

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

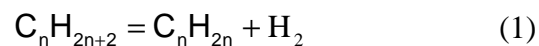
Projektleiter: Prof. Dr. F. Schmidt,
SÜD-CHEMIE AG, Bruckmühl-Heufeld

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

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. V. Höllein,
DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut, Frankfurt am Main

1. Einleitung und Motivation

Die Verbindung von Reaktion und Trennung in multifunktionalen Reaktoren wird in den letzten Jahren intensiv untersucht. Die Aussicht auf niedrige Investitions- und Betriebskosten und verbesserte Möglichkeiten bezüglich Stofftrennung und Wärmemanagement im Vergleich zu herkömmlichen Anlagen sind Gründe für verstärkte Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet. Der größte Vorteil dieses Verfahrenskonzepts liegt aber im Erreichen höherer Umsatzgrade und Produktausbeuten. Dies ist auch die Hauptmotivation zur Entwicklung von Membranreaktorverfahren für die Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe. Es handelt sich dabei um reversible, endotherme Gleichgewichtsreaktionen nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung:

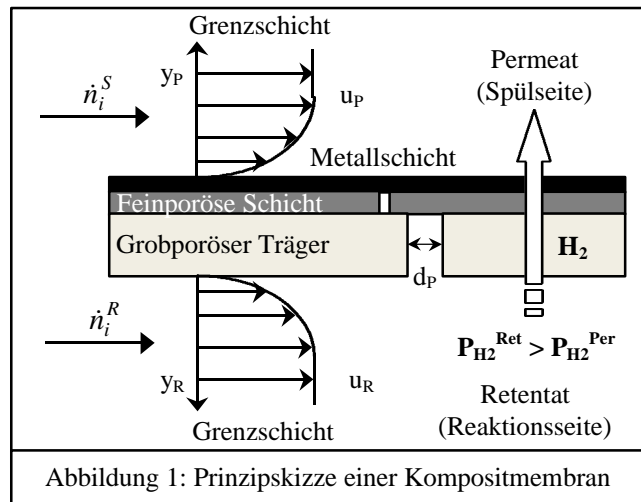


Durch Entfernen des Wasserstoffs aus dem Reaktionsraum kann die Reaktion über den thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz hinaus fortgeführt werden. Grundsätzlich sind hierfür drei Membrantypen denkbar: feinporöse Membranen, dichte Metallmembranen und Kompositmembranen [1].

Feinporöse Membranen zeichnen sich durch eine hohe Permeation aus, besitzen jedoch eine mäßige Wasserstoffselektivität, da der Stofftransport durch kommerziell erhältliche Membranen zumeist durch Knudsen-Diffusion erfolgt. Typische Membranmaterialien sind Keramiken (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) und Vycorglas [2]. Als Kompromiß zwischen mechanischer Stabilität und möglichst geringer Trennschichtdicke sind diese Membranen meist asymmetrisch aufgebaut, d.h. auf einer makroporösen Stützschrift befinden sich eine oder mehrere feinporöse Schichten. Dichte Metallmembranen aus Pd, Pd-Legierungen oder Metallen der Gruppen III-V zeigen ein anderes Verhalten. Diese Membranen sind nur für Wasserstoff durchlässig, die

Permeation ist aber, aufgrund von Schichtdicken über 100 μm , gering. Die hohen Schichtdicken sind notwendig, um den Membranen eine ausreichende mechanische Stabilität zu geben. Sie wirken sich zudem nachteilig auf die Materialkosten aus (vor allem bei Pd). Der Wasserstofftransport in diesen Membranen erfolgt über einen Lösungs-/Diffusionsmechanismus [3].

Um die hohe Selektivität der Metallmembranen beizubehalten, jedoch die Kosten zu reduzieren und den Wasserstofffluß durch die Membran zu erhöhen, bieten sich Kompositmembranen an. Eine Kompositmembran besteht aus einer dünnen metallischen Schicht auf einem porösen Träger (vgl. Abb. 1). Als Trägermaterialien können poröse Keramiken, poröse Gläser oder poröses Sintermetall eingesetzt werden.



In diesem Bericht werden die bis dato im Teilprojekt C3.2 erzielten Ergebnisse vorwiegend auf dem Gebiet der Herstellung von Palladium-Kompositmembranen beschrieben.

