drücken > 15 bar seinen Gültigkeitsbereich aus der Anpassung. Der Umsatz bei Membranmodul B2, mit dem weniger Versuche durchgeführt wurden, wird vom Modell besser beschrieben. Die Abweichung vom simulierten Abtrenngrad wird durch die etwas dickere Membran in Modul B2 verursacht. Die Simulation wurde nur mit der Permeabilität für 12 μm dicke Membranen durchgeführt. Insgesamt scheint bei hohem Druck die Membrandicke nicht besonders entscheidend zu sein.

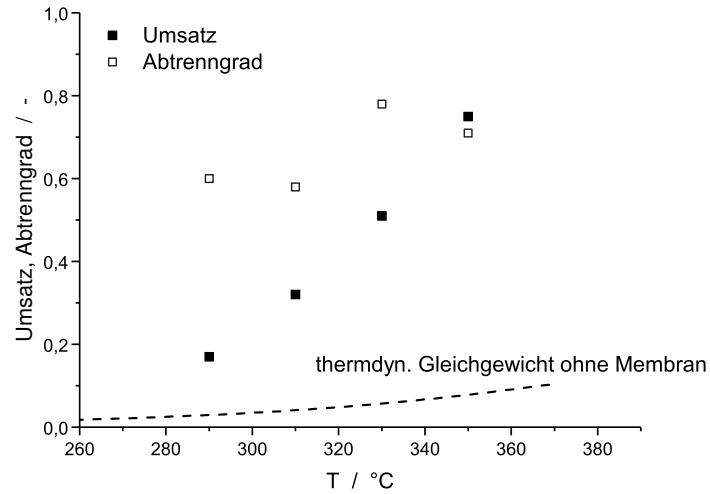


Abbildung 5.11: Umsatz und Abtrenngrad als Funktion der Temperatur mit Modul B3 bei 20 bar und $t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$.

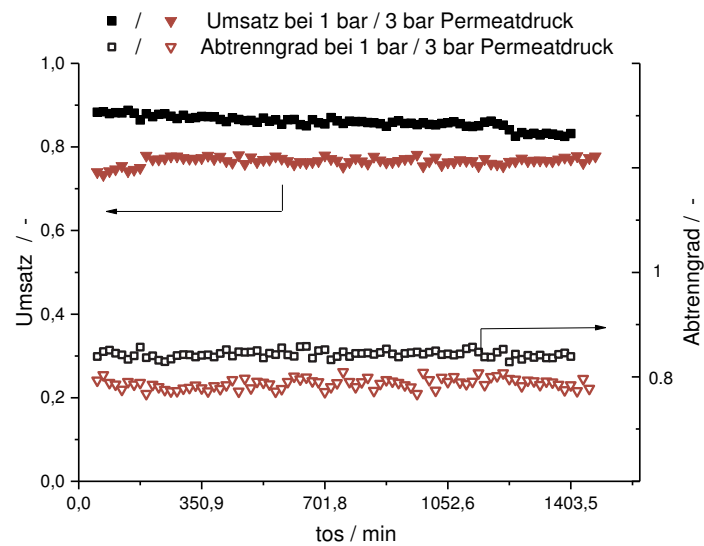


Abbildung 5.12: Umsatz und Abtrenngrad an Membranmodul B1 bei 1 und 3 bar Permeatdruck als Funktion der Versuchsdauer; Retentatdruck 26 bar, 350 °C und $t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$.

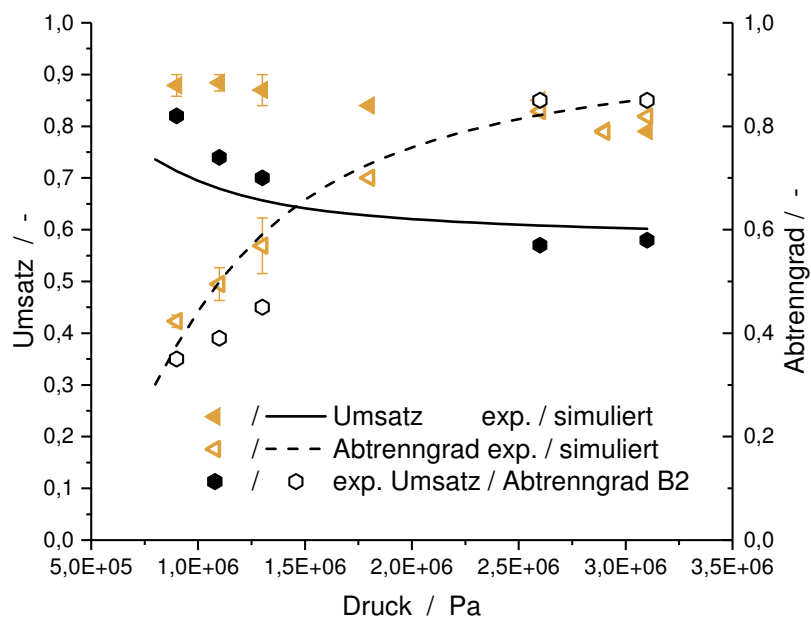


Abbildung 5.13: Experimentell und durch Simulation bestimmter Umsatz und Abtrenngrad für Membranmodule B1 und B2 bei 350 °C und $t_{\text{mod}} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$ als Funktion des Retentatdrucks.

5.4 Zusammenfassung

Ausgehend vom Startpunkt der Arbeit mit Modulen des Typs A, ähnlich zur Vorgängerarbeit von Kreuder [14], konnten auch mit unterschiedlichen Katalysatormengen und Membranaufbauten keine ausreichenden Abtrenngrade erreicht werden, um beispielsweise eine Erhöhung des Umsatzes an MCH zu zeigen. Auch wenn insgesamt schon hohe Umsätze erreicht wurden. Sowohl das mögliche Druckniveau als auch das Membranfläche- zu Katalysatormasse-Verhältnis war limitiert. Innerhalb dieser Arbeit wurde deshalb auf Basis von Experimenten und einer darauf aufbauenden Modellierung ein neuer Typ von Membranmodulen entwickelt und das Verhältnis, sowie der mögliche Druck angepasst.

Mit dem angepassten Modultyp B ist es möglich die Abtrenngrade deutlich zu steigern. Bereits bei den niedrigen Drücken ist die Verbesserung erheblich. Interessanter sind jedoch die Möglichkeiten, die sich bei höheren Drücken bieten. Mit den Modulen B1 und B2 ist trotz Drücken über 20 bar aufgrund der sehr hohen Abtrennung des Wasserstoffs fast identischer Umsatz wie bei niedrigeren Drücken zu erreichen. Der verringerte Partialdruck des Wasserstoffs auf der Retentatseite ermöglicht diese hohen Umsätze. Unter diesen Rahmenbedingungen konnte auch der Permeatdruck erhöht werden, wobei eine leichte Verringerung des Umsatzes feststellbar war. Insgesamt bietet ein gesteigerter Permeatdruck aber ein hohes Potential, da ein nachträglicher Komprimierungsaufwand geringer wird und die Stabilität und Aktivität des Katalysators hoch bleibt. Ein offener Punkt bleibt die Schwankung in der Katalysatoraktivität zwischen den einzelnen Modulen. Es ist fraglich, ob der Katalysator inhomogen präpariert oder gepackt ist oder ob andere Faktoren wie etwa die vorherige Dauer der Aufheiz- bzw. Spülvorgänge mit Wasserstoff die Aktivität beeinflussen.

Die Ergebnisse mit verschiedenen Modulen wurden mit einer Simulation abgebildet. Dazu wurde eine 1-D Simulation des Membranreaktors mittels der Ergebnisse aus einer Kinetikanpassung verbessert. Ausserdem wurde mit der Korrelation aus Kapitel 2.5.2 der Einfluss des Stofftransports im Katalysatorbett auf die Abtrennung des Wasserstoff einbezogen. Die Übereinstimmung der Modellwerte mit den Ergebnissen der Membranmodule des Typs A ist hoch. Auch eine Beschreibung der Ergebnisse an Membranmodulen des Typs B sind möglich auch wenn bei der Simulation der Geltungsbereich des Modells ab ca. 20 bar verlassen wird. Insgesamt wurde eine deutliche Verbesserung der Simulation erreicht.

6 Rondenreaktor als Konzept zur Wasserstofffreisetzung

Dieses Kapitel soll einen Überblick der Entwicklung eines Wasserstofffreisetters im Rahmen dieser Arbeit mit bei Reaktionsbedingungen flüssigen LOHCs geben. Dazu wird auf Reaktionsversuche sowie den Druckverlust und die Strömungsverteilung genauer eingegangen. Abschließend werden eventuelle Verbesserungsmöglichkeiten aufgezeigt.

6.1 Reaktorkonzept

Der entwickelte Rondenreaktor besteht aus mehreren Teilen, die einen Austausch der Strukturgeometrie erlauben (siehe Abb. 6.1). Daher besteht der Reaktor wie in Abbildung 6.1 gezeigt aus einer Bodenplatte, welche die fluidischen Anschlüsse enthält und zur elektrischen Beheizung dient. Darauf wird eine Metallplatte gelegt, welche das eigentliche mikrostrukturierte Katalysatorbett enthält. Darauf kann wiederum ein Glas- oder Metalldeckel gelegt werden, der mittels eines Rings mit Boden verspannt wird. Die Dichtung erfolgt dabei zwischen den Platten jeweils mit Graphitdichtringen. Beim Aufheizen muss der unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizient der Materialien Glas und Metall beachtet werden. Um keine zu großen Spannungen zu erzeugen, wurde der Reaktor daher sehr langsam ($0,5 \text{ °C min}^{-1}$) aufgeheizt. Das Glas und Dichtungskonzept ist bis zu einem Druck von 10 bar ausgelegt.

Der Einlass für die Flüssigkeit befindet sich in der Mitte des Reaktors und es sind zwei Ausläufe für das gas-flüssig Gemisch vorhanden. Dabei ist das Festbett so gestaltet, dass die Kanalquerschnittsfläche von innen nach außen stetig zunimmt. Es konnte mit der Rondenstruktur 1 ein Faktor von etwa 4 zwischen Ein- und Austrittsquerschnitt erreicht werden. Dieser Faktor ist noch deutlich kleiner als das Verhältnis der Volumenzunahme durch das Gas, insbesondere bei höheren Umsätzen. Jedoch soll damit eine Verbesserung des Kontakts zwischen Flüssigkeit und Katalysator erreicht werden. Das Konzept sieht neben der Schüttung mit Querschnittserweiterung auch den Einsatz

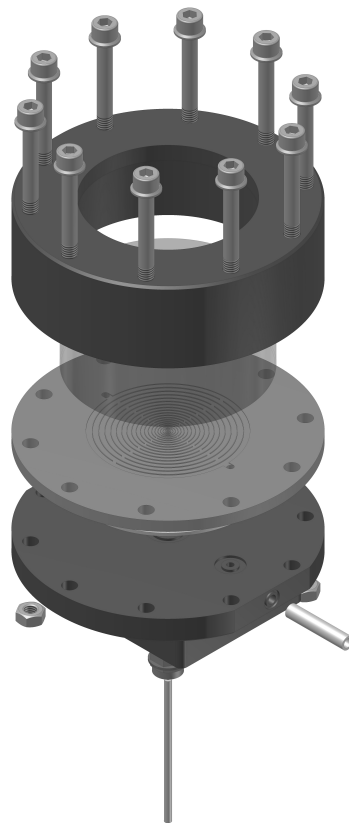


Abbildung 6.1: Explosionszeichnung des Rondenreaktors mit Rondenstruktur 1 und einer Glasplatte.

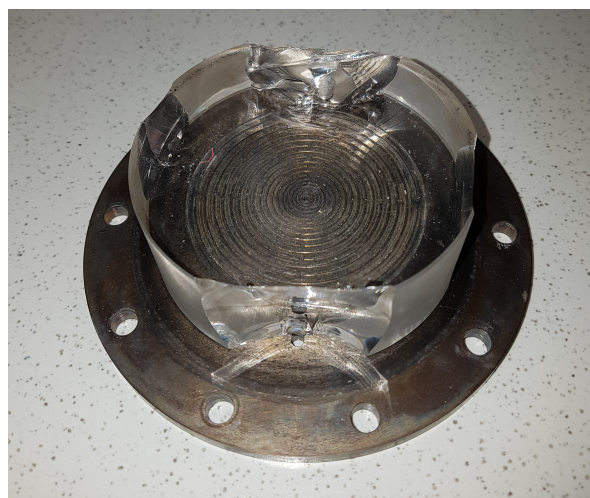


Abbildung 6.2: Zerstörter Glaseinsatz des Rondenreaktors nach Aufheizen mit $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ mit Rondenstruktur 1

der Glasabdeckung vor. Dadurch ist es möglich das Reaktionsgeschehen auch bei höheren Temperaturen zu beobachten. Die geschliffenen Gläser wurden dazu mit einer geringen Toleranz gefertigt, um Spannungen zu vermeiden. Jedoch kam es trotz sehr langsamen Erhitzens insbesondere mit Rondenstruktur 1 häufig zu Rissen bzw. der Zerstörung der Gläser. Risse bildten sich insbesondere an den Umlenkung zu den Auslässen. Diese Risse konnten sich während der Aufheizphase soweit ausbreiten, dass es zu Abplatzungen an den Glasrändern kam (siehe Abb. 6.2). Aufgrund des Dichtungskonzepts führte dies zu einer Undichtigkeit und die Scheibe musste ausgetauscht werden. Um dennoch Experimente durchführen zu können, kam deshalb häufig ersatzweise die Edelstahlplatte zum Einsatz. So konnte aber nicht immer das Bett nach Verschließen beobachtet werden, aber es konnte eine zuverlässige Dichtung des Reaktors erreicht werden.

Das Packen des Katalysatorbettes erfolgte zur Optimierung der Befüllung mit verschiedenen Varianten. Bei allen Versuchen wurde die benötigte Katalysatormenge entsprechend der bestimmten Schüttdichte und dem Volumen der Rondenstruktur abgewogen und das Pulver gleichmäßig über die Struktur mit einem Spatel verteilt. Danach wurden die Stege als auch äußeren Bereiche von überschüssigen Pulver befreit, um ein glattes Aufliegen des Glases oder Edelstahlplatte auf der Struktur zu gewährleisten. Bei den ersten Optimierungen mit Rondenstruktur 1 konnte durch Anfeuchten des Katalysatorpulvers mit Methanol bereits der Prozess des Packens erleichtert werden. Dabei wurden 2 ml Methanol pro Gramm Katalysator hinzugefügt. Mit trockenem Pulver kam es oft zu Verschiebungen des Katalysatorbettes beim Entfernen des über-

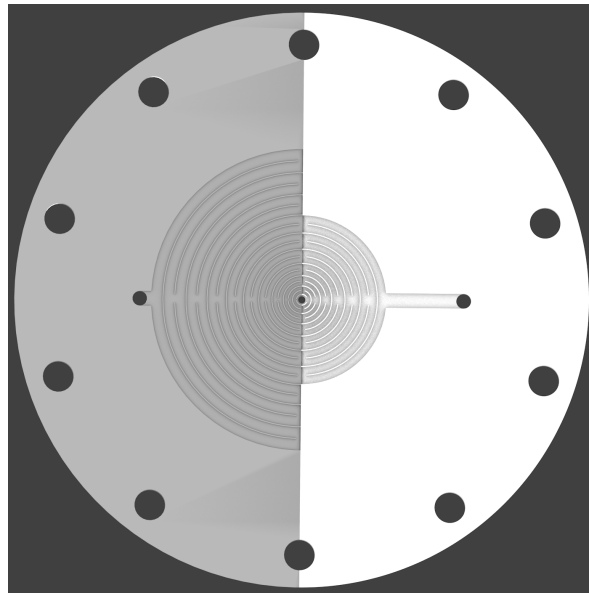


Abbildung 6.3: Vergleich von Rondenstruktur 1 und 2 anhand der CAD Graphiken. Rondenstruktur 1 links mit flacheren Kanälen und damit mehr Umlenkungen. Rechts, Rondenstruktur 2 mit tieferen und kürzeren Kanälen.

schüssigen Materials. Durch das Anfeuchten des Pulvers konnte eine deutlich größere Menge Katalysator eingefüllt werden. Dies hat allerdings Einfluss auf den Druckverlust. Aufgrund der Schwierigkeiten der Bettbefüllung mit Rondenstruktur 1 wurde Rondenstruktur 2 vorgeschlagen. Mit der Randbedingung eines konstanten Reaktorvolumens wurden die Kanäle um den Faktor 3 auf 1,2 mm vertieft. Dadurch sind deutlich weniger Umlenkungen bzw. Kanallänge notwendig, um das gleiche Volumen zu erreichen. Jedoch nimmt dadurch auch die Querschnittsvergrößerung ab. Die beiden verwendeten Geometrien sind in Abb. 6.3 gegenübergestellt. Mit der deutlich tieferen Struktur war es tatsächlich deutlich einfacher möglich mit trockenem Katalysatorpulver eine gleichmäßige Schüttung zu erreichen, ohne dass sich das Katalysatorbett bei Gasbeaufschlagung sofort verschiebt.

