

DBU-Vorhaben Nr. 26728-31

**Wasserstoffperoxid Direktsynthese mit Kohlendioxid als
Reaktionsmedium im Membran-Mikroreaktor**

Bewilligungszeitraum: 01. 02. 2009 – 31. 03. 2012

Abschlussbericht

Projektpartner:

**DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI)
Theodor-Heuss-Allee 25; 60486 Frankfurt am Main
Projektleiter: Dr. L. Greiner**

**Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH (IMM)
Carl-Zeiss-Str. 18-20; 55129 Mainz
Projektleiter: Dipl.-Ing. U. Krtschil**

**Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC)
Lessingstraße 12; 07743 Jena
Projektleiter: Dr. D. Kralisch**

Frankfurt am Main, Juni 2012

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	26728	Referat	31	Fördersumme	315.051,- €
Antragstitel		H₂O₂-Direktsynthese mit CO₂ als Reaktionsmedium im Membran-Mikroreaktor			
Stichworte					
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
3 Jahre	01.02.2009	31.03.2012	3		
Zwischenberichte	01.02.2010	01.02.2011			
Bewilligungsempfänger	DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (seit 2012 DECHEMA-Forschungsinstitut, DFI) Theodor-Heuss-Allee 25 60486 Frankfurt am Main			Tel.: 069/7564-404	
				Fax: 069/7564-388	
				Projektleitung: Dr. L. Greiner	
				Bearbeiter: Dr. A. Pashkova	
Kooperationspartner	Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, 55129 Mainz Microinnova Engineering GmbH, A-8020 Graz Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena				

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

H₂O₂ ist ein umweltfreundliches Oxidationsmittel mit breitem Anwendungspotenzial. Der heute dominierende industrielle Prozess zu seiner Herstellung, das Anthrachinon-Verfahren, ist jedoch wegen des hohen Energiebedarfs und der benötigten komplexen organischen Lösungsmittel wenig umweltfreundlich. Die Direktsynthese aus H₂ und O₂ bietet die Möglichkeit zu einer erheblich effizienteren und nachhaltigeren Herstellung von H₂O₂. Ziel des Vorhabens ist es durch Einsatz von überkritischem oder flüssigem CO₂ als Reaktionsmedium für die Direktsynthese von H₂O₂ in einem mikrostrukturierten Membranreaktor, ein kompaktes, sicheres, effizientes und umweltfreundliches kontinuierliches Verfahren zur Vor-Ort-Herstellung wässriger H₂O₂ Lösungen zu entwickeln.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Das Vorhaben ist in sechs Arbeitspakete unterteilt und auf drei Jahre angelegt. Im ersten Jahr wird das Design des Laborreaktors entwickelt (IMM), der Reaktor und die Versuchsanlage werden aufgebaut und in Betrieb genommen (DECHEMA). Auf der Basis des Verfahrenskonzeptes wird außerdem eine erste techno-ökonomische Verfahrensbewertung vorgenommen (Microinnova). Parallel zu Konzeption und Aufbau der Versuchsanlage werden verschiedene Katalysatoren präpariert und unterschiedliche Methoden zu deren Einbringung in die Mikrokanäle erprobt (IMM/DECHEMA). Gleichzeitig werden die Katalysatoren mit verschiedenen Analysemethoden umfassend charakterisiert (DECHEMA). Im zweiten Jahr wird die Reaktion im Labormaßstab getestet und die Bedingungen dafür optimiert (DECHEMA). Eingeschlossen sind ggf. nötige Anpassungen des Reaktordesigns (IMM). Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen wird mit dem Design eines Demonstrationsreaktors begonnen (IMM). Die techno-ökonomische Bewertung wird unter Einbeziehung der Ergebnisse eines Basic Engineering auf der Basis der Daten aus den Laborexperimenten aktualisiert (Microinnova). Im dritten Jahr werden zum einen die Laboruntersuchungen fortgesetzt, wobei mit steigender Intensität auch die mathematische Simulation gestützt auf die vorliegenden Messdaten hinzukommt (DECHEMA). Zum anderen wird die Entwicklung des Reaktordesigns für den technischen Einsatz vorangetrieben (IMM), so dass gegen Ende des Vorhabens ein Prototyp gebaut und in Betrieb genommen werden kann (IMM, DECHEMA). Alle Ergebnisse, einschließlich des entwickelten Reaktordesigns, fließen am Ende der Projektlaufzeit in die abschließende Bewertung des Verfahrens ein (Universität Jena).