2. Membranpräparation

Als Grundkörper für die Präparation der Pd-Kompositmembranen wurden asymmetrische

	Einheit	Keramik	Sintermetall
Länge	[mm]	110	110
Äußerer Durchmesser	[mm]	10	10
Innerer Durchmesser	[mm]	7	6
Porendurchmesser (feinporöse Schicht)	[nm]	100	500

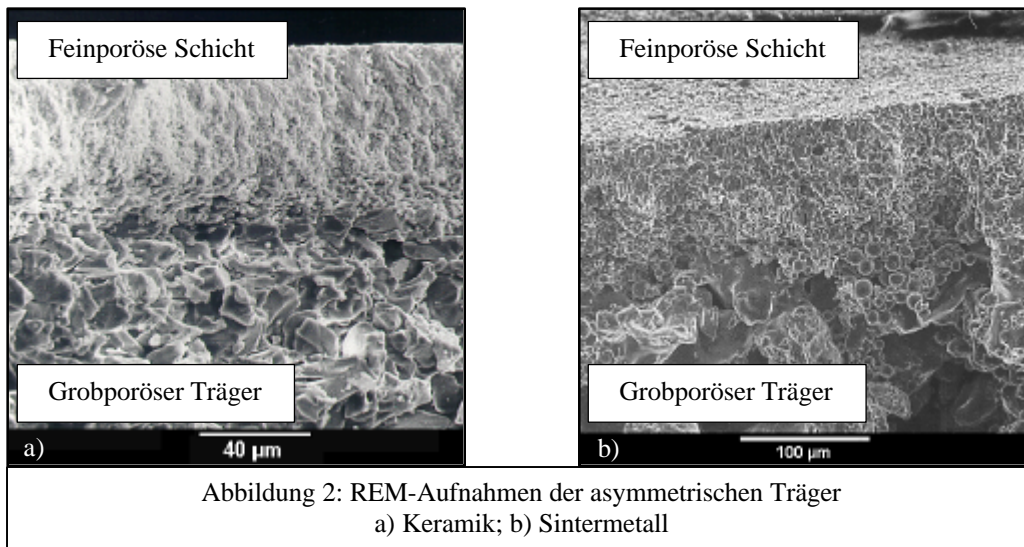
Tabelle 1: Geometrie der Membrangrundkörper

poröse Rohre aus Keramik ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und Sintermetall eingesetzt. Im Falle der Keramikrohre befand sich die feinporöse Schicht auf der Rohrinne-

seite, bei den Sintermetallrohren auf der Außenseite. Die Oberfläche dieser Schicht wurde mit Palladium beschichtet. Die wichtigsten Daten der verwendeten Trägermembranen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Abbildung 2 zeigt REM-Aufnahmen der beiden Träger.

Zur Beschichtung der Keramikrohre mit Palladium wurden bisher naßchemische Verfahren und die chemische Gasphasenabscheidung untersucht. Pd-Sintermetallmembranen wurden mittels naßchemischer Abscheidung, elektrochemischer Abscheidung, einer Kombination

beider Verfahren, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen und physikalischer Gasphasenabscheidung (Elektronenstrahl-Verdampfen) präpariert.



Naßchemische Beschichtung

Bei der naßchemischen Beschichtung wird im Tauchverfahren ein Metall durch chemische Reduktion eines metastabilen Metallsalzkomplexes aus einer wäßrigen Beschichtungslösung auf den Träger aufgebracht. Dieses Verfahren wurde für die Herstellung von Pd-Keramikmembranen und Pd-Sintermetallmembranen angewandt. Die Vorgehensweise bei der Präparation orientierte sich (mit Modifikationen) an einer Verfahrensvorschrift von Collins und Way [4,5]. Folgende Arbeitsschritte sind zu unterscheiden:

- Reinigung
Tauchbäder in Aceton (nur Sintermetallrohre), ammoniakalischer Lösung, Isopropanol und destilliertem Wasser.
- Sensitivierung und Aktivierung der Oberfläche
Tauchbäder wechselseitig in salzsaurer SnCl_2 - und salzsaurer PdCl_2 -Lösung.
- Beschichtung mit Palladium
Tauchbäder in der Beschichtungslösung mit den Hauptbestandteilen PdCl_2 als Palladiumquelle und Hydrazin ($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$) als Reduktionsmittel.

Elektrochemische Beschichtung

Bei diesem Verfahren wird der Träger in einem Tauchbad elektrolytisch mit einer dünnen Schicht aus einem Metall oder einer Legierung überzogen. Der Träger taucht als Kathode in eine wäßrige Beschichtungslösung, die das abzuscheidende Metall in Form einfach oder kom-

plex gebundener Ionen enthält. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung scheidet sich das Metall auf der Trägeroberfläche ab, während an der Anode entweder Metall in Lösung geht (bei löslichen Anoden) oder Anionen entladen werden [6].