Tabelle 6.1 zeigt die wichtigsten Werte, welche für die Berechnung in den folgenden Abschnitten benötigt werden. Die Länge ergibt sich bei diesen Geometrien aus dem kürzesten möglichen Pfad; die Strömung folgt jeweils einem 90° Bogen eines Kanals und wird dann geteilt. Der Gesamtvolumenstrom verteilt sich auf vier Pfade.

Tabelle 6.1: Vergleich der Geometrie der beiden Rondenstrukturen

Wert	Ronde 1	Ronde 2
Betthöhe mm	0,4	1,2
Umlenkungen	18	12
Länge mm	395	161
durchschnittl. Kanalbreite mm	1,45	1,15
Querschnittserweiterung	3,8	2,8

6.2 Verweilzeitverhalten und Druckverlust

Für das Reaktorkonzept wurden Verweilzeitverhalten und Druckverlust untersucht. Um die Gleichmäßigkeit der Katalysatorschüttung zu überprüfen, wurden getrennte Messungen vorgenommen. Die Ungleichverteilung am Ausgang würde auf eine ungleichmäßige Nutzung des Katalysatorbetts hindeuten. Der Druckverlust kann Aufschluss über ein Bypass an der Schüttung vorbei geben. Für die Druckverlustmessungen an unterschiedlichen Partikelgrößen und -materialien wurden verschiedene Volumenströme aber auch Temperaturen eingestellt. Abschließend wird im Kapitel 6.2.2 über die Messung der Verweilzeit in den verschiedenen Strukturen berichtet.

6.2.1 Druckverlust in der Katalysatorschüttung

6.2.1.1 Verteilung am Auslass

In den ersten Versuchen zur Bestimmung der Fluidverteilung wurde eine Schüttung des Katalysatorträgers aus $\gamma - Al_2O_3$ verwendet (100-200 μm). Dabei wurde Stickstoff dosiert und an beiden Auslässen der jeweilige Gasvolumenstrom gemessen. Die Ergebnisse mit Geometrie 1 sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Die Verteilung über beide Auslässe ist für beide Volumenströme sehr gleichmäßig. Die Abweichung der Summe der beiden Volumenströme zum dosierten Volumenstrom entspricht in etwa der Abweichung der Volumenströme zwischen den beiden Auslässen. Das Bett scheint also gut gepackt zu sein und keine Seite der Rondenstruktur wird bevorzugt.

6.2.1.2 Einfluss der Partikelgröße

Untersuchungen zum Druckverlust wurden mit verschiedenen Materialien und Partikelgrößen durchgeführt. Dazu wurde der Vordruck im Versuchsaufbau erfasst, wobei am Reaktorende Umgebungsdruck herrschte. In Abbildung 6.4 sind die Druckverluste für beide Geometrien sowie die Berechnung mit Hilfe der Ergun Gleichung dargestellt.

Ausgang	Gesamtfluss	Fluss am Ausgang	Abweichung
-	ml min ⁻¹	ml min ⁻¹	%
1	100	50,8	
2	100	48,1	2,7
1	200	101	
2	200	95	2,9

Tabelle 6.2: Messungen der Volumenströme an beiden Auslässen der Ronde für eine $\gamma - Al_2O_3$ Schüttung bei Raumtemperatur für verschiedene Gesamtströme zur Überprüfung der Gleichverteilung mit Rondenstruktur 1

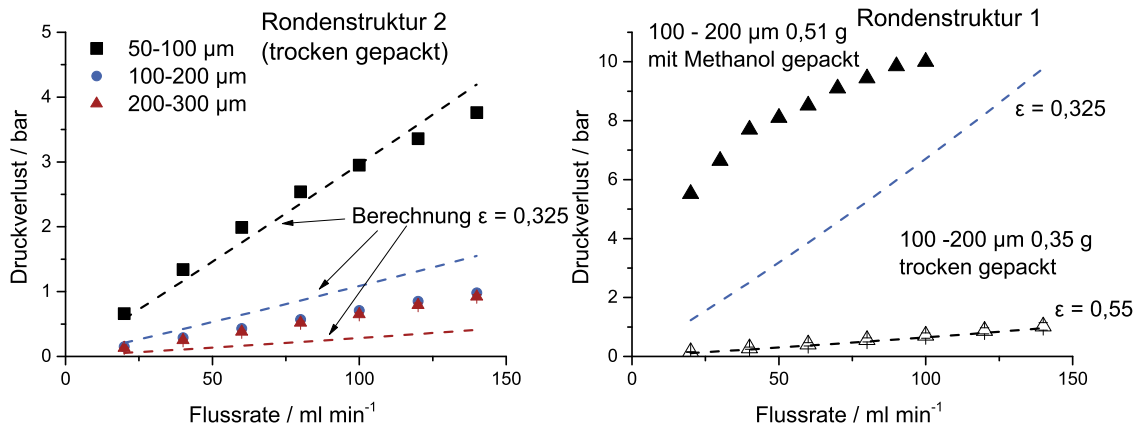


Abbildung 6.4: Druckverlustmessungen von Ronde 1 und 2 für verschiedene Volumenströme bei Raumtemperatur

Aus den Ergebnissen wird insbesondere der sehr hohe Druckverlust mit kleineren Partikelfractionen deutlich. Mit Rondenstruktur 1 und einer Partikelfraktion von 100-200 μm wurde sogar beinahe die Belastungsgrenze des Reaktors von 10 bar erreicht. Mit Rondenstruktur 2 wurden ähnliche hohe Druckverluste gemessen wie mit Geometrie 1, was aufgrund der kürzeren Kanallänge dafür spricht, dass in Rondenstruktur 1 tendenziell eher mit einem Bypass gerechnet werden muss. Ein Überströmen der Stege wäre denkbar.

Für die Beschreibung der Messergebnisse mit der Ergungleichung wurde die Schüttdichte auf $\epsilon=0,325$ angepasst so, dass die Ergebnisse mit Geometrie 2 möglichst genau wiedergegeben werden. Mit diesem gewählten ϵ können auch die Messungen mit Geometrie 1 an dichteren Schüttung, die mit angefeuchtetem Katalysator gepackt wurde, näherungsweise beschrieben werden. Anhand der großen Unterschiede zwischen trocken und feucht gepacktem Bett sowie dem Kurvenverlauf des feucht gepackten Betts zeigt sich die Problematik mit Geometrie 1. Der Feuchtegrad beeinflusst den Druckverlust und damit auch die Reaktionsexperimente drastisch. Insofern ist eine starke Abhängigkeit von der ausführenden Person beim Packen gegeben. Auch kann sich das Bett bei hohem Druckverlusten verschieben. Geometrie 2 erlaubt eine bessere Reproduzierbarkeit der Befüllung. Es lassen sich alle Messwerte näherungsweise mit dem selben ϵ beschreiben. Es bleibt aber ein Restrisiko bei der Befüllung, welches durch sehr ähnliche Messwerte für 100-200 μm grosse Partikel und 200-300 μm grosse Partikel erkennbar wird.

6.2.2 Messungen zur Verweilzeitverteilung

Das Verweilzeitverhalten des Reaktors wurde mit 2 Methoden charakterisiert: Mittels Färbungsexperiment wobei der Reaktor mit Wasser durchströmt wird und mittels Dehydrierung von Methylcyclohexan.

6.2.2.1 Färbungsexperimente zur Verweilzeitcharakterisierung

Der Reaktor wurde mit einer SiO_2 Schüttung (100-200 μm) gefüllt und mit einem Volumenstrom von 720 ml h^{-1} Wasser durchströmt. Dem Feed-Strom wurde zum Zeitpunkt null mit einer Spritze eine wässrige Lösung von Eriochromschwarz zugegeben. Mit einer Stoppuhr wurde die Zeit gemessen, bei der die erste Farbe den Reaktorauslass erreicht hat (t_1). Weiterhin wurde die Zeit bis die Farbe den Reaktor vollständig verlassen hat gemessen (t_2). Dabei diente die Glasplatte zur optischen Kontrolle der Färbung

t_1 /s	t_2 /s
6,16	8,62

Tabelle 6.3: Messwerte der Verweilzeitbestimmung durch Wasserfärbung mit Rondenstruktur 1

des Bettes und damit der Bettbenetzung. Aufgrund der rein optischen Beobachtung sind diese Messungen nicht sehr exakt, können aber mit einigen Berechnungen verglichen werden. Die Messungen erfolgten ausschliesslich mit Rondenstruktur 1. Mit den Geometriedaten und dem Volumenstrom ergibt sich die Leerrohrgeschwindigkeit. Mit dieser ergibt sich wiederum eine theoretische hydrodynamische Verweilzeit aus folgender Formel:

$$\tau = \frac{l}{u_m} \quad (6.1)$$

Dabei wurde u_m für den mittleren Strömungsquerschnitt berechnet. Es ergibt sich bei der gewählten Flussrate eine Verweildauer von etwa 5 s. Die Ergebnisse für sind in Tabelle 6.3 angegeben.

Der t_1 -Wert ist größer als τ . Aufgrund der Strömungsdaten liegt, unter der Annahme eines leeren Kanals, ein laminares Profil vor. Für ein laminares Profil müsste die Farbe bereits nach der Hälfte der theoretischen Verweilzeit am Ausgang des Reaktors zu finden sein. Dies ist jedoch nicht der Fall sondern im Gegenteil ist die Farbe erst kurz nach den 5 s beobachtbar. t_1 und t_2 streuen um ihren Mittelwert von lediglich ± 15 %. Somit liegt die Verweilzeitverteilung zwischen den Werten 0.85 und 1.15 für die auf θ normierte Zeit. Vergleicht man diese Verteilung mit einem Kaskadenmodell (Anhang 8.3) von idealen Rührkesseln, kann man erkennen, dass eine hohe Anzahl an idealen CSTRs benötigt wird. Folglich liegt die Verteilung sehr nahe an einem idealen PFR. Dies ist kongruent mit den sehr hohen Bodensteinzahlen die in Abschnitt 3.4 ermittelt wurden. Das Verweilzeitverhalten reiner Flüssigkeit ist also besser als aus den Druckverlustmessungen erwartet werden kann.

6.2.2.2 Dehydrierung von Methylcyclohexan zur Verweilzeitcharakterisierung

Zur Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens mittels Gasphasenreaktion wurde bei 350 °C und 1 bar Dehydrierexperimente von Methylcyclohexan mit dem bekannten Katalysator 1 durchgeführt. Der Vergleich der Umsätze bei identischen Bedingungen mit dem Mikrofestbettmodul (Modul 1) ist in Abbildung 6.2.2.1 gezeigt. Es wurden

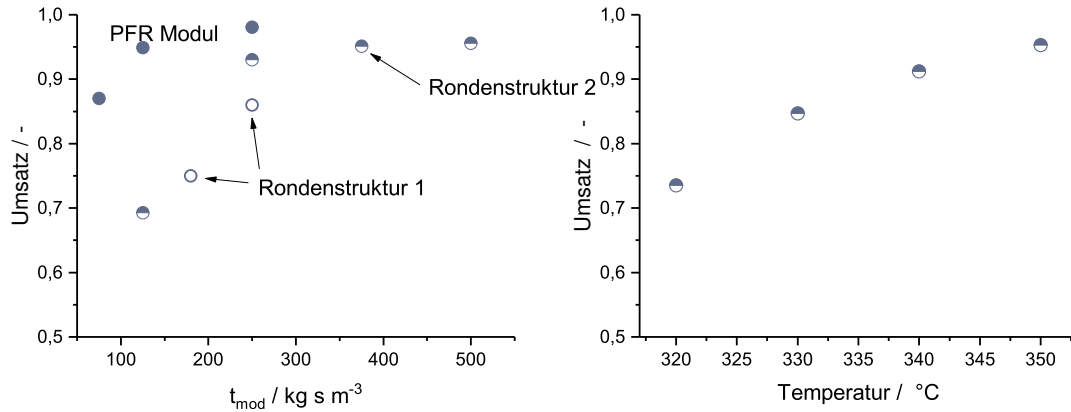


Abbildung 6.5: Links: Vergleich der Umsätze mit Katalysator 1 bei 350 °C und 1 bar als Funktion von t_{mod} mit Rondenstruktur 1 und 2 gegenüber dem Mikrofestbettmodul 1. Rechts: Umsatz über Temperatur mit Katalysator 1 Rondenstruktur 2 bei $t_{\text{mod}} = 250 \text{ kg s m}^{-3}$, 1 bar.

Rondenstruktur 1 und 2 jeweils leicht unterschiedliche Umsätze erzielt werden. Mit Rondenstruktur 2 ergibt sich ein leicht geringerer Umsatz als mit dem Mikrofestbett bei hohen Werten von t_{mod} . Bei kleinen Verweilzeiten fallen die Umsätze mit den beiden Rondenstrukturen deutlich unter die des Mikrofestbettmoduls. Für Rondenstruktur 1 ist dies noch drastischer als für Rondenstruktur 2. Die Ergebnisse werden im folgenden mit verschiedenen Reaktormodellen verglichen werden, um eine Abschätzung des Verweilzeitverhaltens geben zu können.

Abbildung 6.6 zeigt wie erwartet, dass das mit einem idealen PFR-Modell höhere Umsätze in den Experimenten zu erwarten wären. Im Vergleich mit dem Modell eines idealen Rührkessels werden jedoch höhere Umsätze im Experiment erzielt. Mit der Verschaltung von zwei seriellen CSTRs, lassen sich die experimentell erzielten Umsätze für Rondenstruktur 2 ordentlich beschreiben. Abweichungen vom Umsatzserwartungswert ergeben sich nur für die geringste Verweilzeit von $\tau_{\text{mod}} = 125$. Dort entspricht der gemessene Umsatz eher der Erwartung eines einfach idealen CSTR. Es ist anzunehmen, dass bei Zunahme des Volumenstroms teilweise Gas über die Stege strömt und dies zu einer deutlich stärkeren Rückvermischung führt.

Rondenstruktur 1 kann hingegen bzgl. der experimentell ermittelten Umsätze zwischen einem CSTR oder der Verschaltung von 2 CSTRs zugeordnet werden. Im Vergleich ist Rondenstruktur 2 hinsichtlich der Verweilzeitverteilung als vorteilhaft zu be-

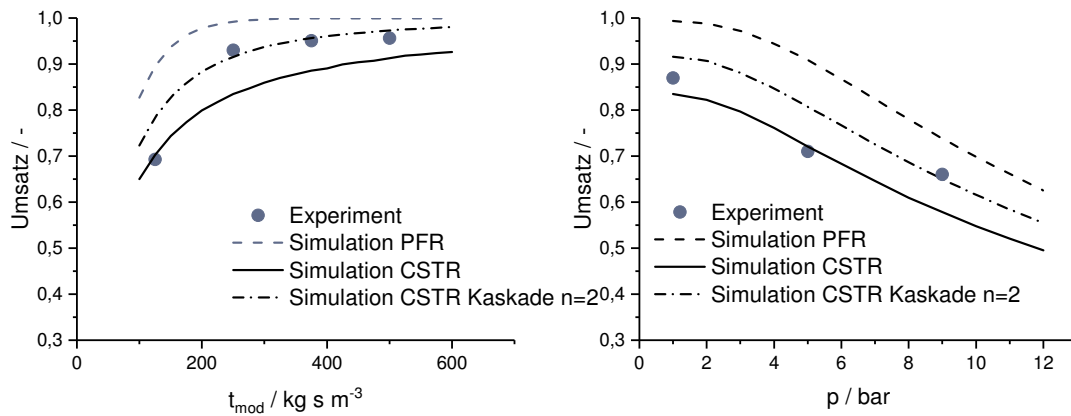


Abbildung 6.6: Vergleich der experimentellen Umsätze mit Umsätzen aus Simulationen der Dehydrierung von Methylcyclohexan auf Basis eines angenommenen Verweilzeitverhaltens eines ideal PFR, CSTR und einer CSTR-Kaskade aus 2 Rührkesseln; Messergebnisse als Funktion von t_{mod} mit Rondenstruktur 2 (links) und Messergebnisse als Funktion des Reaktionsdrucks mit Rondenstruktur 1 (rechts) mit Katalysator 1.

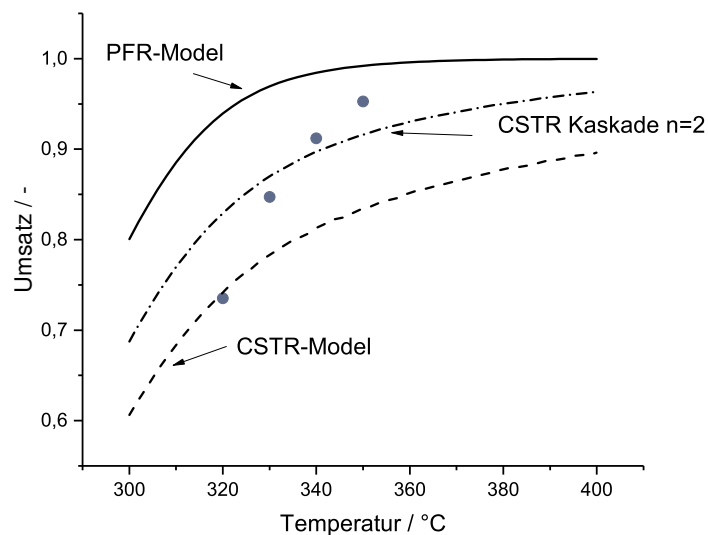


Abbildung 6.7: Vergleich der an Katalysator 1 erzielten experimentellen Umsätze mit den Simulationsmodellen für idealen PFR, CSTR und einer CSTR-Kaskade aus zwei Rührkesseln für Rondenstruktur 2 als Funktion der Temperatur.

trachten.