Ergebnisse und Diskussion

Das Projekt hat gezeigt, dass die Direktsynthese realisierbar ist. Die Ökoeffizienzanalyse der Laboruntersuchungen zeigt, dass bereits jetzt gegenüber den industriell realisierten Verfahren ein Vorteil beim humanen Toxizitätspotential erreicht werden kann. Auch die weiteren Indikatoren sind in Anbetracht der Reife und der langjährigen Durchführung des Anthrachinon-Verfahrens nicht unerreichbar. Als größte Herausforderung zeigt sich die Katalysatorentwicklung für den angestrebten kontinuierlichen Betrieb, da Übertragbarkeit der Selektivität und Aktivität und auch allgemeine Trends zum Zusammenhang der Herstellungsverfahren nicht übertragbar sind. Bemerkenswert ist die Veränderung der Katalysatoreigenschaften in der Anfahrphase des Prozesses, die sich nicht durch diskontinuierliche Untersuchungen abdecken lässt. Die Interaktion des Katalysatorsystems mit komprimierten Gasen zeigte ein ähnliches Verhalten, dies gilt insbesondere für Kohlendioxid.

Es wurden einige vielversprechende Katalysatorsysteme identifiziert, mit denen die Machbarkeit erfolgreich demonstriert werden konnte. Die Kombination mit den Methoden zur Mikroreaktionstechnik und die Membrandosierung haben das Potential zu einer alternativen umweltfreundlicheren Prozessführung. Dies bestätigt auch die Ökoeffizienzanalyse. Dies gilt zum einen für die Wärmeübertragung des exothermen Prozesses, als auch den Zugewinn an Sicherheit durch die getrennte Führung der im Gemisch explosiven Gase Wasserstoff und Sauerstoff. Es konnte ein Testsystem etabliert werden. Auf Basis der Auswahl geeigneter Membranen konnte auch ein Prototyp konzipiert und realisiert werden. Im Rahmen des Projektes konnten weiterhin neuartige Fertigungsprozesse realisiert werden, die neue Geometrien für Mikrostrukturreaktoren zulassen. Dies ist auch für andere Anwendungen von hoher Relevanz.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Während der Laufzeit des Vorhabens wurden die folgende Aktivitäten vorgenommen:

- Projektvorstellung und Diskussion bei den wissenschaftlichen Seminaren am DFI, 2009, 2010, 2011
- Projektvorstellung und Diskussion bei den DBU-Workshops „Novel Process Windows“ 2009, 2011
- Projektvorstellung und Diskussion beim Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010, 2011, 2012
- Projektvorstellung und Diskussion beim ProcessNet Jahrestreffen, 2010, 2011
- Projektvorstellung und Diskussion bei Industrievertretern: Evonik; Solvay/Rhodia, 2011, 2012
- Projektvorstellung und Diskussion bei der IMRET 12, 2012
- Projektvorstellung und Diskussion bei der Woche der Umwelt Berlin, 2012.
- Publikation: Pashkova, Greiner “Towards Small-Scale Continuous Chemical Production: Technology Gaps and Challenges”, Chemie Ingenieur Technik (2011) 83/9 1–7.
- Manuskript zur Veröffentlichung der Ergebnisse: A.Pashkova, L.Greiner, U.Krtschil, C.Hofmann, R.Zapf, D.Ott, D.Kralisch „Direct synthesis of hydrogen peroxide over supported Pd catalysts: turning to dense CO₂ as an alternative solvent“

Fazit

Die Verwendung von Kohlendioxid als Lösemittel hat ebenfalls Potential für die Prozessführung, da es die Sicherheit erhöht und die Aufarbeitung vereinfachen kann. Allerdings hat das Projekt auch gezeigt, dass die Interaktion von Kohlendioxid und Edelmetallkatalysatoren noch nicht verstanden ist und so einer technischen Realisierung entgegensteht.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung.....	1
2. Motivation und Zielsetzung des Vorhabens.....	3
3. Projektergebnisse.....	4
3.1 Apparatives	4
3.1.1 Konzeption und Aufbau der kontinuierlichen Anlage.....	4
3.1.2 Herstellung der Testmikroreaktoren zur Katalysatorscreening.....	7
3.1.3 Entwicklung und Herstellung des Labor-Doppelmembran-Mikroreaktors .	8
3.1.4 Auswahl der Membranen und Permeationstests.....	12
3.1.5 Aufbau und Betrieb einer Membran-Testanlage zur Durchführung von Permeationstests unter Reaktionsbedingungen	14
3.2 Katalysatorherstellung und Charakterisierung	19
3.2.1 Methode zur Katalysatorherstellung.....	19
3.2.2 Katalysatorcharakterisierung.....	21
3.3 Untersuchungen zur Aktivität der Katalysatoren.....	23
3.3.1 Ergebnisse der Batch Experimente.....	24
3.3.2 Ergebnisse der kontinuierlichen Reaktionsführung	26
3.4 Ökologische Bewertung des Verfahrens	31
3.4.1 Theoretische Grundlagen, Bilanzrahmen.....	31
3.4.2 Bewertung der ökologischen Effizienz im Batch-Betrieb.....	34
3.4.3 Bewertung der ökologischen Effizienz im kontinuierlichen Verfahren	40
3.4.4 Vergleich zu industrieller H ₂ O ₂ -Synthese per Anthrachinon-Verfahren...	44
3.5 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Projektziele	45
3.6 Ausblick	47
4. Ergebnistransfer / Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation.....	48
5. Literatur	49
6. Anhang.....	51