Mit dieser Methode wurden nur Sintermetallrohre beschichtet, da der Träger elektrisch leitend sein muß. Die Beschichtung erfolgte ausgehend von einer Vorschrift von Buxbaum und Hsu [7]. Reinigung, Sensitivierung und Aktivierung der Träger wurden entsprechend der Vorgehensweise beim naßchemischen Verfahren durchgeführt. Die elektrochemische Beschichtung erfolgte zwischen 50 – 60°C bei Stromdichten von 0,1 – 0,5 mA/cm² in einer salzsäuren PdCl₂-Lösung unter Zusatz von ammoniakalischer Lösung.

Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition) werden flüchtige anorganische oder metallorganische Verbindungen (Precursor) mit Hilfe eines Trägergases in einen entsprechend temperierten Reaktor geleitet. Dort werden sie am erwärmten Träger zersetzt, wobei sich das Metall als fester Film auf dem Träger ablagert [8].

Mit dieser Methode wurde versucht, die Keramikträger zu beschichten. Die Reinigung der Trägerrohre erfolgte wiederum analog zum naßchemischen Verfahren. Als Precursor diente Palladium-Hexafluoroacetylacetonat [Pd(C₅HF₆O₂)₂]. Dieser wurde in einem Sättiger bei 60°C verdampft und mit Stickstoff als Trägergas in den Reaktor (T = 210°C) eingeleitet. Dort zersetzte sich der Precursor und elementares Palladium schied sich auf dem im Reaktor angebrachten Keramikrohr ab.

Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition) wird das Metall verdampft und durch Kondensation als dünner Film auf der Oberfläche des Trägers abgeschieden. Die Präparation der Membranen erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für Festkörper- und Werkstofforschung, Dresden.

Dabei wurde das Palladium in einem Schmelztiegel in einer Vakuumkammer vorgelegt und mit Hilfe eines Elektronenstrahls bei Drücken unter 1·10⁻⁵ mbar verdampft. Der Sintermetallträger rotierte etwa 7 cm über dem Schmelztiegel. Die Experimente wurden bei Aufdampfraten von 1 – 10 nm/s und Temperaturen des Trägers zwischen 250 und 600°C durchgeführt.

Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF)

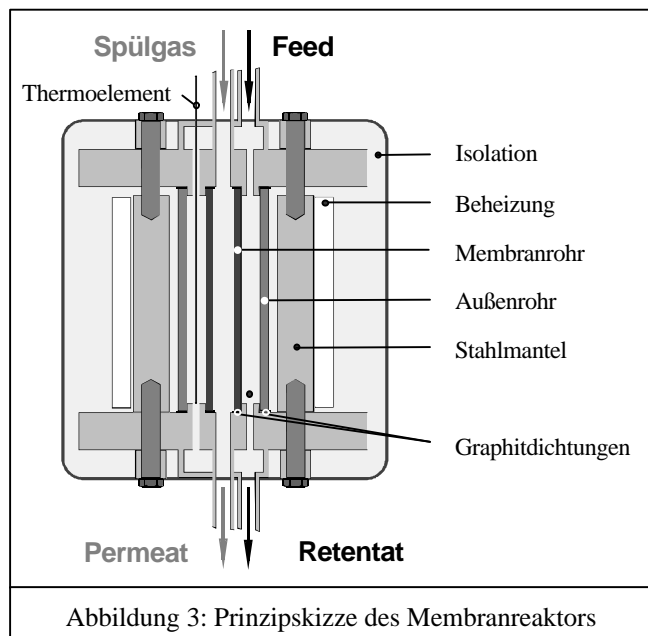
Das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (High Velocity Oxy-Fuel Spraying) ist ein thermisches Spritzverfahren, bei dem der Spritzwerkstoff in Pulverform mit einer Brenngas-Sauerstoffflamme kontinuierlich bei Temperaturen zwischen 2600 und 2900°C aufgeschmolzen und mit hoher Geschwindigkeit (500 – 600 m/s) auf den Träger aufgebracht wird [9].