Abbildung 6.7 vergleicht noch die Temperaturvariation mit Rondenstruktur 2 mit der Simulation. Hier ergibt sich kein eindeutiger Trend festgestellt werden. Die Umsatzsteigerungen aufgrund der Temperaturerhöhung entsprechen nicht denen der Simulation. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass eine Zunahme der Gasviskosität oder eine Reduktion des Spaltmaßes zwischen Edelstahlplatte und Rondenstruktur zu einer Verringerung des Bypassstroms führt. Eine Verringerung des Bypasses würde sich vorteilhaft auf das Verweilzeitverhalten auswirken.

Insgesamt ergibt sich gegenüber der Verweilzeitmessung in der Flüssigphase eine relativ große Abweichung. Wie bereits in Kapitel 6.2.1 diskutiert, sind große Schwankungen der Schüttdichte bei jeder Katalysatorfüllung möglich. So ist es wahrscheinlich, dass es zu einigen Bypässen im Katalysatorbett und damit auch zu einer nicht optimalen Nutzung des Reaktors kommt. Abschließend gilt noch anzumerken, dass die Simulationsergebnisse eines PFRs mit kürzerer Verweilzeit ähnlich geringere Umsätze vorhersagen würde, wie die Annahme eines CSTR-Verweilzeitverhaltens. Auch so könnten mögliche Bypässe über die Stege beschrieben werden. Eine experimentelle Erfassung dieses Phänomens war aber im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Insofern widersprechen sich die Ergebnisse der Verweilzeitcharakterisierung der beiden Methoden nicht zwingend.

6.3 Messungen zur Dehydrierung von PH-DBT

Mit Hilfe der Glasplatte konnte das Reaktionsgeschehen bei Reaktionstemperatur beobachtet werden und mit Hilfe einer Kamera konnten einige Aufnahmen des Katalysatorbetts erfolgen. Bei Versuchen mit PH-DBT sollte die Organik flüssig bleiben. Einige Reaktionsergebnisse wurden bereits in Kapitel 3.4 vorgestellt. Hier soll daher ausschliesslich auf visuelle Beobachtungen mit dem Rondenreaktor eingegangen werden. Auf den Fotos in Abbildung 6.8 ist die Benetzung des Katalysators während der Reaktion zu sehen.

Zwei Dinge sind dabei deutlich zu beobachten. Die nicht vollständige Benetzung des Katalysators sowie die Verschiebung des benetzten Bereichs mit der Zeit. Mit zunehmenden Reaktionsverlauf und damit auch Gasanteil scheint der Katalysator nicht mehr benetzt zu sein. Eine Ursache kann die Verdampfung des LOHC sein, da die Temperatur relativ nahe am Siedepunkt gewählt wurde und der entstehende Wasserstoff den Partialdruck des LOHC herabsenkt. Daneben ist es möglich, dass die Strömung die Flüssigkeit eher nach unten verdrängt und sich die Gasphase unter der Glasscheibe



Abbildung 6.8: Benetzung des Katalysators bei Versuchen mit PH-DBT mit Rondenstruktur 2 bei 350 °C, Kat 2 und Glaseinsatz; das Bild rechts wurde nach längerer TOS als das Bild links aufgenommen.

ansammelt bzw. bewegt. Dieses Verhalten kann Ursache sein, dass sich die Umsätze ab einem gewissen Punkt auch bei Erhöhung der Verweilzeit nicht mehr steigern lassen. Die Verdampfung bzw. auftretende Strömung verkürzt die reale Verweilzeit.

Das Wandern der trockenen Zone nach aussen sowie das Auftreten einer gelblich verfärbte Zone deutet auf eine Desaktivierung des Katalysators hin. Diese Desaktivierung wurde auch während der bereits beschriebenen Versuche mit PH-DBT anhand sinkender Umsätze beobachtet.

Mit der Rondenstruktur 2 liessen sich mit der Glasscheibe auch Bypässe beobachten (siehe Abbildung 6.9). Im Foto ist ein dünner Flüssigkeitsfilm, im Spalt zwischen Glasscheibe und Metall, zu erkennen. Dieser strömt um das Bett entlang der planen Fläche direkt zum Auslass. Es konnte beobachtet werden, dass der Flüssigkeitsfilm ab und zu von Gasblasen unterbrochen wird. Der entstandene Wasserstoff spült die Flüssigkeit dabei schneller aus dem Reaktor. Nach einiger Zeit kam es auch zur Verschiebung des Bettes am Reaktoreingang. Dies ist in der Abbildung durch die helleren Stellen in der Mitte des Reaktors erkennbar.

Dadurch ist kaum mit einer vollständigen Nutzung des Katalysatorbettes zu rechnen und dieses Verhalten erklärt auch den begrenzten Umsatz bei einigen Versuchen.

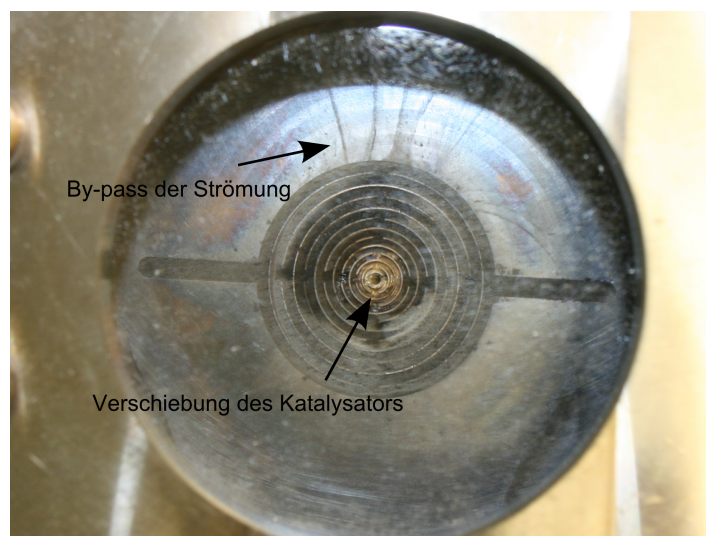


Abbildung 6.9: Foto mit Rondenstruktur 2 bei 350 °C und Katalysator 2 bei den Versuchen mit PH-DBT. Auf dem Foto ist die Verschiebung des Katalysatorbetts und ein beobachteter Bypass markiert.

6.4 Zusammenfassung und Optimierungsvorschläge

Wegen der aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Umsetzung des Rondenreaktor-Konzepts beschränkt sich die Analyse hauptsächlich auf die Unterschiede zwischen Runde 1 und 2 sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Abhängig von den Eigenschaften des Katalysatorbetts verhält sich der Reaktor mehr oder weniger stabil. Mit Rondenstruktur 1 und dicht gepacktem Katalysator sowie mit Rondenstruktur 2 aufgrund der tieferen Struktur, treten kaum ungewollte Bewegungen des Bettes auf. Bei erster Variante ergeben sich aber ungewollt hohe Druckverluste. So gestaltete es sich bei Rondenstruktur 1 schwierig zwischen zu dicht gepackt oder einem nicht gleichmäßigen Bett eine geeignete Strategie zu finden.

Generell waren innerhalb der Kanäle und vor allem im Spalt Bypässe zwischen Metall und Glasplatte zu beobachten. Einzelne Katalysatorpartikel und die nicht perfekte Planparallelität zwischen Glas- und Metallplatte können leicht zu diesem Effekt führen. Es wurde dennoch versucht das Verweilzeitverhalten des Reaktors zu beschreiben. Bei einer reinen Flüssigkeitsströmung ergab sich experimentell eine relativ schmale Verweilzeitverteilung. Vergleicht man die Reaktorsimulation mit Gasphasenexperimenten mit Methylcyclohexan, ergibt sich ein anderes Bild. Durch Rückvermischung kommt es offenbar zur Umsatzverringering, wobei dies mit Runde 1 ausgeprägter ist. So sind Unregelmäßigkeiten in der Katalysatorpackung und Bypässe aufgrund des hohen Druck-

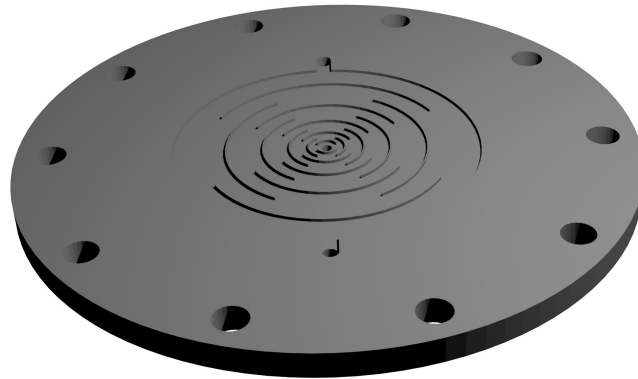


Abbildung 6.10: CAD Konzept für Rondenstruktur 3

verlusts bei den Gasphasenexperimenten die wahrscheinlichste Erklärung für Abweichungen von der Simulation.

Weiterhin bleibt die Abdichtung des Systems problematisch. Vor allem die Aussen-dichtung, die insbesondere mit der Glasscheibe erhebliche Probleme verursachte, ist kritisch zu prüfen. Dies führte zu einem erheblichen Mehraufwand bei den Versuchen, da die Dichtheit in Verbindung mit einer guten Katalysatorpackung sichergestellt werden musste.

Für eine Verbesserung wäre eine Überarbeitung des Dichtkonzeptes notwendig. Die Graphitdichtungen sollten verbreitert werden, um ihre Eigenstabilität zu verbessern und dies als Ursache einer Undichtigkeit auszuschließen. Neben diesem besteht die Möglichkeit den Auslass über den gesamten Umfang zur verteilen. Für diese Vorschläge muss jedoch auch der Unterbau bzw. Deckel verändert werden. Ein weiterer Vorschlag bezieht sich auf die Geometrie der Kanalstruktur.

Da Rondenstruktur 2 im Vergleich zu Rondenstruktur 1 eine zu tiefe Struktur aufwies und sich der Druckverlust kaum verringerte, könnte eine mittlere Betttiefe gewählt werden. So bleibt die bessere Packmöglichkeit erhalten. Da die Umlenkungen des Reaktors kaum zu einer Verbesserung der Katalysatornutzung beitragen, sollten diese verringert werden. Die Öffnungen der Stege sind daher im Konzept für Rondenstruktur 3 (siehe Abbildung 6.10) deutlich verbreitert. Damit wird eine gute Querschnittserweiterung erreicht und die Stege dienen nun nur noch zur Bettstabilisierung. Für Rondenstruktur 3 sollte wie bereits erwähnt der Auslass über den gesamten Umfang verteilt werden. Der zweite Faktor betrifft die erreichten Umsätze an PH-DBT. Um hier noch bessere Dehydriergrade zu erreichen, sollte das Reaktorvolumen und damit die verwendbare Katalysatormasse erhöht werden. Daher wird der Außenradius ähnlich zu Ronde 1 ge-

wählt. Das Reaktionsvolumen beträgt damit das 1,5-fache.

Anhand der Versuche und der vorgeschlagenen Verbesserungen lässt sich ein Optimierungspotential für das Reaktorkonzept zeigen. Die Mikrostruktur bietet für die Reaktion mit PH-DBT auf jeden Fall hohes Potential, da hier einige Messungen mit hoher Katalysatorproduktivität durchgeführt werden konnten. Ob das Konzept sich jedoch soweit verbessern lässt, dass die Vorteile genutzt werden können, bleibt fraglich.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zusammenhang der Integration fluktuierender erneuerbarer Energiequellen wurden zwei chemische Energiespeichermethoden untersucht. Zur Speicherung von Wasserstoff bieten LOHCs eine vielversprechende Anwendungsmöglichkeit. Auch für ein chemisches Wärmespeicherkonzept sind diese Stoffe einsetzbar, wobei die hohe Reaktionsenthalpie genutzt werden kann. Insbesondere über längere Zeiträume bietet die chemische Energiespeicherung Vorteile. Im Zusammenhang mit Wärmespeicherung wurde die Dehydrierung von Methylcyclohexan untersucht und ein Membranreaktor konzept getestet. Für die Anwendung der Wasserstoffspeicherung wurde ein neuer Reaktorprototyp in Verbindung mit dem Stoffsystem PH-DBT untersucht.

Die Bestimmung der Kinetik der Methylcyclohexan Dehydrierung erfolgte mit einem selbstentwickelten Platin-Katalysator, der auf Aluminiumoxid geträgert wurde. Dazu wurden Versuche aus einem Mikrofestbettreaktor mittels MATLAB an eine Literaturkinetik angepasst. Dabei wurde eine höhere Aktivität im Vergleich zur Kinetik von Usman et al. festgestellt [159]. Durch Versuche bei erhöhtem Druck war es möglich auch weitere Parameter der Kinetik anzupassen und so eine Verbesserung der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse zu erreichen. Es wurde festgestellt, dass die Desaktivierung des Katalysators Temperatur und Gesamtdruck abhängig ist. Die Erhöhung der Temperatur bei 1 bar führt ab einer Temperatur > 380 °C zu einer sehr starken Desaktivierung des Katalysators, die bis zum vollständigen Aktivitätsverlust reicht. Mit Hilfe einer Oxidation ist die Regeneration bis zur initialen Aktivität möglich, weshalb davon auszugehen ist, dass sich eine leicht zu entfernende Koksschicht auf dem Katalysator bildet. Die Erhöhung des Druckes auf über 10 bar führt zu vernachlässigbarer Desaktivierung des Katalysators in den betrachteten Zeiträumen.

Für das Wärmespeicherkonzept wurden zunächst metallische Membranen zur selektiven Abtrennung des Wasserstoffs erprobt. Dabei wurden verschiedene konstruktive Konzepte untersucht: Die Stabilisierung der Membran mit metallischen Support sowie mit Lochblechen und der Einsatz unterschiedlich dicker Folien und Membranmaterialien. Die kleinen Abmessungen der Mikrostrukturen führen zu einer sehr effizienten

Nutzung der Membran. Nur ein geringer Einfluss des Stofftransports im Reaktor wurde festgestellt. Um den Einfluss des Stofftransports mathematisch abzubilden, wurde eine Korrelation zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten angepasst.

Mit der Kombination des Katalysators und der Membran war es möglich, in einem kompakten System die Reaktion bei gleichzeitiger Abtrennung des Wasserstoffs durchzuführen. Dabei gelang es durch Abtrennung des Produktes H_2 Umsätze des Methylcyclohexans oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts ohne Abtrennung zu erreichen. Mit dem Konzept des Reaktors aus der Vorgängerarbeit [14] war es nur für bestimmte Bedingungen möglich eine Verbesserung des Umsatzes zu erzielen, da die Abtrenngrade des Wasserstoffs zu niedrig ausfielen. Diese Limitierung kommt aufgrund eines zu geringen Membranflächen- zu Katalysatormassenverhältnisses zustande. Die Stabilität des Katalysators zeigte zwar eine erheblich geringere Desaktivierung als bei Umgebungsdruck, jedoch wurde bei Drücken oberhalb von 10 bar wiederum eine Desaktivierung festgestellt. Es ist davon auszugehen, dass durch einen höheren Wasserstoffpartialdruck die Desaktivierung verringert wird. Durch den Entzug des Wasserstoffs mittels der Membran wird die Desaktivierung erhöht. Auch der maximal mögliche Reaktionsdruck mit den Reaktormodulen war limitiert und zusätzlich war das Verhältnis zwischen Katalysatormasse und Membranfläche nicht optimiert. Es ergab sich dadurch eine geringe Abtrennung des Wasserstoffs. Mittels Abschätzung des optimierten Verhältnisses und einer Simulation des Reaktors konnte eine optimierte Modulgeometrie entwickelt werden. Mit diesem neuen Modul war es möglich bei höheren Drücken eine fast vollständige Abtrennung des Wasserstoffs sowie hohe Umsätze zu erzielen.

Zur Speicherung von Wasserstoff wurde das System Perhydro-Dibenzyltoluol verwendet. Dieser Wasserstoffträger bietet im Vergleich zu anderen Systemen Vorteile in der Stabilität, dem Handling und der Verfügbarkeit. Die Dehydrierung des Trägers findet bei etwa 300 °C statt, wobei das Trägermaterial flüssig bleibt. Die Reaktion führt zur Freisetzung größerer Mengen Wasserstoff, weshalb ein Zwei-Phasen-Gemisch entsteht und eine starke Volumenzunahme während der Reaktion stattfindet. Um diesem Verhalten Rechnung zu tragen wurde ein Reaktorkonzept mit einem sich weitenden Querschnitt und Umlenkungen zur besseren Phasenkontaktierung des Katalysators getestet. Dabei wurden zwei Geometrien sowie die Strömung am Katalysatorbett untersucht. Zur Analyse der flüssigen Produkte wurde eine HPLC-Methode entwickelt, welche die Auftrennung der Zwischenprodukte ermöglicht. Eine Analyse der Nebenprodukte mittels HPLC ist bisher nicht möglich.