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Fließschema des Laborsystems zur kontinuierlichen H_2O_2 -Direktsynthese	4
Abb. 2: Bilder des Laborsystems: links - Gesamtansicht; Mitte - Reaktiver Teil mit Temperierung für Katalysator-Screening; rechts - reaktiver Teil – Doppelmembranmikroreaktor	5
Abb. 3: Signal Verläufe bei einem typischen Laborexperiment mit der CO_2 -Anlage ($CO_2 + Ethanol$) mit geöffnetem Separator	6
Abb. 4: Katalysatortestreaktor mit eingebauten, verschweißten Testplatten (oben) und unbeschichtetem Testplattenpaar (unten)	7
Abb. 5: Explosionsdarstellung Katalysatortestreaktor	7
Abb. 6: Nasschemisch geätzter Mikrokanal mit Katalysator-Wandbeschichtung (Washcoat-Verfahren)	8
Abb. 7: Fluidführung im modular aufgebauten Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor	9
Abb. 8: Aufbau des Labor-Doppelmembran-Mikroreaktors	9
Abb. 9: Aufbau eines einzelnen Reaktionsmoduls	10
Abb. 10: Reaktionsraumplatten, Mikrokanäle mit Katalysator beschichtet	11
Abb. 11: Einzelteile des Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor	11
Abb. 12: Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor, montiert	11
Abb. 13: REM-Bilder der planaren metallkeramische Membranen der Fa. Aspekt: links:Edelstahlnetz als Träger; rechts: keramische Beschichtung.	12
Abb. 14: Eigenschaften und EDX-Spektrum der metallkeramische Membranen	12
Abb. 15: Permeationsversuche mit den keramischen Membranen (20 mm Durchmesser).	13
Abb. 16: Fließbild der Membran-Testanlage am IMM	14
Abb. 17: Anordnung der Temperaturmessstellen am Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor	15
Abb. 18: Charakterisierung der thermischen Eigenschaften des Laborreaktors	16
Abb. 19: Membran-Testanlage im begehbaren Abzug am IMM	16
Abb. 20: Membran-Permeationstests mit dem Laborreaktor; Ethanol - Wasserstoff	17
Abb. 21: Permeationstests mit Testmembran in Swagelok-Verbindung; Ethanol – Stickstoff	18
Abb. 22: Einlagestreifen für den Reaktionsraum aus offenporigem Nickelschaum, beschichtet mit Katalysator ...	19
Abb. 23: Mikrostrukturierte Platten für den Laborreaktor, mit Katalysator wandbeschichtet	19
Abb. 24: XRD Spektren von CORA 7: Pulver in oxidiertem (oben: nach der Herstellung) und reduziertem (unten: nach Behandlung im H_2/N_2 Strom bei $320^\circ C$) Zustand	22
Abb. 25: TEM-Bilder von CORA 7 Pulver in oxidiertem (links) und reduziertem (rechts) Zustand	23
Abb. 26 Katalysatorleistung während der “klassischen” Batch-Experimente bei Raumtemperatur, mit Ethanol als Lösungsmittel und N_2 als Verdünnung für die Gasphase. Untersucht wurde der Einfluss von: Trägermaterial (a, b, c), das Verhältnis H/O (c, d, e) und Pd-Oxidationszustand (e, f). Für weitere experimentelle Bedingungen sieh Tabelle 4 (Anhang).	24