Mit diesem Verfahren wurden ausschließlich Sintermetallträger beschichtet. Die Beschichtung wurde in Zusammenarbeit mit der Firma ATZ EVUS, Vilseck, durchgeführt. Das Palladiumpulver besaß eine Korngröße $< 45 \mu\text{m}$, als Brenngas wurde Propan verwendet. Zur Beschichtung wurde der Träger nach einer Vorreinigung mit Ethanol horizontal eingespannt und in Rotation versetzt. Nach dem Zünden der Flamme wurde das Palladiumpulver pneumatisch in die Spritzpistole gefördert. Die Pistole wurde dann rechnergesteuert über den Träger bewegt. Dieser Vorgang wurde, um eine deckende Schicht zu erreichen mehrmals wiederholt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Versuchsanlage

Zur Durchführung von Permeationsmessungen wurde eine Laboranlage aufgebaut. Kernstück der Anlage ist ein beheizbarer Membranreaktor (vgl. Abb. 3). Der Reaktor besteht im wesentlichen aus zwei 11 cm langen konzentrischen Rohren, die zwischen zwei Metallflansche eingespannt werden. Das innere Rohr ist die zu testende Membran, der äußere Zylinder dichtet den Reaktionsraum nach außen ab. Die Abdichtung der Membran und des umgebenden Rohres gegeneinander und nach außen erfolgt durch Graphitdichtungen.

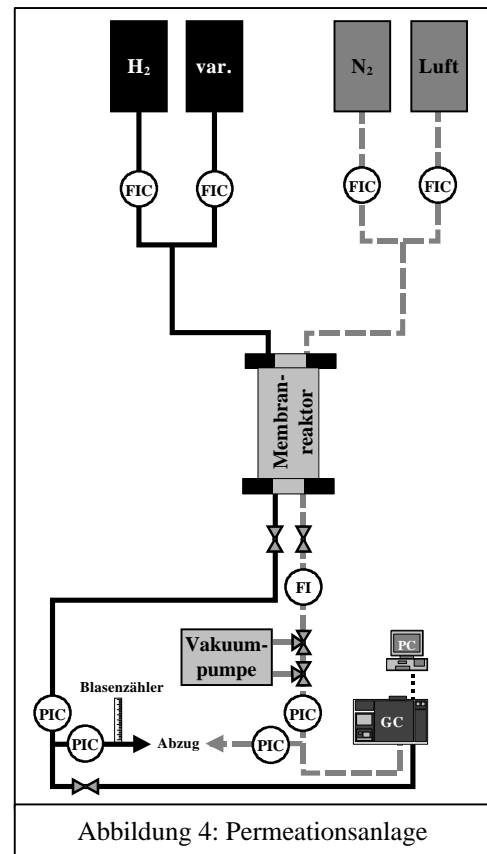


Die Integration des Reaktors in die Versuchsanlage zeigt Abbildung 4. Zur Dosierung der

benötigten Gase werden thermische Massendurchflussregler verwendet. Auf der Retentatseite kann Wasserstoff dem Reaktor alleine oder als Gas Mischung zugeführt werden. Zur Entfernung des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs und damit zur Erzeugung der erforderlichen transmembranen Partialdruckdifferenz für Wasserstoff sind folgende drei Varianten möglich:

- Verwendung eines Spülgases (N_2)
- Erzeugung von Unterdruck (Vakuumpumpe)
- Oxidation des H_2 mit einem N_2/O_2 -Gemisch

Zur Druckregelung innerhalb der Anlage sind Vor- druckregler installiert. Die Analyse der Gaszusammensetzung von Permeat und Retentat erfolgt über einen Gaschromatographen.



Pd-Kompositmembranen auf Keramikbasis

Mit dem in Kap. 2 beschriebenen naßchemischen Präparationsverfahren konnten Keramikrohre reproduzierbar und fehlerfrei mit Palladium beschichtet werden. In Abbildung 5 sind REM-Aufnahmen naßchemisch hergestellter Pd-Keramikmembranen zu sehen. Im Querschnitt (Abb. 5a) ist eine ca. 2 – 3 μm dicke, fest mit dem Träger verbundene Pd-Schicht zu erkennen. Die Oberfläche (Abb. 5b) zeigt die für diese Abscheidemethode typischen Palladiumcluster, welche sehr gut miteinander verbunden sind.