Bei den Versuchen mit einem kommerziellen Katalysator konnten gute Wasserstofffrei-

setzungsraten erzielt werden, wenngleich die Reaktorgeometrie nicht optimal genutzt werden konnte und somit die maximalen Dehydriergrade limitiert blieben. Eine weitere Erhöhung der Verweilzeit war aufgrund des technischen Aufbaus nicht möglich. Aus den gewonnenen Daten konnte eine Optimierung einer einfachen Literaturkinetik von Preuster vorgenommen werden [48]. Aufgrund der angewandten hohen Reaktionstemperaturen war die Nebenproduktbildung mit allen untersuchten Katalysatoren sehr hoch, was zu einer Verfärbung der Reaktionsprodukte führte. Damit ist die benötigte hohe Rezyklierbarkeit des Wasserstoffträgers nicht mehr gegeben. Selbst mit dem kommerziellen Katalysator wurde die Nebenproduktbildung beobachtet. Bei dem Katalysator handelt es sich um ein Kern-Schale-System, welches zur Verwendung für den Reaktor zerkleinert werden musste. Die dabei wieder zur Verfügung stehenden sauren Zentren des Trägers sind hauptsächlich für die Bildung der Nebenprodukte verantwortlich. Es wurde deshalb vorgeschlagen eine angepasste Partikelgröße im Rahmen zukünftiger Projekte präparieren zu lassen.

Das Reaktorkonzept einer mikrostrukturierten Ronde mit einem Katalysatorbett war nur bedingt überzeugend. Die Wärmeübertragung wird zwar verbessert, Verweilzeitverhalten und Nutzung des Katalysatorbetts erwiesen sich jedoch als problematisch. So konnte zwar die Stabilität des Bettes durch eine Vertiefung der Mikrostruktur verbessert werden, jedoch war ein relativ hoher Druckverlust feststellbar. Bei einem ausreichend dicht gepacktem Bett war die Produktverteilung auf die zwei Auslässe des Reaktors gleichmäßig, weshalb die Nutzung des Katalysators als gleichmäßig eingestuft wurde. Jedoch erwies sich die Montage und Bettbefüllung als schwierig. Hierbei führen Partikel auf der Oberfläche der Mikrostruktur zu Bypässen im Reaktor. Dies führte zu Strömungskanälen für das Gas und die Flüssigkeit. Weiterhin führte die Bildung des Wasserstoffs auch zur Verdampfung des Wasserstoffträgers, wodurch die Verweilzeit weiter sank. Die effektive Verweilzeit lässt sich also nicht genau angeben. Dies zeigt sich zudem aus der Auswertung der Versuche der Gasphasendehydrierung von Methylcyclohexan. Insbesondere die Beobachtung der Strömung mit dem Glaseinsatz führte beim Aufheizen zu Undichtigkeiten und Glassprüngen, welche erheblichen Mehraufwand während der Versuche verursachten.

Für das Membranreaktorkonzept konnte ein beinahe optimaler Betriebspunkt gefunden werden. Somit ist das Konzept einer Wärmespeicheranwendung möglich. Forschungsbedarf besteht weiterhin vor allem bei der Langzeitstabilität des Katalysators und der Membran. Die Regeneration des Katalysators führt zu einer Degradation der Membran nach einigen Zyklen. Hier sollte konsequent eine optimale Regeneration entwickelt wer-

den, die bei möglichst milden Konditionen abläuft. Für die Anwendung muss ein Scale-up unter Berücksichtigung optimaler Katalysatornutzung und der Wärmeintegration für die jeweilige Anwendung erfolgen.

Die Wasserstofffreisetzung aus dem LOHC wurde bisher nicht so weitreichend untersucht wie das Membranreaktorkonzept für die Wärmespeicheranwendung. Hier kann auch über die Verwendung einer Membran zur Abtrennung des Wasserstoffes nachgedacht werden. Ob dies in-situ notwendig ist, ist jedoch zu hinterfragen, da die Flüssigphase möglicherweise die H₂-Abtrennung beeinflusst. Zur Aufreinigung des Wasserstoffs ist die Verwendung einer Membran auf jeden Fall eine vielversprechende Option. Mit dem Rondenreaktorkonzept konnte bisher nicht ausreichend gut gezeigt werden, dass die Verbesserung des Wärmetransports durch die Mikrostrukturierung klar wird. Eine Verbesserung der Katalysatorbenetzung und der Reaktormontage müssen erreicht werden. Eine Veränderung der Auslass- als auch Einlassgeometrie und der Dichtung erscheinen sinnvoll.

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Name
CHP	Chemical Heat Pump, chemische Wärmepumpe
DAD	Diode Array Detektor
DBT	Dibenzyltoluol
GGW	thermodynamisches Gleichgewicht
HPLC	High Pressure Liquid Chromatographie
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
LORC	Liquid Organic Reaction Cycle
NEC	N-Ethylcarbazol
PEM	Proton Exchange Membran, Protonenaustausch Membran
PH-DBT	Perhydro-Dibenzyltoluol
RI	Refraction Index, Berechnungsindexmesser
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TES	Thermochemischer Energiespeicher
TOF	Turn over frequency, Umsetzungsrate
tos	time on stream, Nutzungsdauer Katalysator
VWZ	Verweilzeit

8.2 Formelverzeichnis

Formelzeichen	Name	Einheit
A	Fläche	m ²
c	Konzentration	mol m ⁻³
d	Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol ⁻¹
h	Höhe	m
j	Flux	mol m ⁻² s ⁻¹
k	Reaktionsrate	divers
k_g	Stoffübergangskoeffizient	m ³ s ⁻¹
K	Adsorptionskonstante	bar
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante	bar ⁻³
L_c	charakt. Länge	m
\dot{m}	Massenstrom	kg s ⁻¹
\dot{N}	Molenstrom	mol s ⁻¹
p	Druck	Pa, bar
Q	Permeanzfaktor	mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻ⁿ
S	Selektivität	-
s	Dicke	m
r	Radius	m
R	universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
t_{mod}	Verweilzeit	kg s m ⁻³
T	Temperatur	K
u	Geschwindigkeit	m s ⁻¹
X	Umsatz	-
y	Molanteil	-
α	Dehydriergrad	-
π	Permeanz	mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻ⁿ
Π	Permeabilität	mol s ⁻¹ m ⁻¹ Pa ⁻ⁿ
η	Effizienz	-
Γ	Flüssigkeitsanteil	-
θ	Bedeckungsgrad	-
ω	Faktor Adsorption	-
τ	Verweilzeit	s

8.3 Anhang A-zusätzliche Versuchsdaten

8.3.1 Mikrofestbett-Versuchsreihen

In der folgenden Tabelle sind alle Versuche aufgelistet, welche zur Anpassung der Parameter in Abschnitt 3.5 verwendet wurden.

Versuch	Verweilzeit	Druck	Temperatur	Umsatz
-	kg s m^{-3}	bar	$^{\circ}\text{C}$	-
2	84	10	350	0,319
2	84	10	350	0,319
2	84	10	320	0,0911
2	84	10	320	0,0911
2	84	10	340	0,153
2	84	10	340	0,153
2	84	10	360	0,3
2	84	10	360	0,3
5	147	1	350	0,949
5	147	2,25	350	0,898
5	147	2	320	0,73
5	147	2	320	0,68
5	147	2,05	330	0,76
5	147	2,05	330	0,747
5	147	2,1	340	0,82
5	147	2,1	340	0,76
5	147	2,12	350	0,834
5	147	2,12	350	0,77
5	147	2,18	360	0,835
5	147	2,11	360	0,781
5	147	2	350	0,742
5	147	2	350	0,672
6	152	2,2	350	0,923
6	152	2,2	350	0,904
6	152	2,3	370	0,955
6	152	2,24	370	0,877
7	93	3,06	350	0,87
7	93	2,99	350	0,79
7	93	2,67	320	0,55
7	93	2,62	320	0,493
7	93	2,84	340	0,717
7	93	2,79	340	0,676
7	93	3	360	0,821
7	93	2,92	360	0,746
7	93	3,11	380	0,812
7	93	2,85	380	0,7

7	93	2,62	350	0,51
7	93	2,62	350	0,473
8	140	5	350	0,902
8	140	5	350	0,902
8	140	5	320	0,701
8	140	5	320	0,698
8	140	5	340	0,807
8	140	5	340	0,8
8	140	5	360	0,909
8	140	5	360	0,904
8	140	5	380	0,962
8	140	5	380	0,949
8	140	5	350	0,803
8	140	5	350	0,791
9	153	10	350	0,77
9	153	10	350	0,758
9	153	10	320	0,46
9	153	10	320	0,44
9	153	10	340	0,64
9	153	10	340	0,62
9	153	10	360	0,802
9	153	10	360	0,8
9	153	10	380	0,92
9	153	10	380	0,91
9	153	10	350	0,71
9	153	10	350	0,69
10	149	15	350	0,292
10	149	15	350	0,292
10	149	15	320	0,137
10	149	15	320	0,137
10	149	15	340	0,224
10	149	15	340	0,224
10	149	15	360	0,375
10	149	15	360	0,375
10	149	15	380	0,563
10	149	15	380	0,563
10	149	15	350	0,327
10	149	15	350	0,326

8.3.2 Perhydro-Dibenzyltoluol Versuche

In der Tabelle sind alle Versuche, die mit Perhydro-Dibenzyltoluol und dem Rondenreaktor durchgeführt wurden, dargestellt.

Versuch	Katalysator	Partikelgröße	Temperatur	Verweilzeit
-	-	m	°C	s
Versuch 1	1 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	200-300	200-320	57-114
Versuch 2	0,5 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	200-300	300-320	57-114
Versuch 3	0,5 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	200-300	300-340	57-114
Versuch 4	0,5 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	100-200	350	57
Versuch 5	1 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	200-300	350	57-228
Versuch 6	0,5 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	200-300	350	114-228
Versuch 7	0,5 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	200-300	350	114-228
Versuch 8	0,5 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	200-300	350	114
Versuch 9	0,5 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	100-200	350	114
Versuch 10	0,5 wt.-% Ru/Al ₂ O ₃	100-200	350-362	114
Versuch 11	0,5 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	100-200	350	114-228
Versuch 12	1 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	100-200	350	114-228
Versuch 13	0,5 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	100-200	310-350	114-228
Versuch 14	1 wt.-% Pt/Al ₂ O ₃	100-200	290-335	114-228
Versuch 15	1 wt.-% /Al ₂ O ₃	100-300	350	114-228

Tabelle 8.2: Versuche zur PH-DBT Dehydrierung

8.3.3 Verengas-Versuche

Die Versuche mit Verengasflaschen wurden bei Bedingungen gemäss Tabelle 8.3 durchgeführt. Aufgrund der geringen verfügbaren Menge wurde nur eine begrenzte Anzahl an Versuchen durchgeführt.

Retentatdruck	Permeatdruck	Gesamtfluss	Temperatur
bar	bar	l min^{-1}	$^{\circ}\text{C}$
10	1	5	400
45-50	10-20	15	400

Tabelle 8.3: Versuchsbedingungen der Versuche mit Modul C1 und Verengasflaschen

Die Zusammensetzung des Gases wurde mittels Gaschromatographie bestimmt, siehe Tabelle 8.4.

Messung	H ₂	CO ₂	CO	N ₂	Methan
Flasche	74,71	0,95	1,23	1,55	22,31
Permeat 1	99,6	0,05	–	0,25	0,06

Tabelle 8.4: Zusammensetzung der Verengasflaschen gemäss Gaschromatographieanalyse

8.3.4 Abschätzung Stofftransport und Strömungsverhalten

Die für die im Folgenden durchgeführte Berechnungen benötigten Stoffdaten bzw. Randdaten sind in der Tabelle 8.5 zusammengefasst.

	Methylcyclohexan	PH-DBT
Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Diffusionskoeffizient Knudsen / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	-
kin. Viskosität / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
d_p / μm	250	150
Porosität ϵ / -	0,5	0,325
Tortusität τ_p / -	3	3
Dichte Katalysatorbett / kg m^{-3}	1000	500
	Mikrofestbett	Rondenreaktor
Länge Reaktor / mm	39,5	161
Höhe Kanal / mm	0,5	1,2
Breite Kanal / mm	1,45	1,15

Tabelle 8.5: Stoffdaten zur Berechnung der Kennzahlen der Stofftransportlimitierung

Für den Radialflussreaktor wurden beide Betriebsarten angeführt. Sowohl die Verwendung in der Gasphase als auch die Betrachtung mit flüssigem Reaktand. Da sich der Querschnitt über die Reaktorlänge ändert, wurde ein mittlerer Querschnitt zur Berechnung verwendet. Die Länge wurde analog zu den Werte aus Kapitel 6.1 aufgrund der Umlenkungen und Zusammenführungen gewählt.

8.3.4.1 Äußerer Stofftransport

Für den Fall des Katalysatorbetts für die Mikrofestbettmodule kann es zu Konzentrationsgradienten in der Gasphase kommen. Das Kriterium nach Mears et al. überprüft, ob es zu einer Limitierung der Reaktion durch den Transport in der Gasphase kommt [163]. Die Berechnung der Kennzahl erfolgt gemäss der Formel:

$$\Gamma = \frac{r_{eff} d_p}{2(1 - \epsilon)\beta c_0} \leq 0,15/n \quad (8.1)$$

Die dazu benötigten Stoffdaten sind in Tabelle 8.5 wiedergegeben. Der Stoffübergangskoeffizient wird folgendermaßen berechnet:

$$\beta = \frac{D_i}{d_p} Sh \quad (8.2)$$

Die dazu benötigte Sherwoodzahl kann gemäss der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$Sh = 2 + 1,9 Re_p^{0,5} Sc^{0,33} \quad (8.3)$$

	MCH Mikrofestbett	MCH Ronde	PH-DBT Ronde
Reaktortemperatur / °C	350	350	300
Reaktordruck / bar	9	1	1
t_{mod} / kg s m ⁻³ bzw. s	250	250	114
c_0 / mol m ⁻³	121	13	2488
r_{eff} / mol kg ⁻¹ s ⁻¹	0.27	0.29	0.04
Sherwood	5.7	3.3	2
linke Seite Kriterium	0.003	0.02	0.09

Tabelle 8.6: Abschätzung möglicher äußerer Stofftransportlimitierung in den Systemen MCH und PH-DBT.

Das Mearskriterium wurde entsprechend für beide in dieser Arbeit betrachteten Reaktionen ausgewertet. Für den Membranreaktor berechnet sich der Wert zu etwa 0.02. Dieser Wert ist höher als die Werte von Kreuder [14], da die verwendete Reaktionsgeschwindigkeit etwas höher ist. Die Reaktion ist aber nicht durch äußeren Stofftransport limitiert.

Für die Reaktion mit PH-DBT ergeben sich ähnlich kleine Werte. Zur Berechnung wurde der Transport in der Flüssigphase betrachtet. Auch hier scheint die Diffusion in der Grenzschicht ausreichend schnell zu sein.

8.3.4.2 Innerer Stofftransport

Das Weisz-Prater-Kriterium betrachtet den Stofftransport im Inneren des Katalysatorpartikels.

$$\Psi = \frac{r_{\text{eff}} d_p^2}{4(1 - \epsilon) D_{\text{eff}} c_0} \leq 0,6 \quad (8.4)$$

Dabei wurde der Diffusionskoeffizient D_{eff} in der Pore des Katalysatorpartikels in Abhängigkeit von Porenradius, Porosität und Tortuosität berechnet:

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{Pore}} \frac{\epsilon_P}{\tau_P} \quad (8.5)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.7 zusammengestellt. Für die Betrachtung mit Katalysator 1 für die Mikrofestbett- und Membranmodule berechnet sich dieser Wert zu etwa 1.3 bzw. 0.13 bei höheren Drücken. Dies zeigt eine Limitierung durch den inneren Stofftransport bei niedrigen Drücken. Es verbleibt aber eine recht hohe Unsicherheit bei der Schätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten und weiterhin. Der Diffusionskoeffizient in der Pore (D_{Pore}) wurde analog zu Kreuder abgeschätzt. Es gilt folgende Gleichung:

$$D_{\text{Pore}} = \frac{1}{\frac{1}{D_{\text{Knudsen}}} + \frac{1}{D_{\text{MCH}}}} \quad (8.6)$$

	MCH Mikrofestbett	MCH Ronde	PH-DBT Ronde
$c_0 / \text{mol m}^{-3}$	121	13	2488
$D_{eff} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$
linke Seite Kriterium	0.13	1.3	0.04

Tabelle 8.7: Abschätzung möglicher äußerer Stofftransportlimitierung in den System MCH und PH-DBT.