Abb. 27: Typischer Verlauf der kontinuierlichen Reaktion in CO ₂ /EtOH für einen 5%Pd-TiO ₂ Katalysator. Reaktionsbedingungen: T _{sys} = 27 °C; P _{sys} = 13.5 MPa; F(H ₂) = 1.3·10 ⁻² mol min ⁻¹ ; H ₂ /O ₂ /CO ₂ = 17/34/49 mol %; F _{CO₂} = 40 Ln min ⁻¹ ; F _{EtOH} = 4.8 mL min ⁻¹ ; m _{Pd} = 6.7 mg.	27
Abb. 28: Ergebnisse der Experimente in CO ₂ für unterschiedliche Katalysatoren. Variiert wurden: Typ des Katalysatorträgers (a, b, c) und Oxidationszustand von Pd (d, e). Die experimentellen Bedingungen sind in der Tabelle 5 (Anhang) zusammengefasst.	28
Abb. 29: Ergebnisse der kontinuierlichen Experimente in CO ₂ mit einem Pd-TiO ₂ -Katalysator und Variation von: Pd-Vorstufe basisch (a, b) oder sauer (c, d) und mit (b, d) bzw. ohne (a, c) Brominierungsschritt bei der Herstellung. Die genauen experimentellen Bedingungen sind in der Tabelle 6 (Anhang) zusammengefasst.	29
Abb. 30: Ergebnisse der kontinuierlichen Experimente in CO ₂ mit einem 5%Pd-TiO ₂ -Katalysator und Variation von: Temperatur von 40 °C (a, b) auf 27 °C (c, d) für einen Überschuss an Wasserstoff (a, c) oder Überschuss an Sauerstoff (b, d) im System. Die genauen experimentellen Bedingungen sind in der Tabelle 7 (Anhang) zusammengefasst.	29
Abb. 31: Lichtmikroskopbilder vom geöffneten Testreaktor CORA 7 nach einigen Experimenten im CO ₂ -System bei unterschiedlicher Vergrößerung.	30
Abb. 32: Darstellung der CML-Wirkpotentiale (skalierte Effekte) im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid.	35
Abb. 33: Darstellung des Treibhaus- und Humantoxizitätspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Einsatzstoffe im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid.	35
Abb. 34: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung für „Batch a“ (im nachfolgenden als Variante 5 bezeichnete Rückführungsstrategie)....	37
Abb. 35: Darstellung der CML-Wirkkategorien (skalierte Effekte) mit bzw. ohne Rückführung des Katalysators (Variante 5) im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid.	37
Abb. 36: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5)	38
Abb. 37: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5), Substitution von Ethanol durch Wasser.	39
Abb. 38: Darstellung des Treibhaus- und Humantoxizitätspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Einsatzstoffe im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5), Substitution von Ethanol durch Wasser.	39
Abb. 39: Darstellung der CML-Wirkpotentiale (skalierte Effekte) im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von H ₂ O ₂ ; Berücksichtigung eines Katalysatorrecyclings (Variante 5).....	40
Abb. 40: Darstellung des Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Einsatzstoffe im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von H ₂ O ₂ ; Berücksichtigung eines Katalysatorrecyclings (Variante 5).....	41

<i>Abb. 41: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5)</i>	<i>41</i>
<i>Abb. 42: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5), Substitution von Ethanol durch Wasser</i>	<i>43</i>
<i>Abb. 43: Darstellung des Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Einsatzstoffe im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5), Substitution von Ethanol durch Wasser</i>	<i>44</i>
<i>Abb. 44: Vergleich der CML-Wirkkategorien (skalierte Effekte); logarithmische Skalierung der y-Achse.....</i>	<i>45</i>

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Überblick über die hergestellten Katalysatoren</i>	<i>20</i>
<i>Tabelle 2: Ergebnisse zur Charakterisierung diverser Katalysatoren</i>	<i>22</i>
<i>Tabelle 3 Literaturvergleich* für die Aktivität der selbst hergestellten Katalysatoren für die H₂O₂-Direktsynthese von Batch-Experimente.</i>	<i>25</i>
<i>Tabelle 4 „Batch“: Reaktionsbedingungen für die Batch-Experimente dargestellt in Abb. 26 und berücksichtigt für die ökologische Betrachtung des Verfahrens. Die untersuchten Parameter sind:</i>	<i>51</i>
<i>Tabelle 5 „Conti 1“: Reaktionsbedingungen für die kontinuierlichen Experimente mit CO₂/EtOH als Lösungsmittel dargestellt in Abb. 28 und berücksichtigt für die ökologische Betrachtung des Verfahrens. Die untersuchte Parameter sind:.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabelle 6 „Conti 2“: Reaktionsbedingungen für die kontinuierlichen Experimente mit CO₂/EtOH als Lösungsmittel dargestellt in Abb. 29 und berücksichtigt für die ökologische Betrachtung des Verfahrens. Die untersuchte Parameter sind:.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabelle 7 „Conti 3“: Reaktionsbedingungen für die kontinuierlichen Experimente mit CO₂/EtOH als Lösungsmittel dargestellt in Abb. 29 und berücksichtigt für die ökologische Betrachtung des Verfahrens. Die untersuchte Parameter sind:.....</i>	<i>52</i>