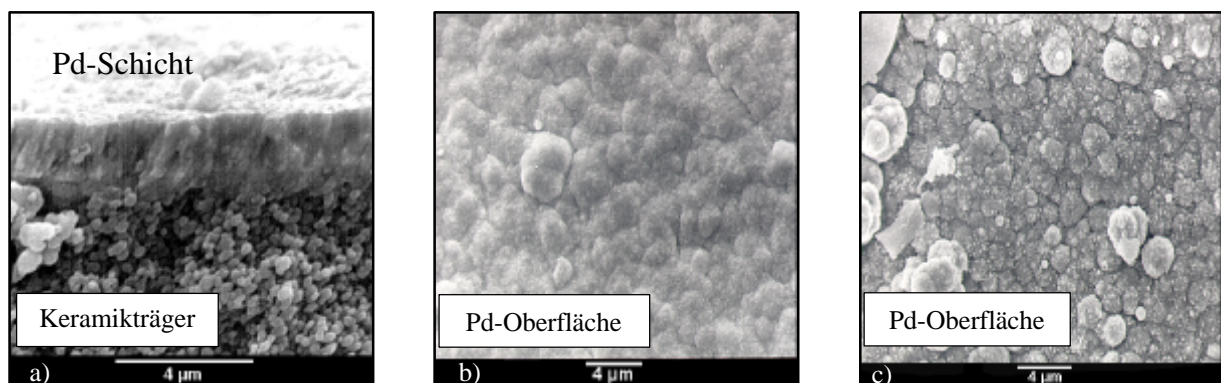


Abbildung 5: REM-Aufnahmen naßchemisch beschichteter Pd-Keramikmembranen
a) Querschnitt; b) Pd-Oberfläche; c) Pd-Oberfläche nach Temperaturbehandlung ($T = 620^\circ C$, $t = 100 h$)

Im Hinblick auf ihren späteren Einsatz unter Reaktionsbedingungen wurden diese Membranen auf ihre Temperaturbeständigkeit überprüft. In Abbildung 5c ist die Pd-Oberfläche einer Membran zu sehen, die unter Luftatmosphäre ca. 100 h einer Temperatur von 620°C ausgesetzt war. Es sind keine offensichtlichen Beschädigungen der Schicht festzustellen, was auch durch Dichtheitstest mit Stickstoff vor und nach der Temperaturbehandlung bestätigt wurde.

Ein entscheidender Faktor für eine Steigerung von Umsatzgrad und Produktausbeute bei Verwendung eines Membranreaktors ist die Geschwindigkeit des Wasserstoffabtransportes durch die Membran. In dem für Dehydrierungsreaktionen interessanten Temperaturbereich (500 – 600°C) beträgt die Wasserstoffpermeation der naßchemisch beschichteten Pd-Keramikmembranen ca. $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Wie Abbildung 6 zu entnehmen ist, konnte keine signifikante Abhängigkeit der Wasserstoffpermeation

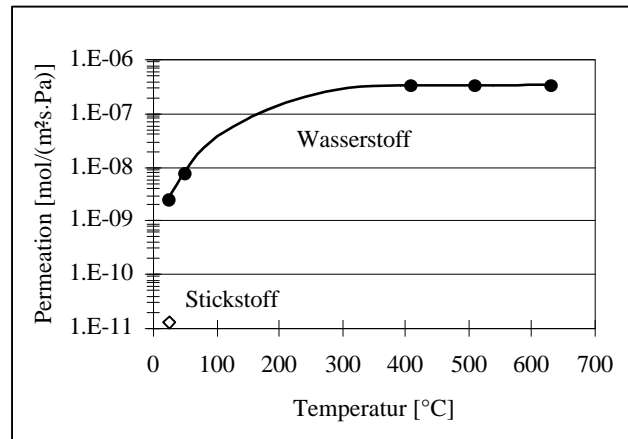


Abbildung 6: Permeation naßchemisch beschichteter Pd-Keramikmembranen als Funktion der Temperatur

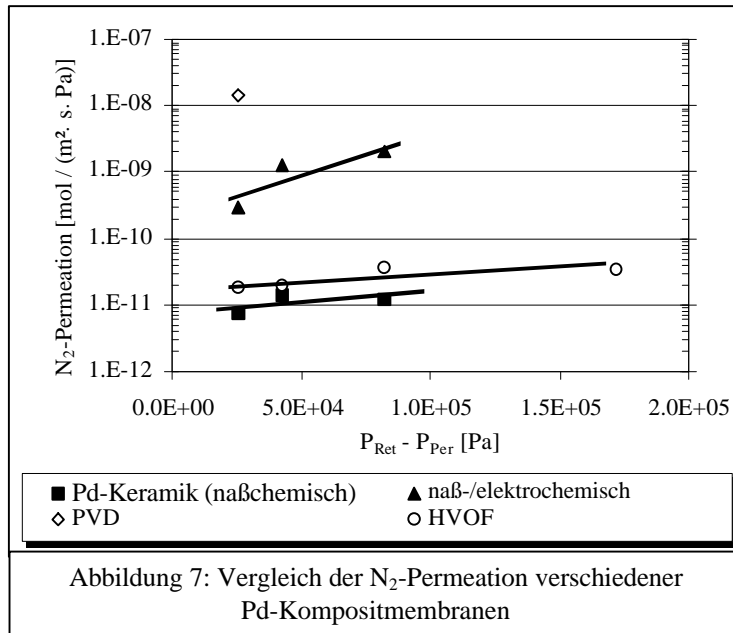
von der Temperatur oberhalb von 400°C mehr festgestellt werden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann noch keine zufriedenstellende Erklärung für dieses Verhalten gegeben werden. Man würde erwarten, daß der Wasserstofffluß durch die Membran mit höherer Temperatur ansteigt. Ähnliche Abhängigkeiten (vgl. Abb. 6) der Wasserstoffpermeation von der Temperatur werden jedoch auch von anderen Autoren berichtet, z.B. von Yan et al. [10]. Die Wasserstoffpermeation bei 25°C liegt mit ca. $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ dagegen deutlich niedriger. Aus den in Einzelgaspermeationsversuchen gemessenen Wasserstoff- und Stickstoffmolenströmen durch die Membran resultieren H_2/N_2 -Trennfaktoren größer 300.