Für diese Berechnung wurde der Knudsendiffusionskoeffizient wie in Tabelle 8.5 abgeschätzt. Bei diesen Werten gibt es leichte Unterschiede im Vergleich mit der Arbeit von Kreuder, welche aus leicht unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Stoffdaten resultieren. Jedoch kam auch Kreuder zu der Annahme, dass die Reaktion nicht durch den inneren Stofftransport limitiert ist.

Für die Schüttung mit Katalysator 2 für PH-DBT berechnet sich der Wert zu etwa $4,59 \cdot 10^{-2}$ unter der Annahme, dass sich der Diffusionskoeffizient im Partikel nicht ändert. Somit sollte ein Einfluss des inneren Stofftransports ausgeschlossen sein.

8.3.4.3 Dispersion und Verweilzeitverhalten

Abschliessend soll noch für beide Reaktortypen (Membranmodul und Ronde), die Rückvermischung im Katalysatorbett anhand der Bodensteinzahl verglichen werden.

Die Bodensteinzahl ist definiert als:

$$Bo = \frac{\bar{u}l}{D_{ax}} \quad (8.7)$$

Sie betrachtet das Verhältnis zwischen konvektiven Stofftransport zu diffusiven Rückvermischung in axialer Richtung [164]. Dazu werden zusätzlich die beiden τ in radial und axialer Richtung mit angegeben:

$$\tau_{konv} = \frac{l}{\bar{u}} \quad (8.8)$$

$$\tau_{diff,axial} = \frac{l^2}{D_m} \quad (8.9)$$

$$\tau_{diff,radial} = \frac{l^2}{4D_m} \quad (8.10)$$

Damit lässt sich die axiale Dispersion mit dem Faktor χ gemäss Taylor und Aris et al. (vgl.[164]) wie folgt ausdrücken:

-	Membranreaktor	Ronde _{fl}	Ronde _{gas}
τ_{konv} / s	0,14	110	$1,31 \cdot 10^{-3}$
$\chi / -$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$3,82 \cdot 10^{-9}$	$3,82 \cdot 10^{-8}$
τ_{konv} / s	40	$1,56 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^4$
τ_{rad} / s	0,1	40	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Bo / -	282	$1,5 \cdot 10^7$	$8,7 \cdot 10^6$

Tabelle 8.8: Kennzahlen der Reaktoren bezüglich Verweilzeitverhalten.

$$D_{ax} = D_m + \chi \frac{d_{Kanal}^2}{D_m} \quad (8.11)$$

$$\chi = \frac{(147 - 44c)^2 (a^4 + b^4)^2}{315 \cdot 384c^2 \cdot a^6 + b^6} \quad (8.12)$$

Zur Berechnung wurde die Geschwindigkeit \bar{u} aus der Leerrohrgeschwindigkeit berechnet, analog zu Kapitel 6.1. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.8 aufgeführt. Für das Mikrofestbett bzw. Membranmodul ergeben sich Bodensteinzahlen, die deutlich über 100 liegen. Danach kann die Rückvermischung in den Reaktoren vernachlässigt werden. Für den Rondenreaktor ergeben sich bei dieser Betrachtung sehr hohe Bodensteinzahlen, die axiale Dispersion in diesem Reaktor scheint trotz Flüssigkeit und damit deutlich geringerem Volumenstrom keinen Einfluss zu haben.

8.3.5 Verweilzeitverteilung idealer Reaktormodelle

Aus Emig, Technische Chemie, für verschiedene ideale Reaktormodelle und Strömungsformen zum Vergleich mit den Messungen [164].

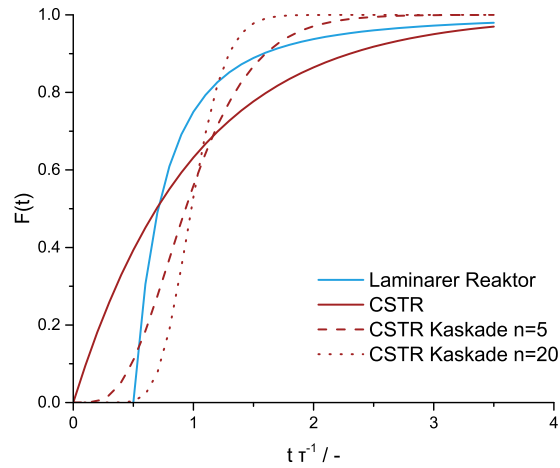


Abbildung 8.1: Verweilzeitverteilung verschiedener Reaktortypen. CSTR sowie CSTR Kaskade und einem laminaren Strömungsprofil.

8.4 Anhang B MATLAB Programme

8.4.1 Parameterschätzung

8.4.1.1 Programmaufruf

```

function [m,T,u] = PFRfit(l,b,h,pda,x,p,T0,V0ges,tos,parameter)
%Einfacher isothermer PFR fr Reaktionen
%Eingangstrme werden vorgegeben, die Kinetik aus weiterer Funktion kann
%angepasst werden
global M
global R
%% Aufstellen Startvektor fr DGL
y0=zeros(7,1);
% Konzentrationen [mol/m3] c_i = p_i/(R*T) = x_i*pG*(R*T)
y0(1:4) = x*p/(R*T0); %Eingangskonzentrationen [mol/m^3]
y0(6) = T0; % Temperatur [K], 6. Zeile
% Strmungsgeschwindigkeit [m/s], 7. Zeile
%Gesamtvolumenstrom bei p,T im Reaktor [m^3/s]
gf =V0ges*T0/273.15*(1*10^5/p);
qsf = h*b; % Strmungsquerschnittsflche [m2]
u0 = gf/qsf; % u [m/s]
y0(7) = u0;

tspan=linspace(0,1,1000);
options=odeset('AbsTol',1e-9,'RelTol',1e-7);
[t,xa]=ode45(@pf,tspan,y0,options);
%% DGL in Funktion pf
function dndt=pf(t,n)
dudz=R*n(6)/p*sum(-KinetikLHHWfit(n(1:5),n(6),p,tos,parameter).*pda);
dndt=[1/n(7)*(-KinetikLHHWfit(n(1:5),n(6),p,tos,parameter).*pda...
- n(1:5).*dudz);% [mol/m^3 s]
0
R*n(6)/p*sum(-KinetikLHHWfit(n(1:5),n(6),p,tos,parameter).*pda);
% nderung der Strmungsgeschwindigkeit [1/s]
];
end
%% Endwertbergabe
u=xa(:,7);
T=xa(:,6);
m=xa(1:end,1:5); % Ausgangs Massenanteile
end

function [alpha,Umsatz_H18DBT,Umsatz_H12DBT,Umsatz_H6DBT] = ...
PFR_DBTfit(T0,M0,mkat,parameter)
%Einheiten: l=m; d50=mm; h=mm; eps=keine;mKat=g; p=bar; T0=K; M0=g/h; tau=h
R=8.314;
% Ronde 1
% mKat=0.4524/1000/4;
% l=0.162;
% h=1.2e-3;
% d50=1.15e-3;
% Ronde 2
mKat=mkat/1000/4;
l=0.162;
h=1.2e-3;
d50=1.15e-3;
%Dichte aus Korrelation
Arho=1.1005251;
Brho=-0.0006384;
rho=(Arho+Brho*T0)/290.52*10^-6; %molare Dichte in mol/m^3
pda=mKat/(1*h*d50); % gKat/m^3
eps=0.5;
%% Aufstellen Startvektoren fr DGL
y=zeros(5,1);
% Molanteile
y(1) = 1; % 1=H18-DBT
y(2:5) = 0; % 2=H12-DBT, 3=H6-DBT, 4=H0-DBT,5=H2
y0=zeros(6,1);
y0=y.*rho;
%Gesamtvolumenstrom bei p,T im Reaktor [m^3/s]
gf = M0/4/(rho*290.52*3600);
%Massenstrom/(molare Dichte*molare Masse*Umrechnungsfaktor h:s)
qsf = 4*h*d50*eps; % Strmungsquerschnittsflche [m2]
u0 = gf/qsf; %Leerrohrgeschwindigkeit u [m/s]
y0(6)=0; % Volumenstromgas
tspan=linspace(0,1,100);
options=odeset('AbsTol',1e-9,'RelTol',1e-7);
[t,xa]=ode45(@pf,tspan,y0,options);
function dndt=pf(t,n)
gg=n(5)*n(6)*2.02; % kg/s gf % kg /s bei freiem Querschnitt
gfl=M0/4/3600; %kg s
volv=-0.026+0.157*((gfl)/(gg))^0.24;
if volv>1
volv=1;

```

```

end
u=gf/(qsf*volv);
dndt=[(KinetikLOHCfit(n(1:5),T0,parameter)*pda)/u;
      R*T0/1e5*sum(KinetikLOHCfit(n(1:5),T0,parameter).*pda)*qsf];
% dndt=(KinetikLOHCLit(n(1:4),T0)*pda)/(u0); % Ohne
%      Geschwindigkeitsnderung [%mol/m^3];
end
m=xa(1:end,1:5); %.*R.*T(end)./p; %Ausgangs Massenanteile
ul=gf./(qsf.*(-0.026+0.157.*((M0/4/3600)./(xa(:,5).*xa(:,6)*2.02)).^-0.24));
Vend=gf;
for i=1:4
n_i(1:length(m),i)=m(1:end,i).*Vend;
end
Umsatz_H18DBT=(n_i(1,1)-n_i(end,1))/n_i(1,1);
Umsatz_H12DBT=((n_i(1,1)-n_i(end,1))-n_i(end,2))/(n_i(1,1)-n_i(end,1));
Umsatz_H6DBT=((n_i(1,1)-n_i(end,1)-n_i(end,2))-n_i(end,3))/...
              (n_i(1,1)-n_i(end,1)-n_i(end,2));
alpha=(3*n_i(end,2)+6*n_i(end,3)+9*n_i(end,4))/(9*n_i(1,1));
end

function [] = Fitkg()
% Schaetzung von k_g Berechnungsformel nach Modell Boeltken et al.
% Einlesen Daten
filename='G:\Gesamtmodell\Membrantransport.xlsx';
sheet='Auswertung kg Rckwrts';
% Einlesen kg aus Rckwrtsbetrachtung
xlRange='D15:D82';
kgall=xlsread(filename,sheet,xlRange); % m^3 s^-1
% Einlesen der Hhe des Bettes
sheet='Mischungsmessungen';
xlRange='R15:R82';
hall=xlsread(filename,sheet,xlRange); % m
% Einlesen der Lnge des Bettes
sheet='Mischungsmessungen';
xlRange='S15:S82';
lall=xlsread(filename,sheet,xlRange); % m
% Einlesen der VO
% sheet='Mischungsmessungen';
% xlRange='D15:D82';
% VOall=xlsread(filename,sheet,xlRange)*10^-6/60; % m
% Einlesen Reynoldszahl
sheet='Kennzahlen Messungen';
xlRange='P17:P84';
Reall=xlsread(filename,sheet,xlRange); %m^3/s
% Einlesen Schmidtzahl
sheet='Kennzahlen Messungen';
xlRange='Q17:Q84';
Scall=xlsread(filename,sheet,xlRange); %m^3/s
% Einlesen Diffkoeffizient
sheet='Kennzahlen Messungen';
xlRange='K17:K84';
Dijall=xlsread(filename,sheet,xlRange); %m^3/s
% Ausschneiden der richtigen Werten, Ausblenden von Werten
% Dij=Dijall;
% h=hall;
% l=lall;
% Re=Reall;
% Sc=Scall;
% kg=kgall;
%VOges=VOall;
% Ausblenden von Werten gemss Tabelle Anpassen
Dij=vertcat(Dijall(1:8),Dijall(21:28),Dijall(37:44),Dijall(53:end));
h=vertcat(hall(1:8),hall(21:28),hall(37:44),hall(53:end));
l=vertcat(lall(1:8),lall(21:28),lall(37:44),lall(53:end));
kg=vertcat(kgall(1:8),kgall(21:28),kgall(37:44),kgall(53:end));
Re=vertcat(Reall(1:8),Reall(21:28),Reall(37:44),Reall(53:end));
Sc=vertcat(Scall(1:8),Scall(21:28),Scall(37:44),Scall(53:end));
% Optimierung Parameterschtzer
x0=[0.662 0.5]; % Anfangswerte der Parameter
options=optimoptions('lsqnonlin','TolFun',1e-9,'MaxIter',10000,'TolX',1e-9);
lb=[0 0 0];
ub=[10 10];
%% Aufruf Schtzer
[x_sol,resnorm,residual,exitflag,output,lambda,jacobian]=...
lsqnonlin(@(x)fitfit(x),x0,lb,ub,options);
mt=mean(kg);
smt=sum((kg-mt).^2);
sr=sum(residual.^2);
rsquare=1-sr/smt;
xx=statistik(x_sol,residual,jacobian,0.95);

sol=(x_sol(1).*Re.^(x_sol(2)).*Sc.^(0.33)).*Dij./l;
figure(2)
plot(kg,sol,'s',axis,axis,axis,axis*0.8,axis,axis*1.2);
% Anpassungsfunktion fr k_g=Diff/h*Re^a*Sc^b
function[F]= fitfit(x)
y=(x(1).*Re.^(x(2)).*Sc.^(0.33)).*Dij./l;
F=kg-y;
end

```

8 Anhang

end

8.4.1.2 Kinetik Modelle

```
function [r] = KinetikHPfit(m,T,p,tos,parameter)
%Kinetik nach HP mit Parameter aus gefitteten Daten
global M
global R %Kinetik in mol/gkat s
p=p*10^-5;
Keq=3600*exp(-217650/8.314*(1/T-1/650));

%Parameter fr Anpassung Frequenz und Akt.
kr=parameter(1);
B=7.96736441613294;%B=parameter(2);
k=kr.*exp(B.*(1-617.2./T))*1000;
% Fr Druckabhngigkeit Original Parameter Khh=0.09*p^2;
Kt=1.02;
Khh=parameter(2)*p^2;
%Kt=parameter(3);

%Desaktivierung %td=0;
td=0.433176272861302*2.17*exp(-p/1.29221);

ptol=m(2)*R*T*10^-5;
ph=m(3)*R*T*10^-5;
pmch=m(1)*R*T*10^-5;
r(1)=k*(pmch-(ph^3*ptol/Keq))/...
((pmch+Kt*ptol)*(1+(Khh*ph)^(0.5)))*(1-tos*td);
r(2)=-k*(pmch-(ph^3*ptol/Keq))/...
((pmch+Kt*ptol)*(1+(Khh*ph)^(0.5)))*(1-tos*td);
r(3)=-3*k*(pmch-(ph^3*ptol/Keq))/...
((pmch+Kt*ptol)*(1+(Khh*ph)^(0.5)))*(1-tos*td);
r(4)=0;
r(5)=0;
r=r';
end

function [r] = KinetikLHHWfit(m,T,p,tos,parameter)
%Kinetik in mol/gkat s, Kinetik LHHW nach Usman
global M
global R
p=p*10^-5;
Keq=3600*exp(-217650/8.314*(1/T-1/650));
%Anpassung Frequenzfaktor und Akt.
k0=parameter(1); %k6=parameter(2);
% Nur Anpassung Frequenzfaktor nach Desakt.
k6=6.31236297608264;
k1=k0*exp(k6*(1-617.2/T))*1000;
k2=40.9;
k3=22.2;

%Druckanpassung
%Originaldaten %k5=-24; k4=6.69*exp(k5*(1-617.2/T));
k4=parameter(2)*exp(-parameter(3)*(1-617.2/T));
% k4=k4*exp(k5*(1-617.2/T));

%td=parameter(3)*2.17*exp(-p/1.29221);
td=0.433176272861302*2.17*exp(-p/1.29221);

ptol=m(2)*R*T*10^-5;
ph=m(3)*R*T*10^-5;
pmch=m(1)*R*T*10^-5;

r(1)=k1*k2*pmch.*(1-ptol.*ph.^3/(pmch*Keq))./.
(1+k2.*pmch+k3.*ptol+k4.*ptol*ph.^2)*(1-tos*td);
r(2)=-k1*k2*pmch.*(1-ptol.*ph.^3/(pmch*Keq))./.
(1+k2.*pmch+k3.*ptol+k4.*ptol*ph.^2)*(1-tos*td);
r(3)=-3*k1*k2*pmch.*(1-ptol.*ph.^3/(pmch*Keq))./.
(1+k2.*pmch+k3.*ptol+k4.*ptol*ph.^2)*(1-tos*td);
r(4)=0;
r(5)=0;
r=r';
end

function [r] = KinetikLOHOfit(m,T,parameter)
%Kinetik nach Preuster
R=8.314; % J/(mol*K)
r=zeros(4,1);
%Parameter
a=2;%a=parameter(7);
b=2;%b=parameter(8);
c=2;%c=parameter(9);
k01=parameter(1); %k01=125; % [k1]=(mol/(gKat*s))*(m^3/mol)^a
Ea1=119000; %Ea1=parameter(4); % J/mol

k02=parameter(2); %k02=125; % [k1]=(mol/(gKat*s))*(m^3/mol)^a
Ea2=parameter(5); %Ea2=119000; % J/mol
```

```

k03=parameter(3); %k03=125; % [k1]=(mol/(gKat*s))*(m^3/mol)^a
Ea3=parameter(4);%Ea3=119000; % J/mol

k1=k01*exp(-Ea1/(R*T)); % [k1]=(mol/(gKat*s))*(m^3/mol)^a
k2=k02*exp(-Ea2/(R*T));
k3=k03*exp(-Ea3/(R*T));

r(1)=-k1*(m(1))^a; % [r]=mol/(gKat*s)
r(2)= k1*(m(1))^a-k2*(m(2))^b;
r(3)= k2*(m(2))^b-k3*(m(3))^c;
r(4)= k3*(m(3))^c;
r(5)=3*k1*(m(1))^a+3*k2*(m(2))^b+3*k3*(m(3))^c;
end