1. Zusammenfassung

Wasserstoffperoxid ist ein umweltfreundliches Oxidationsmittel mit breitem Anwendungspotenzial. Der heute dominierende industrielle Prozess zur Herstellung, das Anthrachinon-Verfahren, ist jedoch wegen des hohen Energiebedarfs und der benötigten komplexen organischen Lösungsmittel wenig umweltfreundlich. Die Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff bietet die Möglichkeit zu einer erheblich effizienteren und nachhaltigeren Herstellung von Wasserstoffperoxid. Langfristiges Ziel des Vorhabens ist es ein kompaktes, sicheres, effizientes und umweltfreundliches kontinuierliches Verfahren zur bedarfsgerechten Herstellung von wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen zu entwickeln. Dafür wird die Mikroreaktionstechnik zur Erhöhung der Prozesssicherheit und zur Intensivierung von Stoff- und Wärmetransport eingesetzt. Als Dosiertechnik für Wasserstoff und Sauerstoff werden geeignete Membranen verwendet. Weiterhin kann der Einsatz von Kohlendioxid als Reaktionsmedium Vorteile bei der Durchführung und bei der späteren Abtrennung bringen.

Da Wasserstoffperoxid ein Zwischenschritt bei der Bildung von Wasser darstellt, braucht man für die effiziente Prozessführung selektive und robuste Katalysatoren. Dafür wurden eine Reihe von Edelmetallkatalysatoren hergestellt, charakterisiert und in diskontinuierlicher und kontinuierlicher Prozessführung getestet. Die Katalysatoren zeigten vor allem im diskontinuierlichen Betrieb sehr gute Ergebnisse bezüglich Produktivität und Selektivität. Diese sind vergleichbar oder besser als bisher in der Literatur beschriebene Systeme. Der Einsatz von Kohlendioxid zeigte generell eine unerwartete drastische Verminderung der Katalysatorleistung. Weiterhin zeigte sich, dass die Ergebnisse aus dem diskontinuierlichen Betrieb nicht auf die kontinuierliche Prozessführung übertragbar waren. Vor allem die hohe Selektivität wurde im kontinuierlichen Betrieb nicht erreicht.

Der Einsatz von porösen planaren Membranen erlaubt die räumliche Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff und so die sichere Prozessführung. Die Dosiermengen sind dabei allein durch die Differenzdrücke steuerbar. In der Praxis zeigten sich Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit und Hystereseeffekte durch die Benetzung unter den angestrebten Prozessbedingungen. Auch die mechanische Stabilität ist für eine Prozessrealisierung noch nicht ausreichend.

Die Ökoeffizienzanalyse zeigt das Potential der Direktsynthese bezüglich der Umweltentlastung. Beim Vergleich der besten Ergebnisse dieser Studie mit dem bestehenden Antrachinonprozess zeigte sich eine Verminderung des Humantoxizitätspotential (human toxicity potential, HTP). Kohlendioxid ist aufgrund des hohen energetischen Aufwands für die Rückgewinnung nicht geeignet mit bestehenden Prozessen zu konkurrieren. Generell hat das Reaktionsmedium den größten Einfluss auf alle Wirkkategorien der Analyse. Weiter zeigt die Analyse, dass die Entwicklung von selektiven Katalysatoren nötig ist, um mit dem bestehenden Herstellungsprozess zu konkurrieren.

Die Direktsynthese ist generell ein attraktives alternatives Verfahrenskonzept für die Wasserstoffperoxidherstellung. Die Projektergebnisse zeigen weiteren Forschungsbedarf auf. Der Ansatz zur Dosierung reaktiver Gase über Membranen muss konzeptionell weiter entwickelt werden. Die Verwendung alternativer Reaktionsmedien zeigt das höchste Umweltentlastungspotential. Hierfür müssen dann auch die Katalysatorentwicklung und alternative Verfahrenskonzepte simultan verfolgt werden.

2. Motivation und Zielsetzung des Vorhabens

Wasserstoffperoxid ist ein selektives Oxidationsmittel mit vielfältiger Anwendung. Grund für die expansive Verbreitung des so genannten „Aktivsauerstoffs“ ist vor allem seine umweltfreundliche Natur (als Koppelprodukt entsteht nur Wasser). In absehbarer Zukunft wird ein noch breiterer Einsatz v. a. in der Umwelttechnik erwartet: In der Trinkwasser- und Prozesswasseraufbereitung (z.B. Ersatz für Chlor und Chlorverbindungen als Desinfektionsmittel), zur Entgiftung und Desodorierung von Industrieabwässern und Abluftströmen und zur Sanierung von kontaminierten Böden und Grundwässern.