Die ersten Versuche zur Abscheidung von Palladium mittels CVD führten bisher nicht zu dichten Pd-Schichten. Es mußte festgestellt werden, daß sich das aus der Gasphase abgeschiedene Palladium vorwiegend in den Poren des Keramikträgers einlagerte. Da sich eine Verringerung der Porengröße des Trägers positiv auf das Verfahren auswirken sollte, sind weitere Experimente mit Keramikträgern, die eine geringere Porengröße besitzen, geplant.

Pd-Kompositmembranen auf Sintermetallbasis

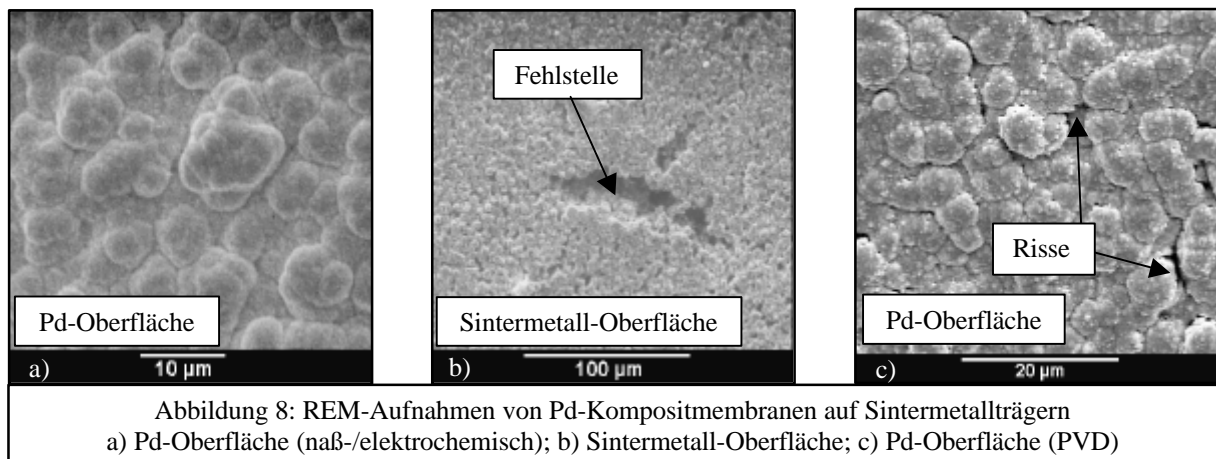
Bei der Beschichtung der Sintermetallrohre mit Palladium wurden bisher weder mit der naßchemischen noch mit der elektrochemischen Abscheidung zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Es wurde festgestellt, daß die naßchemische Beschichtung der Sintermetallträger zu

ähnlichen Abscheideraten wie bei der Beschichtung der Keramikrohre führte. Allerdings waren auch nach einer großen Anzahl von Beschichtungsdurchgängen noch Fehlstellen in der Pd-Schicht vorhanden. Die elektrochemische Beschichtungsmethode brachte aufgrund der geringen Abscheideraten (ca. 0,1 – 0,2 $\mu\text{m}/\text{h}$) und der damit verbundenen sehr langen Beschichtungszeiten ebenfalls noch nicht den gewünschten Erfolg. Erst durch eine Kombination beider Verfahren (auf die naßchemische folgte die elektrochemische Abscheidung) konnten die noch vorhandenen Fehlstellen geschlossen werden. In Abb. 7 ist die N_2 -Permeation verschiedener Membranen miteinander verglichen.