```

8.4.1.3 Reaktorsimulation

```

function[Umsatz,Abtrenngrad]=SimReakt(no,mod,p,T0,taumod)
%% Globale Parameter
global R % allgemeine Gaskonstante [J/(mol K)]
global M % Molmasse aller Spezies [kg/mol]
R = 8.314; % [J/(mol K)]
M = [98.19;92.14;2.02;28.01;2.02]; % [g/mol]
%% Variablen zur Berechnung
%T0=623; %Reaktionstemperatur in K
%p=9*10^5;%Gesamtdruck Feed/Retentat Pa
switch mod
%Einzelne Module fr Anpassung mit Matlab mit Switch fr jedes Modul
%Katalysatormasse im Reaktor [kg], l Lnge des Kanals [m]
% h b Kanalhe und -breite der unbeschichteten Kanle [m]
case 'A'
cat=0.2815/1000; % Membran A
Q0=1;
Eam=1;
l=0.02; % 20mm
h = 2e-03; % 2mm
b = 4.5e-03; %4.5mm Annahme 1 Kanal
case 'B'
cat=0.2897/1000; % Membran B,
Q0=1;
Eam=1;
l=0.02; % 20mm
h = 2e-03; % 2mm
b = 4.5e-03; %4.5mm Annahme 1 Kanal
case 'C'
cat=0.2228/1000; % Membran C
Q0=0.0522;
Eam=19106;
l=0.02; % 20mm
h = 2e-03; % 2mm
b = 4.5e-03; %4.5mm Annahme 1 Kanal
case 'D'
cat=0.1352/1000; % Membran D
Q0=0.0432;
Eam=16745;
l=0.02; % 20mm
h = 2e-03; % 2mm
b = 4.5e-03; %4.5mm Annahme 1 Kanal
case 'A1'
cat=0.1355/1000; % Membran A1
Q0=0.009;
Eam=10549;
l=0.02; % 20mm
h = 1e-03; % 2mm
b = 4.5e-03; %4.5mm Annahme 1 Kanal
case 'A2'
cat=0.221/1000; % Membran A2
Q0=0.0315;
Eam=11994;
l=0.02; % 20mm
h = 2e-03; % 2mm
b = 4.5e-03; %4.5mm Annahme 1 Kanal
case 'A3'
cat=0.2076/1000; % Membran A3
Q0=0.00713;
Eam=6234;
l=0.02; % 20mm
h = 2e-03; % 2mm
b = 4.5e-03; %4.5mm Annahme 1 Kanal
case 'A4'
cat=0.1115/1000; % Membran A4
Q0=0.016;
Eam=10047;
l=0.02; % 20mm
h = 1e-03; % 2mm
b = 4.5e-03; %4.5mm Annahme 1 Kanal
case 'A5'
cat=0.1073/1000; %Membran A5 Hydrogenius Katalysator keine Kinetik!

```

```

    Q0=0.016;
    Eam=10047;
    l=0.02; % 20mm
    h = 1e-03; % 2mm
    b = 4.5e-03; %4.5mm Annahme 1 Kanal
case 'B1'
    cat=0.1839/1000;
    Q0=0.0159;
    Eam=11000;
    l=0.04;
    h=0.5e-3;
    b=9e-3;
case 'B3'
    cat=0.1839/1000;
    Q0=0.0159;
    Eam=11000;
    l=0.04;
    h=0.5e-3;
    b=9e-3;
case 'Ronde'
    cat=0.4524/1000/4;
    %cat=0.609/1000/4;
    Q0=0;
    Eam=0;
    l=0.162;
    h=1.2e-3;
    b=1.15e-3;
case 'Membran'
    cat=0;
    Q0=0.0132;
    Eam=10600;
    l=0.02;
    h=2e-3;
    b=4.5e-03;
case 'Berty'
    cat=0.6;
    l=0.02;
    h=1e-3;
    b=4.5e-03;
end
if cat == 0
    V0a=taumod; % taumod Eingangsparameter als Gesamtfluss setzen
    V0ges=V0a*10^-6/60; %Volumenstrom H2 % m^3/s
    x = [0.35 0 0.65 0];
else
    %Eingangskonzentration: x = Molanteil [-]
    % Spezies 1 2 3 4
    % MCH TLU H2 N2
    x=[0.7 0 0 0.3];
    %Eintrittsvolumenstrom MCH und N2 [m^3/s STP]
    V0_pkt_MCH = cat/taumod; %modifizierte Verweilzeit [kg*s/m^3]
    V0_pkt_N2 = V0_pkt_MCH * x(4)/x(1);
    V0ges=V0_pkt_MCH+V0_pkt_N2;
end
%% Reaktorparameter
qsf = h*b; % Strmungsquerschnittsfläche [m2]
pda = cat/(qsf*l); %Packungsdichte [kg/m^3]
%% Aufruf Solver verschiedene Versionen
%1- PFR - isothermer PFR ohne Membran -
% Aufruf [m,T,u]=PFR(l,b,h,pda,x,p,TO,V0ges);
%2- PFRm -isothermer PFR mit Membran -
% Aufruf [m,T,u,perm]=PFRm(l,b,h,pda,x,p,TO,V0ges);
%3- PFRi -isothermer PFR mit Rcklaufverhltis R und Membran
% Aufruf [m,T,u,perm]=PFRi(l,b,h,pda,x,p,TO,V0ges);
%4- PFRt -PFR mit Membran und Temperatur- zeitabhngige Lsung
%5- CSTR -isothermer CSTR
% Aufruf [m,T,Vaus]=CSTR(taumod,cat,x,p,TO,V0ges);
% wobei u=0; und perm=0; fr Lsung
switch no
case 1
    [m,T,u]=PFR(l,b,h,pda,x,p,TO,V0ges);
    perm=0;
case 2
    [m,T,u,perm]=PFRm(l,b,h,pda,x,p,TO,V0ges,Q0,Eam);
case 3
    [m,T,u,perm]=PFRi(l,b,h,pda,x,p,TO,V0ges);
case 4
    [m,T,u,perm]=PFRt(l,b,h,pda,x,p,TO,V0ges);
case 5
    [m,T,Vaus]=CSTR(cat,x,p,TO,V0ges); %Ausgabe in [Molanteil,K,mol/s]
    u=0;
    perm=0;
case 6
    [m,T,u,perm]=ZDPFRM(l,b,h,pda,x,p,TO,V0ges);
case 7
    [m,T,u,perm]=Memtren(l,b,h,x,p,TO,V0ges,Q0,Eam,factor);
case 8
    [m,T,Vaus]=CSTRk(cat,x,p,TO,V0ges);%Ausgabe in [Molanteil,K,mol/s]
    u=0;
    perm=0;

```

```

end
%% Auswertung
if u==0;
n_i(1,:)=m(1,:).*Vaus(1);
n_i(2,:)=m(2,:).*Vaus(2);
else
% Berechnung von Molenströmen im gesamten Reaktor [mol/s] STP
Vges=u.*b*h;% n_i=x*Vges*p/R/T
for i=1:4
n_i(1:length(m),i)=m(1:end,i).*Vges(1:end);
end
end
if perm(end) > 0
% Auswertung Membrangren Volumenstrom H2 Permeatseite
V_pktH2 = perm(end)*R*273.15/(1.013*10^5); %[m^3/s STP]
Flux=perm(end);
deltap=m(end,3).*R.*T(end); % Mittlere Druckdifferenz
Abtrennggrad=perm(end)/(perm(end) + n_i(end,3));
%Bilanzkontrolle
CBil = 7*n_i(1,1)+n_i(1,2)-(7*n_i(end,1)+7*n_i(end,2));%C-Bilanz:
HBil = 14*n_i(1,1)+2*n_i(1,3)-(14*n_i(end,1)... %H-Bilanz:
+8*n_i(end,2)+2*n_i(end,3)+2*perm(end));
else %Auswertung ohne Membran
%Bilanzkontrolle
CBil = 7*n_i(1,1)+n_i(1,2)-(7*n_i(end,1)+7*n_i(end,2));%C-Bilanz:
HBil = 14*n_i(1,1)+2*n_i(1,3)-(14*n_i(end,1)... %H-Bilanz:
+8*n_i(end,2)+2*n_i(end,3)+2*perm(end));
Abtrennggrad=0;
end
%Umsatzberechnung von MCH in Abhängigkeit der Länge [-]
Umsatz=(n_i(1,1)-n_i(end,1))/n_i(1,1);
end

function [m,T,u,perm] = PFRm(l,b,h,pda,x,p,T0,V0ges,Q0,Ea)
% Eingangströme werden vorgegeben die Kinetik aus weiterer Funktion kann
%angepasst werden
global M
global R
%% Aufstellen Startvektor fr DGL
y0=zeros(7,1);
% Konzentrationen [mol/m3]
% c_i = p_i/(R*T) = x_i*pG*(R*T)
y0(1:4) = x*p/(R*T0); %Eingangskonzentrationen [mol/m^3]
% Temperatur [K], 5. Zeile
y0(6) = T0;
% Strömungsgeschwindigkeit [m/s], 6. Zeile
%Gesamt volumenstrom bei p,T im Reaktor [m^3/s]
gf =V0ges*T0/273.15*(1*10^5/p);
% Strömungsquerschnittsfläche [m2]
qsf = h*b;
u0 = gf/qsf; % u [m/s]
y0(7) = u0;
% Membranabtrennung
Q=Q0*exp(-Ea/R/T0); %Permeanz[mol/s m^2 Pa^n]
nexp=0.5; % exponent sieverts
S=1;% Membrandicke [m] nicht 1 wenn Q0 in Abhängigkeit Dicke
pp=1*10^5; % Retentatdruck [Pa]
%% Berechnung Stofftransportlimitierung an Membran mit Faktor
kinvis=1.5E-05;
diff=1.5E-05;
Re=l*u0/kinvis;
Sc=kinvis/diff;
x_sol=[9.0290296336376 0.175565812654530];
factor=(x_sol(1)*Re^(x_sol(2))*Sc^(0.33))*diff/l;
%% Initialisierung Solver
tspan=linspace(0,1,1000);
options=odeset('AbsTol',1e-9,'RelTol',1e-7);
[t,xa]=ode45(@pf,tspan,y0,options);
%% DGL in Funktion pf
function dndt=pf(t,n)
Mem=-Membrankin3(n(1:5),T0,Q,nexp,S,pp,factor); %[mol/m^2 s]
dudz=R*n(6)/p*(-sum(Kinetik(n(1:5),n(6),p).*pda)+ Mem(3)/h); %[1/s]
dndt=[1/n(7)*(-Kinetik(n(1:5),n(6),p).*pda + Mem/h - n(1:5).*dudz);
% [mol/m^3 s]
0
R*n(6)/p*(-sum(Kinetik(n(1:5),n(6),p).*pda)+Mem(3)/h);
% Änderung der Strömungsgeschwindigkeit [1/s]
];
dndt(5)=Mem(5)*b;
end
%% Endwertübergabe
u=xa(:,7);
T=xa(:,6);
m=xa(1:end,1:4);
perm=xa(1:end,5); % Permeatstrom mol/s
end

function [m,T,Vaus] = CSTR(cat,x,p,T0,V0ges)
%Einfacher isothermer CSTR fr Reaktionen

```

8 Anhang

```

% Eingangstrme werden vorgegeben die Kinetik aus weiterer Funktion kann
%angepasst werden
global M
global R
V=cat; % Masse Katalysator
% Aufstellen Vektor fr DGL
y0=zeros(5,1);
y0(1:4) = x(1:4); %Molanteil anfang!
m_pkt=(V0ges*y0(1)*1e5/(R*273.15)*M(1)...
+V0ges*y0(4)*1e5/(R*273.15)*M(4))*10^-3;
y0(5) = T0; % Temperatur [K], 5. Zeile
m0=zeros(4,1); % Massenanteile Eingang
mm0=sum(y0(1:4).*M(1:4));
m0(1:4)=y0(1:4).*M(1:4)./(mm0);
y=linspace(0,y0(1),1000); % Molanteil MCH Ausgang
for i=1:length(y)
G(i)=CS(y(i));
end
a=find(G<0,1,'first');
sol=y(a-1);
m=zeros(2,4);
[Soly,m(2,:),x_end]=CS(sol);
function[F,xm,xma]=CS(y)
xx=(y0(1)-y)/(3*y0(1)*y+y0(1)); %Berechnung Angenommener Umsatz
xm(1)=y;% Berechnung Molanteile ausgang
xm(2)=y0(1)*xx/(1+3*y0(1)*xx);
xm(3)=3*y0(1)*xx/(1+3*y0(1)*xx);
xm(4)=y0(4)/(1+3*y0(1)*xx);
xmms=sum(xm(1:4).*M(1:4));%Umrechnung in Massenanteile !
xma(1:4)=xm(1:4).*M(1:4)./(xmms);
%Umrechnung in Konzentrationen! % Konzentrationen [mol/m3]
xms(1)=y*p/(R*y0(5));% c_i = p_i/(R*T) = x_i*pG*(R*T)
xms(2)=xm(2)*p/(R*y0(5));
xms(3)=xm(3)*p/(R*y0(5));
xms(4)=xm(4)*p/(R*y0(5));
ri=-Kinetik(xms',y0(5),p).*M*10^-3*V; %kg/s
Fa=ri(1:4)-m_pkt*xma(1:4)'+m_pkt*m0(1:4);
F=Fa(1);
end
m(1,1:4)=y0(1:4);
m=m.*(R*T0);
T=T0;
Vaus(1)=(V0ges*y0(1)*1e5/(R*273.15)+V0ges*y0(4)*1e5/(R*273.15));
Vaus(2)=sum(m_pkt*x_end(1:4)'./(M(1:4)*10^-3));
end

function [m,T,Vaus] = CSTRk(cat,x,p,T0,V0ges)
%Einfacher isothermer CSTR als Kaskade Massenstrombezogen!
% Eingangstrme werden vorgegeben die Kinetik aus weiterer Funktion kann
%angepasst werden
global M
global R
Kaskaden=2; % Anzahl in Reihe geschalteter CSTRs
V=cat/Kaskaden; % Masse Katalysator
% Aufstellen Vektor fr DGL
y0=zeros(5,1);
y0(1:4) = x(1:4); %Molanteil anfang!
m_pkt=(V0ges*y0(1)*1e5/(R*273.15)*M(1)...
+V0ges*y0(4)*1e5/(R*273.15)*M(4))*10^-3;
% Temperatur [K], 5. Zeile
y0(5) = T0;
for j=1:Kaskaden
if j==1
y=linspace(0,y0(1),1000); % Molanteil MCH Ausgang
m0=zeros(4,1); % Massenanteile Eingang
mm0=sum(y0(1:4).*M(1:4));
m0(1:4)=y0(1:4).*M(1:4)./(mm0);
ya=y0;
else
y=linspace(0,m(2,1),1000);
m0(1:4)=x_end; % Massenanteile Eingang
ya(1:4)=m(2,:);
end
for i=1:length(y)
G(i)=CS(y(i));
end
a=find(G<0,1,'first');
sol=y(a);
m=zeros(2,4);
[Soly,m(2,:),x_end]=CS(sol);
end

m(1,1:4)=y0(1:4);
T=T0;
Vaus(1)=(V0ges*y0(1)*1e5/(R*273.15)+V0ges*y0(4)*1e5/(R*273.15));
Vaus(2)=sum(m_pkt*x_end(1:4)'./(M(1:4)*10^-3));

function[F,xm,xma]=CS(y)
xx=(ya(1)-y)/(3*ya(1)*y+ya(1)); %Berechnung Angenommener Umsatz

```

```

xm(1)=y;% Berechnung Molanteile ausgang
xm(2)=(ya(2)+ya(1)*xx)/(1+3*ya(1)*xx);
xm(3)=(ya(3)+3*ya(1)*xx)/(1+3*ya(1)*xx);
xm(4)=ya(4)/(1+3*ya(1)*xx);
xmms=sum(xm(1:4)'.*M(1:4));%Umrechnung in Massenanteile !
xma(1:4)=xm(1:4)'.*M(1:4)./(xmms);
%Umrechnung in Konzentrationen! % Konzentrationen [mol/m3]
xms(1)=y*p/(R*ya(5)); % c_i = p_i/(R*T) = x_i*pG*(R*T)
xms(2)=xm(2)*p/(R*ya(5));
xms(3)=xm(3)*p/(R*ya(5));
xms(4)=xm(4)*p/(R*ya(5));
ri=-Kinetik(xms',ya(5),p).*M*10^-3*V; %kg/s
Fa=ri(1:4)-m_pkt*xma(1:4)'+m_pkt*m0(1:4);
F=Fa(1);
end
end