Zurzeit wird H_2O_2 überwiegend durch indirekte Reaktion von H_2 und O_2 hergestellt, die Alkylanthrachinon als Mediator nutzt. Die mehrstufige Herstellroute, bei der der Mediator zunächst reduziert, dann oxidiert wird, macht das Verfahren komplex, wenig umweltfreundlich und verursacht hohe Investitions- und Betriebskosten. Die in Europa und den USA installierte Produktionskapazität für H_2O_2 wird für 2009 mit 2.2 Mt. angegeben [1]. Die Auslastung der Produktionsanlagen erreichte 2005 und 2006 teilweise über 95 %, bei steigender Tendenz [1].

Eine vielversprechende Alternative für die H_2O_2 -Herstellung ist die direkte katalytische Flüssigphasenoxidation von H_2 mit O_2 über Pd-Katalysatoren (Direktsynthese), die erheblich einfacher, ökonomischer und umweltfreundlicher ist als die Verwendung von Alkylanthrachinon. Dieses Verfahren ist zwar schon seit Langem bekannt [2][3][4], aber zu seiner praktischen Umsetzung ist es bisher noch nicht gekommen. Degussa-Headwaters hatte den Bau einer Anlage für die H_2O_2 -Direktsynthese für die Propylenoxid-Produktion für das Jahr 2007 angekündigt [5]. Eine Anlage wurde bisher nicht realisiert. Der industriellen Umsetzung der Direktsynthese stehen drei wesentliche Hindernisse entgegen:

- *Explosionsgefahr*: Wasserstoff und Sauerstoff bilden in weiten Bereich explosive Gemische
- *Selektivität*: Katalysatoren mit guter Selektivität sind rar und meist wird die Folge- bzw. Parallelreaktion zu Wasser ebenfalls katalysiert.
- *Löslichkeit*: Sowohl H_2 als auch O_2 sind nur in geringem Maße in wässrigen Medien löslich.

Die geschilderten Herausforderungen könnten mit einem innovativen Konzept zur Reaktionsführung überwunden werden, das im Rahmen des Projektes realisiert werden sollte. Es beruht auf der Kombination von vier wesentlichen Elementen zu einem kontinuierlichen Verfahren:

- *Mikrostrukturierte Reaktoren* zur optimalen Verweilzeit und Temperaturkontrolle mit hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnissen
- *Pd-basierte Katalysatoren* auf unterschiedlichen keramischen Träger
- *Membrangestützte Dosierung* von H_2 und O_2 über poröse keramische Elemente

Kohlendioxid als Medium, der bei niedrigem Druck leicht abgetrennt werden kann, so dass eine einfache Konzentrationserhöhung ermöglicht wird.

3. Projektergebnisse

3.1 Apparatives

3.1.1 Konzeption und Aufbau der kontinuierlichen Anlage

Die wichtigste Aufgabe im ersten Projektabschnitt war die Konzeption und der Aufbau der Laboranlage. Das erfolgte in Zusammenarbeit mit der Firma NWA-Analytics (Lörrach/DE). Kohlendioxid bietet sich aufgrund der guten Verfügbarkeit und seiner ökologischen Verträglichkeit als Reaktionsmedium an [6].

Für die Informationsgewinnung wurde zunächst eine Laboranlage für analytische Zwecke realisiert. Die auf Basis der damit gewonnenen Ergebnisse konnten dann in einem Reaktor, der um das 10 fache Volumen vergrößert wurde, durchgeführt werden. Durch Auswahl geeigneter Peripherie konnte dies modular im gleichen Aufbau realisiert werden.