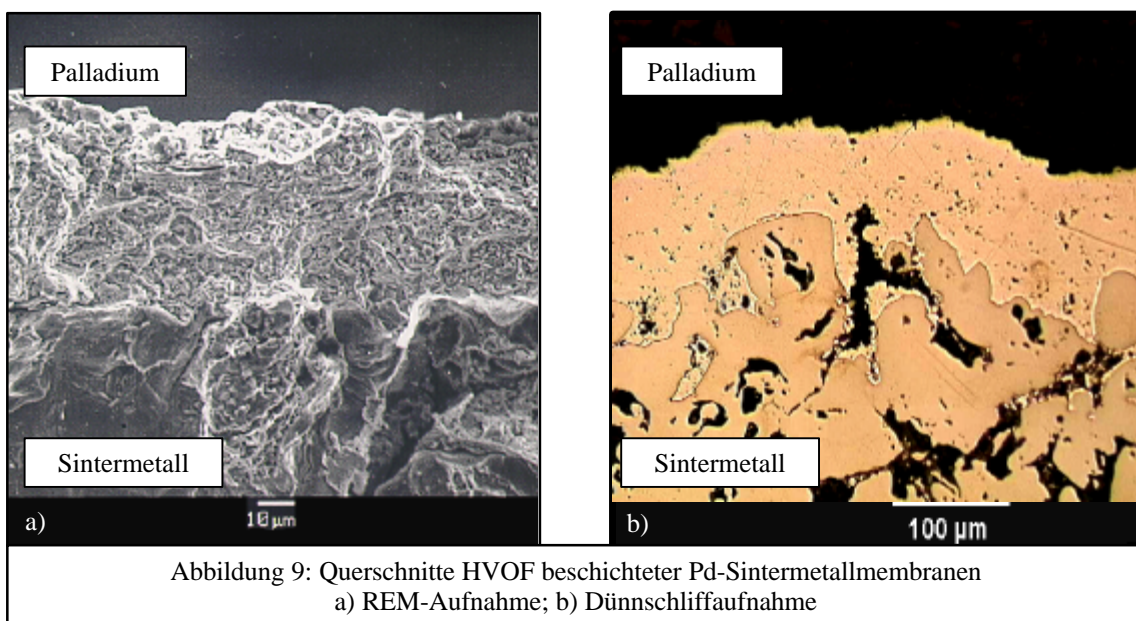
Sintermetallmembranen, die mit der kombinierten Methode beschichtet wurden, zeigen Permeationen für Stickstoff, die ca. 2 Zehnerpotenzen über den entsprechenden Werten der Pd-Keramikmembranen liegen. In Abb. 8a ist die Oberfläche einer naß-/elektrochemisch beschichteten Membran zu sehen. Ähnlich wie auf den Keramikträgern ist eine zusammenhängende Pd-Schicht zu erkennen, die Palladiumcluster sind sehr gut miteinander verbunden.

Daß die Dichtigkeit der Keramikmembranen gegenüber N_2 trotzdem nicht erreicht wurde, liegt höchstwahrscheinlich an fertigungsbedingten Fehlstellen der Oberfläche der Sintermetallträger. Abbildung 8b zeigt eine solche Fehlstelle. Es ist offensichtlich, daß durch naß-/elektrochemische Beschichtungsverfahren Defekte in einer Größenordnung von ca. 50 μm nicht gasdicht zu verschließen sind. Verbesserungen der Oberflächenstruktur der Sintermetallrohre werden gegenwärtig, in Abstimmung mit dem Hersteller, durchgeführt.

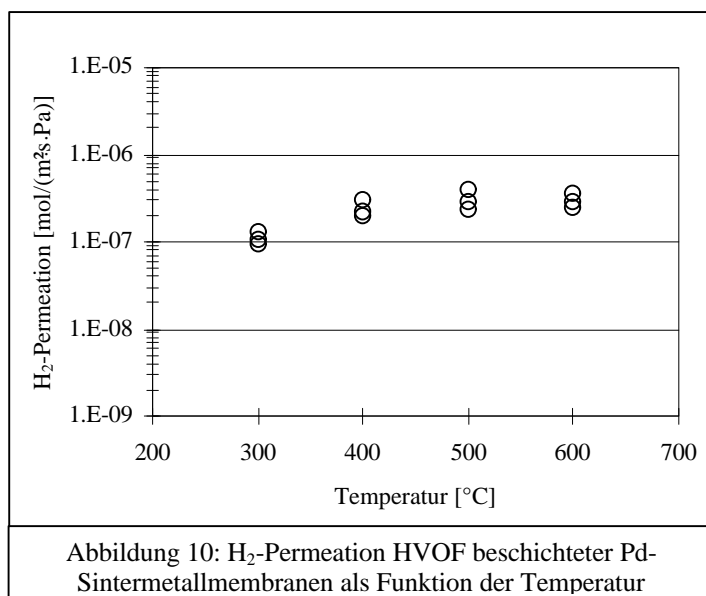


Eine Pd-Sintermetallmembran, die mittels PVD beschichtet wurde, zeigt Abbildung 8c. Hier sind noch vereinzelt Risse zwischen den Palladiumclustern zu erkennen, es liegt keine zusammenhängende Pd-Schicht vor. Dies spiegelt sich auch in der Stickstoffpermeation (vgl. Abb. 7) wider.