```

8.4.1.4 Membransimulation

```

function [m,T,u,perm] = Memtren(l,b,h,x,p,T0,V0ges,Q0,Ea,factor)
% Eingangstrme werden vorgegeben
global M
global R
% Aufstellen Vektor fr DGL
y0=zeros(7,1);
% Konzentrationen [mol/m3] c_i = p_i/(R*T) = x_i*pG*(R*T)
y0(1:4) = x*p/(R*T0); %Eingangskonzentrationen [mol/m^3]
y0(6) = T0;% Temperatur [K], 6. Zeile
% Strmungsgeschwindigkeit [m/s], 7. Zeile
%Gesamtvolumenstrom bei p,T im Reaktor [m^3/s]
gf =V0ges*T0/273.15*(1*10^5/p);
qsf = h*b; % Strmungsquerschnittsflche [m2]
u0 = gf/qsf; % u [m/s]
y0(7) = u0;
% Membranabtrennung
Q=Q0*exp(-Ea/R/T0); %Permeanz[mol/s m^2 Pa^n]
nexp=0.5; % exponent Sieverts
S=1;
pp=1*10^5; % Retentatdruck [Pa]

tspan=linspace(0,1,1000);
options=odeset('AbsTol',1e-9,'RelTol',1e-7);
[t,xa]=ode45(@pf,tspan,y0,options);
function dndt=pf(t,n)
Mem=Membrankin(n(1:5),T0,Q,nexp,S,pp,factor);%[mol/m^2 s]
dudz=R*n(6)/p*( Mem(3)/h); %[1/s]
dndt=[1/n(7)*(Mem/h - n(1:5).*dudz); % [mol/m^3 s]
0
R*n(6)/p*(Mem(3)/h);% nderung der Strmungsgeschwindigkeit[1/s]
1;
dndt(5)=Mem(5)*b;
end
u=xa(:,7);
T=xa(:,6);
m=xa(1:end,1:4);
perm=xa(1:end,5); % Permeatstrom mol/s
end

```

8.5 Anhang C Katalysatorpräparation

8.5.1 Synthese SiO₂-Al₂O₃ Trägers

Für diesen Träger wird zunächst Aluminiumsec-butyl mit Tetraorthosilikat, das jeweils mit Isopropanol als Lösungsmittel verrührt wurde, gemischt. Daraus ergibt sich ein 1/2 Verhältnis von Aluminium zu Silizium. Das Sol wurde anschließend mit Salpetersäure (60 %ig.) sauer gefällt und anschließend getrocknet. Dazu wurde die Lösung zunächst bei 50 °C mehrere Stunden gerührt und der Feststoff bei 50 °C anschließend im Trockenschrank 1 Woche lang getrocknet. Das getrocknete Substrat wurde im Anschluss bei 550 °C für 5 h kalziniert. Die Entstandenen Partikel wurden gemahlen und entsprechend der benötigten Partikelgrösse fraktioniert.

Literatur

- [1] U. Eberle, M. Felderhoff und F. Schüth. „Chemical and physical solutions for hydrogen storage.“ In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 48.36 (2009), S. 6608–30.
- [2] F. Ausfelder et al. „Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 87.1-2 (2015), S. 17–89.
- [3] A. a. Shukla, S. Karmakar und R. B. Biniwale. „Hydrogen delivery through liquid organic hydrides: Considerations for a potential technology“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.4 (2012), S. 3719–3726.
- [4] B. Müller et al. „Energiespeicherung mittels Methan und energietragenden Stoffen - ein thermodynamischer Vergleich“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83.11 (2011), S. 2002–2013.
- [5] N. Armaroli und V. Balzani. „The hydrogen issue.“ In: *ChemSusChem* 4.1 (2011), S. 21–36.
- [6] A. F. Dalebrook et al. „Hydrogen storage: beyond conventional methods.“ In: *Chemical communications (Cambridge, England)* 49.78 (2013), S. 8735–51.
- [7] J. Bockris. „The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 27.7-8 (2002), S. 731–740.
- [8] U. Eberle, M. Felderhoff und F. Schüth. „Chemische und physikalische Lösungen für die Speicherung von Wasserstoff“. In: *Angewandte Chemie* 121.36 (2009), S. 6732–6757.
- [9] A. Züttel. „Hydrogen storage methods.“ In: *Die Naturwissenschaften* 91.4 (2004), S. 157–72.
- [10] L. Schlapbach und A. Züttel. „Hydrogen-storage materials for mobile applications“. In: *Nature* 414.November (2001), S. 353–358.
- [11] C. Aardahl und S. Rassat. „Overview of systems considerations for on-board chemical hydrogen storage“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.16 (2009), S. 6676–6683.
- [12] Z. Jiang et al. „Current situation and prospect of hydrogen storage technology with new organic liquid“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2014), S. 1–10.

-
- [13] C. Krieger, K. Müller und W. Arlt. „Coupling of a Liquid Organic Hydrogen Carrier System with Industrial Heat“. In: *Chemical Engineering & Technology* 39.8 (2016), S. 1570–1574.
- [14] H. Kreuder. „Nutzung der Dehydrierung von Methylcyclohexan in mikrostrukturierten Membranreaktoren zur Energiespeicherung“. Diss. 2017.
- [15] P. Pardo et al. „A review on high temperature thermochemical heat energy storage“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), S. 591–610.
- [16] H. Vakil. „Thermodynamic analysis of chemical energy transport“. In: *ACS symposium series* (1983).
- [17] A. Kesten, L. Boedeker und H. Couch. „A self-driven chemical heat pipe“. In: *Journal of Heat Recovery Systems* 3.4 (1983), S. 311–319.
- [18] G. B. DeLancey et al. „Cyclohexane dehydrogenation for thermochemical energy conversion“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 22.4 (1983), S. 639–645.
- [19] R. Levitan et al. „Closed-loop operation of a solar chemical heat pipe at the Weizmann Institute solar furnace“. In: *Solar Energy Materials* 24.1-4 (1991), S. 464–477.
- [20] N. Giordano, G. Cacciola und A. Parmaliana. „Appendix B - Chemical Energy Transmission Systems“. In: *Platinum Metals Review* 30.4 (1986), S. 335–340.
- [21] B. Müller, W. Arlt und P. Wasserscheid. „A new concept for the global distribution of solar energy: energy carrying compounds“. In: *Energy & Environmental Science* 4.10 (2011), S. 4322.
- [22] J. Obermeier, K. Müller und W. Arlt. „Thermodynamic analysis of chemical heat pumps“. In: *Energy* 88 (2015), S. 489–496.
- [23] H. Kerskes et al. „Thermochemische Energiespeicher“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83.11 (2011), S. 2014–2026.
- [24] K. Lovegrove und A. Luzzi. „Endothermic reactors for an ammonia based thermochemical solar energy storage and transport system“. In: *Solar Energy* 56.4 (1996), S. 361–371.
- [25] G. Cacciola, N. Giordano und G. Restuccia. „Cyclohexane as a liquid phase carrier in hydrogen storage and transport“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 9.5 (1984), S. 411–419.
- [26] H. Vakil und J. Flock. *Closed loop chemical systems for energy storage and transmission (chemical heat pipe)*. Techn. Ber. 1978, S. 432.
- [27] N. Meng. „Improvements on thermal efficiency of chemical heat pump involving the reaction couple of 2-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 22.4 (1997), S. 361–367.
- [28] N. Giordano, G. Cacciola und A. Parmaliana. „Energy storage and transmission“. In: *Platinum Metals Review* 30.4 (1986), S. 174–182.

- [29] U. Ulmer et al. „Thermochemical Energy Storage through De/Hydrogenation of Organic Liquids: Reactions of Organic Liquids on Metal Hydrides“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.22 (2016), S. 13993–14003.
- [30] C. Wagner et al. „Konzept zur chemischen Wärmespeicherung mit flüssigen organischen Hydriden“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 89.3 (2017), S. 341–345.
- [31] C. Krieger, K. Müller und W. Arlt. „Thermodynamic analysis of reversible hydrogenation for heat storage in concentrated solar power plants“. In: *Solar Energy* 123 (2016), S. 40–50.
- [32] K. Müller, J. Geng und W. Arlt. „Reversible vs. Irreversible Conversion of Hydrogen: How to Store Energy Efficiently?“ In: *Energy Technology* 1.1 (2013), S. 42–47.
- [33] D. Durbin und C. Malardier-Jugroot. „Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.34 (2013), S. 14595–14617.
- [34] S. Satyapal et al. „The U.S. Department of Energy’s National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements“. In: *Catalysis Today* 120.3-4 (2007), S. 246–256.
- [35] F. Sotoodeh, L. Zhao und K. J. Smith. „Kinetics of H₂ recovery from dodecahydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst“. In: *Applied Catalysis A: General* 362.1-2 (2009), S. 155–162.
- [36] N. Brückner et al. „Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems.“ In: *ChemSusChem* 7.1 (2014), S. 229–35.
- [37] J. Sakaguchi. „Best mix of primary energy resources by renewable energy and fossil fuel with CCS in view of security, stability and sustainability—A vision on hydrogen supply chain by organic chemical hydride method“. In: *Science in China Series E: Technological Sciences* 53.1 (2010), S. 62–68.
- [38] H. Emori et al. „Carbon-hydride energy storage system“. In: *2013 IEEE Region 10 Humanitarian Technology Conference*. Bd. 62. 3. IEEE, 2013, S. 142–147.
- [39] S. Obara, Y. Morizane und J. Morel. „Economic efficiency of a renewable energy independent microgrid with energy storage by a sodium–sulfur battery or organic chemical hydride“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.21 (2013), S. 8888–8902.
- [40] J. GRETZ et al. „The 100 MW euro-Quebec hydro-hydrogen pilot project“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 15.6 (1990), S. 419–424.
- [41] P. Preuster, C. Papp und P. Wasserscheid. „Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy“. In: *Accounts of Chemical Research* 1 (2016), acs.accounts.6b00474.
- [42] L. Zhou. „Progress and problems in hydrogen storage methods“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9.4 (2005), S. 395–408.

-
- [43] P. Adametz, K. Müller und W. Arlt. „Efficiency of low-temperature adsorptive hydrogen storage systems“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.28 (2014), S. 15604–15613.
- [44] S. Rönsch et al. „Review on methanation – From fundamentals to current projects“. In: *Fuel* 166 (2016), S. 276–296.
- [45] K. Müller et al. „Energetische Betrachtung der Wasserstoffeinspeisung ins Erdgasnetz“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84.9 (2012), S. 1513–1519.
- [46] Q.-L. Zhu und Q. Xu. „Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage“. In: *Energy & Environmental Science* 8.2 (2015), S. 478–512.
- [47] M. Yadav und Q. Xu. „Liquid-phase chemical hydrogen storage materials“. In: *Energy & Environmental Science* 5.12 (2012), S. 9698.
- [48] P. Preuster. „Entwicklung eines Reaktors zur Dehydrierung chemischer Wasserstoffträger als Bestandteil eines dezentralen, stationären Energiespeichers“. Diss. 2017, S. 334.
- [49] F. R. García-García et al. „High purity hydrogen production by low temperature catalytic ammonia decomposition in a multifunctional membrane reactor“. In: *Catalysis Communications* 9.3 (2008), S. 482–486.
- [50] J. Zhang, H. Xu und W. Li. „High-purity CO_x-free H₂ generation from NH₃ via the ultra permeable and highly selective Pd membranes“. In: *Journal of Membrane Science* 277.1-2 (2006), S. 85–93.
- [51] K. C. Ott et al. *Down Select Report of Chemical Hydrogen Storage Materials , Catalysts , and Spent Fuel Regeneration Processes*. Techn. Ber. May. 2008, S. 34.
- [52] D. Wechsler, B. Davis und P. G. Jessop. „The dehydrogenation of combined organic and inorganic hydrogen-storage carriers“. In: *Canadian Journal of Chemistry* 88.6 (2010), S. 548–555.
- [53] D. Wechsler et al. „Production of H₂ from combined endothermic and exothermic hydrogen carriers.“ In: *Journal of the American Chemical Society* 130.50 (2008), S. 17195–203.
- [54] A. C. Cooper et al. *Design and Development of New Carbon-based Sorbent Systems for an Effective Containment of Hydrogen, FY 2006 Annual Progress Report*. Techn. Ber. 2006.
- [55] K. Müller, J. Völkl und W. Arlt. „Thermodynamic Evaluation of Potential Organic Hydrogen Carriers“. In: *Energy Technology* 1.1 (2013), S. 20–24.
- [56] M. R. Usman. „The Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Monometallic Catalysts for On-board Hydrogen Storage, Production, and Utilization“. In: *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 33.24 (2011), S. 2231–2238.

- [57] A. Touzani, D. Klvana und G. Blanger. „A mathematical model for the dehydrogenation of methylcyclohexane in a packed bed reactor“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 65.1 (1987), S. 56–63.
- [58] K. Jothimurugesan, S. Bhatia und R. D. Srivastava. „Kinetics of dehydrogenation of methylcyclohexane over a platinum-rhenium-alumina catalyst in the presence of added hydrogen“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 24.4 (1985), S. 433–438.
- [59] G. W. H. Scherer und E. Newson. „Analysis of the seasonal energy storage of hydrogen in liquid organic hydrides“. In: *International journal of hydrogen energy* 23.I (1998), S. 19–25.
- [60] R. B. Biniwale, N. Kariya und M. Ichikawa. „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“. In: *Catalysis Letters* 105.1-2 (2005), S. 83–87.
- [61] Y. Saito et al. „Efficient hydrogen generation from organic chemical hydrides by using catalytic reactor on the basis of superheated liquid-film concept“. In: *Chemical Engineering Science* 63.20 (2008), S. 4935–4941.
- [62] G. Crabtree und M. Dresselhaus. „The hydrogen fuel alternative“. In: *Mrs Bulletin* 33.April (2008), S. 421–429.
- [63] M. R. Usman. „Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation and Reactor Simulation for Ön-board”Hydrogen Storage“. Diss. The University of Manchester, 2010.
- [64] F. Alhumaidan, D. L. Cresswell und A. Garforth. „Hydrogen Storage in Liquid Organic Hydride: Producing Hydrogen Catalytically from Methylcyclohexane“. In: *Energy & Fuels* 25.10 (2011), S. 4217–4234.
- [65] S. Yolcular und Ö. Olgun. „Ni/Al₂O₃ catalysts and their activity in dehydrogenation of methylcyclohexane for hydrogen production“. In: *Catalysis Today* 138.3-4 (2008), S. 198–202.
- [66] G. Maria et al. „Modelling and scaleup of the kinetics with deactivation of methylcyclohexane dehydrogenation for hydrogen energy storage“. In: *Chemical Engineering Science* 51.11 (1996), S. 2891–2896.
- [67] T. Schildhauer. „Untersuchungen zur Verbesserung des Wärmeübergangs in katalytischen Festbettreaktoren für Energiespeicheranwendungen“. Diss. 2001.
- [68] S. Tschudin. „Characterisation of Catalysts Used in Wall Reactors for the Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane“. In: *Journal of Catalysis* 181.1 (1999), S. 113–123.
- [69] F. Alhumaidan, D. L. Cresswell und A. Garforth. „Long-Term Deactivation of Supported Pt Catalysts in the Dehydrogenation of Methylcyclohexane to Toluene“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.20 (2010), S. 9764–9770.

- [70] M. R. Usman, D. L. Cresswell und A. Garforth. „By-Products Formation in the Dehydrogenation of Methylcyclohexane“. In: *Petroleum Science and Technology* 29.21 (2011), S. 2247–2257.
- [71] L. W. Jossens und E. E. Petersen. „Fouling of a platinum reforming catalyst accompanying the dehydrogenation of methyl cyclohexane“. In: *Journal of Catalysis* 73.2 (1982), S. 377–386.
- [72] E. Wolf. „Kinetics of deactivation of a reforming catalyst during methylcyclohexane dehydrogenation in a diffusion reactor“. In: *Journal of Catalysis* 46.2 (1977), S. 190–203.
- [73] A. K. Pal, M. Bhowmick und R. D. Srivastava. „Deactivation kinetics of platinum-rhenium reforming catalyst accompanying the dehydrogenation of methylcyclohexane“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 25.1 (1986), S. 236–241.
- [74] M.-R. Chai und K. Kawakami. „Kinetic model and simulation for catalyst deactivation during dehydrogenation of methylcyclohexane over commercial Pt-, PtRe- and presulfided PtRe-Al₂O₃ catalysts“. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 51.3 (2007), S. 335–345.
- [75] F. Alhumaidan et al. „Hydrogen storage in liquid organic hydride: Selectivity of MCH dehydrogenation over monometallic and bimetallic Pt catalysts“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.32 (2013), S. 14010–14026.
- [76] S. Hodoshima und Y. Saito. „Characteristics of Decalin Dehydrogenation Catalysis in the Superheated Liquid-Film State for Mobile Storage of Hydrogen“. In: *Journal of chemical engineering of Japan* 37.3 (2004), S. 391–398.
- [77] B. Wang, D. Goodman und G. F. Froment. „Kinetic modeling of pure hydrogen production from decalin“. In: *Journal of Catalysis* 253.2 (2008), S. 229–238.
- [78] E. Clot, O. Eisenstein und R. H. Crabtree. „Computational structure–activity relationships in H₂ storage: how placement of N atoms affects release temperatures in organic liquid storage materials“. In: *Chemical communications* 22 (2007), S. 2231–2233.
- [79] G. P. Pez, P. Puri und B. Toseland. *Dehydrogenation of liquid fuel in micro-channel catalytic reactor*. 2009.
- [80] B. Toseland und G. P. Pez. *Reversible Liquid Carriers for an Integrated Production, Storage and Delivery of Hydrogen, FY 2008 Annual Progress Report*. Techn. Ber. 2008, S. 404–407.
- [81] G. P. Pez et al. *Hydrogen storage by reversible hydrogenation of pi-conjugated substrates*. 2006.
- [82] M. Amende et al. „Dehydrogenation Mechanism of Liquid Organic Hydrogen Carriers: Dodecahydro- N -ethylcarbazole on Pd(111)“. In: *Chemistry - A European Journal* 19.33 (2013), S. 10854–10865.