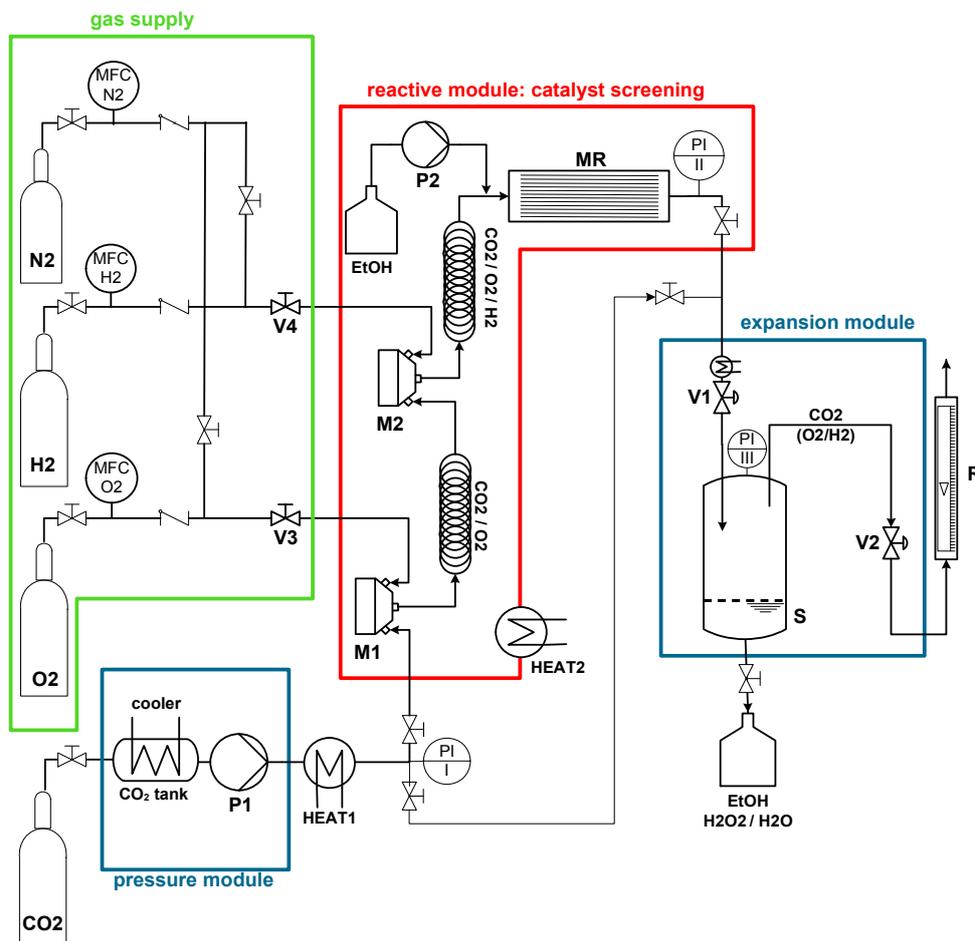


Abb. 1: Fließschema des Laborsystems zur kontinuierlichen H_2O_2 -Direktsynthese



Abb. 2: Bilder des Laborsystems: links - Gesamtansicht; Mitte - Reaktiver Teil mit Temperierung für Katalysator-Screening; rechts - reaktiver Teil – Doppelmembranmikroreaktor

Das Fließschema des Verfahrens ist in Abb. 1 gezeigt. In der ersten Projektphase wurde die Laboranlage in Betrieb genommen. Sie ist für flüssige bzw. überkritische CO₂-Systemflüsse von 20 – 350 NL h⁻¹, Systemdruck bis 200 bar und Systemtemperatur bis +60 °C ausgelegt. Der CO₂-Strom wird von zwei Modulen gewährleistet: einem Druckmodul, das einen gekühlten CO₂-Speicherbehälter (CO₂-Tank) und eine druckluftbetriebene Kolbenpumpe (P1) für flüssiges CO₂ beinhaltet, sowie einem Expansionsmodul, in dem eine zweistufige Expansion des Reaktionsmediums erfolgt – zuerst über ein beheiztes Entlastungsventil (V1) bis auf ca. 20 bar, um in einem Gas/Flüssig-Separator (S) die Produkte abtrennen zu können und danach mit einem nicht beheiztem Ventil (V2) auf Atmosphärendruck. Der Übergang vom flüssigen in überkritischen Zustand wird bei einem konstant eingestellten Systemdruck mit der Temperatur gesteuert. Deshalb ist nach dem Druckmodul ein Vorheizer eingebaut (HEAT 1), der den CO₂ Strom auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Am Ausgang des Expansionsmoduls wurde der CO₂-Fluss mit einem Rotameter (R) gemessen (bei 25°C; 0.1 MPa).

Das reaktive Teil des Systems wurde austauschbar konzipiert und aufgebaut. Zwischen den Druck- und Expansionsmodulen wurden zuerst Mikroreaktoren für die Experimente zum Katalysator-Screening eingebaut (Abb. 1). Die meisten Experimente wurden in diesem Betriebsmodus durchgeführt. Dafür wurden zuerst die zwei Reaktanden (O₂ und H₂) nacheinander mittels Massenflussregler (MFC) und über Mikromischereinheiten M1 und M2 (IMM Mainz) in die CO₂-Phase dosiert und zunächst durch einen Wärmeübertrager und dann den Testreaktor geführt. Für eine präzise Temperierung wurden die Testmikroreaktoren zusammen mit den Mischern und Verweilstrecken in ein Wasserbad getaucht (HEAT2, Julabo). Ethanol konnte mit Hilfe einer HPLC-Pumpe (P2) vor dem Mikroreaktor dosiert werden, um die flüssigen Produkte analytisch zugänglich zu machen.