Mit HVOF gelang es, fehlerstellenfreie Pd-Kompositmembranen auf Sintermetallbasis herzustellen. Die gemessene Stickstoffpermeation lag im Bereich der Werte der Pd-Keramikmembranen (vgl. Abb. 7). In Abbildung 9 sind Querschnittsaufnahmen HVOF beschichteter Membranen zu sehen. Die Pd-Schichtdicke beträgt ca. 50 – 100 μm . Abbildung 9b zeigt, daß die Pd-Schicht dicht ist und keine offenen Poren aufweist.



Ein Vergleich zwischen den Permeationsmessungen mit HVOF beschichteten Pd-Sintermetallmembranen (vgl. Abb. 10) und naßchemisch beschichteten Pd-Keramikmembranen (vgl. Abb. 6) zeigt, daß beide Membranen ähnliche Wasserstoffpermeationen erreichen, obwohl HVOF beschichtete Membranen eine um einen Faktor 30 dickere Pd-Schicht besitzen. Bisher kann über



die Ursachen dieser Beobachtung nur spekuliert werden, vermutlich ist die Struktur der Pd-Schicht verantwortlich. Während die Pd-Schicht der Keramikmembran dicht und kompakt

erscheint (vgl. Abb. 5a), weist die Pd-Sintermetallmembran eine Art Schwammstruktur auf, wie in Abbildung 9b deutlich zu erkennen ist. Denkbar wäre eventuell auch ein höherer Beitrag des Keramikrohrs zum Transportwiderstand. Für eine endgültige Klärung sind weitere Experimente notwendig.

Die mittels HVOF beschichteten Sintermetallmembranen besaßen H_2/N_2 -Trennfaktoren über 150. Zur Reduzierung der Pd-Schichtdicke und damit einer Steigerung des Wasserstoffflusses durch die Membran, ist der Einsatz feinerer Pd-Pulver geplant.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden Pd-Kompositmembranen auf Keramikbasis zur selektiven Abtrennung von Wasserstoff mit guten Permeabilitäten und Selektivitäten auf naßchemischem Weg präpariert. Die Membranen waren im geforderten Temperaturbereich thermisch stabil. HVOF und eine Kombination von naßchemischer und elektrochemischer Abscheidung erscheinen bisher als vielversprechende Methoden zur Herstellung von Pd-Sintermetallmembranen. Zudem zeigen erste Ergebnisse zur Zeit durchgeführter naßchemischer Beschichtungsversuche auf inzwischen verbesserten Sintermetallträgern sehr ermutigende Resultate.

Im weiteren Verlauf des Projekts soll die Anwendbarkeit der Kompositmembranen für Dehydrierungsreaktionen untersucht werden. Zunächst ist der Einsatz bei der Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol geplant, eine dementsprechend modifizierte Versuchsanlage steht bereits zur Verfügung. Später soll die Dehydrierung von Propan zu Propen einbezogen werden. Im Mittelpunkt der Membranpräparation stehen die Optimierung der bisher eingesetzten Methoden und der Übergang von Palladium zu Pd-Legierungen und preiswerteren Metallen (Gruppen III-V) als Beschichtungsmaterialien.

Literatur

- [1] H.P. Hsieh, Membrane Science and Technology Series, Inorganic Membranes for Separation and Reaction, Vol. 3, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996
- [2] R. Soria, Catal. Today, 25 (1995) 285
- [3] J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. van Neste, S. Kaliaguine, Can. J. Chem. Eng., 69 (1991) 1036
- [4] J.P. Collins, J.D. Way, US Patent Application, 5,451,386, 1995
- [5] J.P. Collins, J.D. Way, Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1993) 3006
- [6] W. Machu, Moderne Galvanotechnik, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1954
- [7] R.E. Buxbaum, P.C. Hsu, US Patent Application, 5,149,420, 1992
- [8] T.T. Kostas, M.J. Hampden-Smith, The Chemistry of Metal CVD, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994
- [9] K.H. Busse, Thermisches Spritzen – Moderne Oberflächentechnik, J. Oberfläche + JOT, 10 (1998)
- [10] S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 616