- [83] M. Sobota et al. „Dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pd/Al₂O₃ model catalysts.“ In: *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 17.41 (2011), S. 11542–52.
- [84] F. Sotoodeh und K. J. Smith. „An overview of the kinetics and catalysis of hydrogen storage on organic liquids.“ In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 91.9 (2013), S. 1477–1490.
- [85] P. Crawford et al. „Understanding the Dehydrogenation Mechanism of Tetrahydrocarbazole over Palladium Using a Combined Experimental and Density Functional Theory Approach.“ In: *Journal of Physical Chemistry C* 111.17 (2007), S. 6434–6439.
- [86] M. Amende et al. „Size and Structure Effects Controlling the Stability of the Liquid Organic Hydrogen Carrier Dodecahydro- N -ethylcarbazole during Dehydrogenation over Pt Model Catalysts.“ In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5.8 (2014), S. 1498–1504.
- [87] T. Schildhauer. „The Equilibrium Constant for the Methylcyclohexane–Toluene System.“ In: *Journal of Catalysis* 198.2 (2001), S. 355–358.
- [88] M. Taube et al. „A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides.“ In: *International Journal of Hydrogen Energy* 8.3 (1983), S. 213–225.
- [89] M. Taube et al. „A prototype truck powered by hydrogen from organic liquid hydrides.“ In: *International Journal of Hydrogen Energy* 10.9 (1985), S. 595–599.
- [90] E. Newson et al. „Seasonal storage of hydrogen in stationary systems with liquid organic hydrides.“ In: *International Journal of Hydrogen Energy* 23.10 (1998), S. 905–909.
- [91] G. Cacciola. „Economic evaluation of long-distance hydrogen transmission by chemical closed-loop cycle.“ In: *International Journal of Hydrogen Energy* 10.5 (1985), S. 325–331.
- [92] A. U. Pradhan et al. „A feasibility analysis of hydrogen delivery system using liquid organic hydrides.“ In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.1 (2011), S. 680–688.
- [93] D. Teichmann et al. „A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)“. In: *Energy & Environmental Science* 4.8 (2011), S. 2767.
- [94] S. Yolcular und Ö. Olgun. „Liquid Organic Hydrides for Hydrogen Storage“. In: *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 30.4 (2007), S. 309–315.
- [95] E. Alpay et al. „Combined reaction and separation in pressure swing processes“. In: *Chemical Engineering Science* 49.24 (1994), S. 5845–5864.
- [96] W. Peters et al. „Efficient hydrogen release from perhydro-N-ethylcarbazole using catalyst-coated metallic structures produced by selective electron beam melting“. In: *Energy & Environmental Science* 8.2 (2015), S. 641–649.

- [97] B. Wood. „Dehydrogenation of cyclohexane on a hydrogen-porous membrane“. In: *Journal of Catalysis* 11.1 (1968), S. 30–34.
- [98] N. Itoh. „A membrane reactor using palladium“. In: *AIChE Journal* 33.9 (1987), S. 1576–1578.
- [99] J. K. Ali, E. Newson und D. W. T. Rippin. „Exceeding equilibrium conversion with a catalytic membrane reactor for the dehydrogenation of methylcyclohexane“. In: *Chemical Engineering Science* 49.13 (1994), S. 2129–2134.
- [100] J. K. Ali und D. W. T. Rippin. „Comparing Mono- and Bimetallic Noble-Metal Catalysts in a Catalytic Membrane Reactor for Methylcyclohexane Dehydrogenation“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34.3 (1995), S. 722–729.
- [101] J. K. Ali, D. W. T. Rippin und A. Baiker. „Improving Methylcyclohexane Dehydrogenation with ex-Situ Hydrogen Separation in a Reactor-Interstaged Membrane System“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34.9 (1995), S. 2940–2948.
- [102] A. Gora et al. „Lower Temperature Dehydrogenation of Methylcyclohexane by Membrane-assisted Equilibrium Shift“. In: *Chemistry Letters* 35.12 (2006), S. 1372–1373.
- [103] M. I. Hatim et al. „Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane (MCH) to Toluene in a Palladium/Alumina Hollow Fibre Membrane Reactor“. In: *Procedia Engineering* 53 (2013), S. 71–80.
- [104] F. Gallucci et al. „Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production“. In: *Chemical Engineering Science* 92 (2013), S. 40–66.
- [105] B. Dittmar et al. „Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.21 (2013), S. 8759–8771.
- [106] T. Boeltken et al. „Ultra-compact microstructured methane steam reformer with integrated Palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.31 (2014), S. 18058–18068.
- [107] Y. Hirota et al. „Pore size control of microporous carbon membranes by post-synthesis activation and their use in a membrane reactor for dehydrogenation of methylcyclohexane“. In: *Journal of Membrane Science* 440 (2013), S. 134–139.
- [108] N. Itoh und K. Haraya. „A carbon membrane reactor“. In: *Catalysis Today* 56.1-3 (2000), S. 103–111.
- [109] K. Akamatsu et al. „Stable high-purity hydrogen production by dehydrogenation of cyclohexane using a membrane reactor with neither carrier gas nor sweep gas“. In: *Journal of Membrane Science* 330.1-2 (2009), S. 1–4.

- [110] K. Oda et al. „Dehydrogenation of Methylcyclohexane To Produce High-Purity Hydrogen Using Membrane Reactors with Amorphous Silica Membranes“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.22 (2010), S. 11287–11293.
- [111] X.-l. Zhang, K. Akamatsu und S.-i. Nakao. „Hydrogen Separation in Hydrogen–Methylcyclohexane–Toluene Gaseous Mixtures through Triphenylmethoxysilane-Derived Silica Membranes Prepared by Chemical Vapor Deposition“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55.18 (2016), S. 5395–5402.
- [112] K. Akamatsu et al. „Production of Hydrogen by Dehydrogenation of Cyclohexane in High-Pressure (1–8 atm) Membrane Reactors Using Amorphous Silica Membranes with Controlled Pore Sizes“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.24 (2008), S. 9842–9847.
- [113] G. Li et al. „Equilibrium shift of methylcyclohexane dehydrogenation in a thermally stable organosilica membrane reactor for high-purity hydrogen production“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.35 (2013), S. 15302–15306.
- [114] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos und A. Guerrero-Ruiz. „On the Performance of Porous Vycor Membranes for Conversion Enhancement in the Dehydrogenation of Methylcyclohexane to Toluene“. In: *Journal of Catalysis* 212.2 (2002), S. 182–192.
- [115] B.-H. Jeong, K.-I. Sotowa und K. Kusakabe. „Catalytic dehydrogenation of cyclohexane in an FAU-type zeolite membrane reactor“. In: *Journal of Membrane Science* 224.1-2 (2003), S. 151–158.
- [116] T. Okubo et al. „Equilibrium shift of dehydrogenation at short space-time with hollow fiber ceramic membrane“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30.4 (1991), S. 614–616.
- [117] R. B. Biniwale et al. „Heat transfer and thermographic analysis of catalyst surface during multiphase phenomena under spray-pulsed conditions for dehydrogenation of cyclohexane over Pt catalysts.“ In: *The journal of physical chemistry. B* 110.7 (2006), S. 3189–96.
- [118] R. B. Biniwale und M. Ichikawa. „Thermal imaging of catalyst surface during catalytic dehydrogenation of cyclohexane under spray-pulsed conditions“. In: *Chemical Engineering Science* 62.24 (2007), S. 7370–7377.
- [119] N. Kariya et al. „Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts“. In: *Applied Catalysis A: General* 247.2 (2003), S. 247–259.
- [120] R. B. Biniwale, H. Yamashiro und M. Ichikawa. „In-situ infrared thermographic analysis during dehydrogenation of cyclohexane over carbon-supported Pt catalysts using spray-pulsed reactor“. In: *Catalysis Letters* 102.1-2 (2005), S. 23–31.

-
- [121] K. Yukawa et al. „Dehydrogeno-aromatization of cyclohexanes with suspended noble-metal catalysts“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89.19 (1993), S. 3641.
- [122] E. Alpay et al. „Adsorption parameters for strongly adsorbed hydrocarbon vapours on some commercial adsorbents“. In: *Gas Separation & Purification* 10.1 (1996), S. 25–33.
- [123] J. V. Wild und T. Friedrich. „Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC): An auspicious alternative to conventional hydrogen storage technologies“. In: *World Hydrogen Energy Conference* (2010), S. 1–10.
- [124] A. J. Burggraaf. „Transport and separation properties of membranes with gases and vapours“. In: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. 1996. Kap. 9, S. 331–433.
- [125] S. Uemiyu. „State-of-the-Art of Supported Metal Membranes for Gas Separation“. In: *Separation & Purification Reviews* 28.1 (1999), S. 51–85.
- [126] N. A. Al-Mufachi, N. V. Rees und R. Steinberger-Wilkens. „Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 47 (2015), S. 540–551.
- [127] R. Dittmeyer, V. Höllein und K. Daub. „Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium“. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173.1-2 (2001), S. 135–184.
- [128] S. Yun und S. Ted Oyama. „Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review“. In: *Journal of Membrane Science* 375.1-2 (2011), S. 28–45.
- [129] F. D. Manchester, A. San-Martin und J. M. Pitre. „The H-Pd (hydrogen-palladium) System“. In: *Journal of Phase Equilibria* 15.1 (1994), S. 62–83.
- [130] A. G. Knapton. „Palladium Alloys For Hydrogen Diffusion Membranes“. In: *Platinum Metals Review* 21.2 (1977), S. 44–50.
- [131] T. Ozaki et al. „Preparation of palladium-coated V and V-15Ni membranes for hydrogen purification by electroless plating technique“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 28.3 (2003), S. 297–302.
- [132] M. D. Dolan et al. „Hydrogen transport properties of several vanadium-based binary alloys“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.23 (2013), S. 9794–9799.
- [133] T. L. Ward und T. Dao. „Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes“. In: *Journal of Membrane Science* 153.2 (1999), S. 211–231.
- [134] A. Caravella, G. Barbieri und E. Drioli. „Modelling and simulation of hydrogen permeation through supported Pd-alloy membranes with a multicomponent approach“. In: *Chemical Engineering Science* 63.8 (2008), S. 2149–2160.

- [135] G. L. Holleck. „Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 74.3 (1970), S. 503–511.
- [136] R. Behm, K. Christmann und G. Ertl. „Adsorption of hydrogen on Pd(100)“. In: *Surface Science Letters* 99.2 (1980), A344.
- [137] F. Guazzone, E. E. Engwall und Y. H. Ma. „Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes“. In: *Catalysis Today* 118.1-2 (2006), S. 24–31.
- [138] A. Caravella et al. „Coupled influence of non-ideal diffusion and multilayer asymmetric porous supports on Sieverts law pressure exponent for hydrogen permeation in composite Pd-based membranes“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.5 (2014), S. 2201–2214.
- [139] A. B. Antoniazzi, A. A. Haasz und P. C. Strangeby. „The effect of adsorbed carbon and sulfur on hydrogen permeation through palladium“. In: *Journal of Nuclear Materials* 162-164 (1989), S. 1065–1070.
- [140] J. Catalano, M. Giacinti Baschetti und G. C. Sarti. „Hydrogen permeation in palladium-based membranes in the presence of carbon monoxide“. In: *Journal of Membrane Science* 362.1-2 (2010), S. 221–233.
- [141] S. Hara, K. Sakaki und N. Itoh. „Decline in Hydrogen Permeation Due to Concentration Polarization and CO Hindrance in a Palladium Membrane Reactor“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38.12 (1999), S. 4913–4918.
- [142] D. Pizzi et al. „Hydrogen permeability of 2.5 μ m palladium–silver membranes deposited on ceramic supports“. In: *Journal of Membrane Science* 325.1 (2008), S. 446–453.
- [143] T. A. Peters et al. „High pressure performance of thin Pd–23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux“. In: *Journal of Membrane Science* 316.1-2 (2008), S. 119–127.
- [144] T. A. Peters et al. „Investigation of Pd-based membranes in propane dehydrogenation (PDH) processes“. In: *Chemical Engineering Journal* 305 (2016), S. 191–200.
- [145] K. Hou und R. Hughes. „The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation through thin Pd/Ag membranes“. In: *Journal of Membrane Science* 206.1-2 (2002), S. 119–130.
- [146] S. H. Jung et al. „Effects of co-existing hydrocarbons on hydrogen permeation through a palladium membrane“. In: *Journal of Membrane Science* 170.1 (2000), S. 53–60.
- [147] V. Höllein. „Palladiumbasierte Kompositmembranen zur Ethylbenzol-und Propan-Dehydrierung“. Diss. 2004.

- [148] J. K. Ali, E. Newson und D. W. T. Rippin. „Deactivation and regeneration of Pd-Ag membranes for dehydrogenation reactions“. In: *Journal of Membrane Science* 89.93 (1994).
- [149] C. Miguel et al. „Effect of CO and CO₂ on H₂ permeation through finger-like Pd-Ag membranes“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.17 (2012), S. 12680–12687.
- [150] A. L. Mejdell et al. „Hydrogen permeation of thin, free-standing Pd/Ag_{23%} membranes before and after heat treatment in air“. In: *Journal of Membrane Science* 307.1 (2008), S. 96–104.
- [151] V. Höllein et al. „Preparation and characterization of palladium composite membranes for hydrogen removal in hydrocarbon dehydrogenation membrane reactors“. In: *Catalysis Today* 67.1-3 (2001), S. 33–42.
- [152] T. A. Peters et al. „Stability investigation of micro-configured Pd-Ag membrane modules – Effect of operating temperature and pressure“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40.8 (2015), S. 3497–3505.
- [153] R. Bredesen et al. „Pd-Based Membranes in Hydrogen Production for Fuel cells“. In: *Process Intensification for Sustainable Energy Conversion*. Hrsg. von F. Gallucci und M. V. S. Annaland. John Wiley & Sons, Ltd, 2015, S. 209–242.
- [154] T. Boeltken et al. „Fabrication and testing of a planar microstructured concept module with integrated palladium membranes“. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 67 (2013), S. 136–147.
- [155] A. Caravella, G. Barbieri und E. Drioli. „Concentration polarization analysis in self-supported Pd-based membranes“. In: *Separation and Purification Technology* 66.3 (2009), S. 613–624.
- [156] O. Nekhamkina und M. Sheintuch. „Effective approximations for concentration-polarization in Pd-membrane separators“. In: *Chemical Engineering Journal* 260 (2015), S. 835–845.
- [157] J. Catalano, M. Giacinti Baschetti und G. C. Sarti. „Influence of the gas phase resistance on hydrogen flux through thin palladium-silver membranes“. In: *Journal of Membrane Science* 339 (2009), S. 57–67.
- [158] R. Aslam et al. „Development of a liquid chromatographic method for the separation of a liquid organic hydrogen carrier mixture“. In: *Separation and Purification Technology* 163 (2016), S. 140–144.
- [159] M. R. Usman, D. L. Cresswell und A. A. Garforth. „Selectivity of the Formation of the Ring-Closed Products and Methylcyclohexenes in the Dehydrogenation of Methylcyclohexane to Toluene“. In: *ISRN Chemical Engineering* 2012.1 (2012), S. 1–7.
- [160] J. L. Turpin und R. L. Huntington. „Prediction of pressure drop for two-phase, two-component concurrent flow in packed beds“. In: *AIChE Journal* 13.6 (1967), S. 1196–1202.

- [161] W. Peters et al. „Macrokinetic effects in perhydro-N-ethylcarbazole dehydrogenation and H₂ productivity optimization by using egg-shell catalysts“. In: *Energy Environ. Sci.* 8.10 (2015), S. 3013–3021.
- [162] A. Mejdell et al. „Effects of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a 3 μm Pd/Ag 23wt.% membrane employed in a microchannel membrane configuration“. In: *Separation and Purification Technology* 68.2 (2009), S. 178–184.
- [163] D. E. Mears. „Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 10.4 (1971), S. 541–547.
- [164] G. Emig und E. Klemm. *Technische Chemie Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. 5. 2005.