Der Doppelmembran-Mikroreaktor wurde im reaktiven Teil des Systems integriert. Hierfür erfolgte die Dosierung der Reaktanden H₂ und O₂ über die Membranen direkt in den Reaktionskanal (Abb. 1c). Der Doppelmembranreaktor wurde mittels des integrierten Wärmeüberträgerkanals temperiert.

Generell zeigte das System einen sehr stabilen Betrieb mit gut einstellbarem CO₂-Fluss und Systemdruck im Temperaturbereich von 20 bis 60 °C. Abb. 3 zeigt typische Verläufe für den Gesamtdruck; Druck im Separator und CO₂ Fluss am Ausgang Rotameter während eines Experimentes.

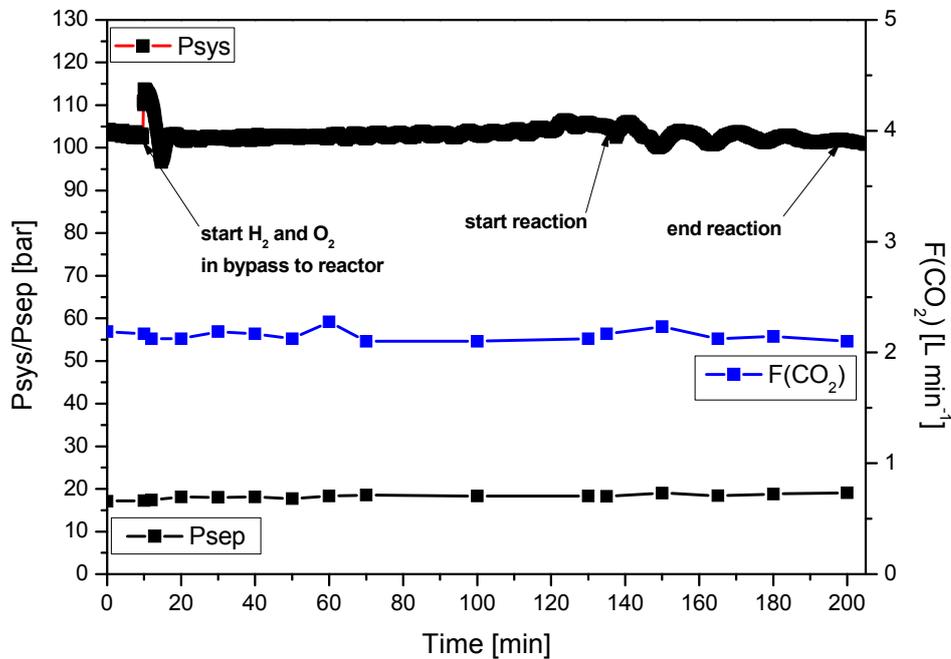


Abb. 3: Signal Verläufe bei einem typischen Laborexperiment mit der CO₂-Anlage (CO₂ + Ethanol) mit geöffnetem Separator

In der Anfangsphase des Projektes wurde im Ausgang ein GC-System für die Analyse des Abgasstroms implementiert. Das Ziel bestand darin, die Zusammensetzung des Abgasstroms zu ermitteln, um die Rekomprimierung des Lösungsmittels (CO₂) zu ermöglichen. Weiteres Ziel war es, die stoffliche Bilanzierung der Gasphase / bzw. des Systems über die verbrauchte Menge an H₂/O₂ durchführen zu können. Da die GC-Signale mit einem sehr großen Messfehler behaftet waren (> 10%) und sich Kohlendioxid als Hauptgaskomponente problematisch für die Quantifizierung erwiesen hat, erfolgte die Bilanzierung der Massenströme über die Produktanalyse (H₂O₂ und H₂O) und die zugeführte Menge der Reaktanden, bzw. meist H₂ als limitierende Komponente.

Die Rekomprimierung des Lösungsmittels CO₂ wurde im Rahmen des Projektes nicht realisiert. Da es für ternäre Gemische keine Daten bezüglich der kritischen Bedingungen und der Explosionsgrenzen in der zugänglichen Literatur gab und die experimentelle Ermittlung von Stoffdaten den Projektumfang überstiegen hätte. Zum anderen waren die Umsätze niedrig, was hohe Restanteile von H₂ und O₂ bedingte und daher die Gefahr bestand, bei der Komprimierung im Explosionsbereich zu arbeiten.

3.1.2 Herstellung der Testmikroreaktoren zur Katalysatorscreening

Parallel zum Aufbau der Apparatur wurde ein spezieller Testreakortyp für das Katalysator-Screening im kontinuierlichen Betrieb und unter superkritischen Bedingungen von CO₂ entwickelt und gefertigt (Abb. 4). Dieser ist bei 70 bar bis 130°C einsetzbar.

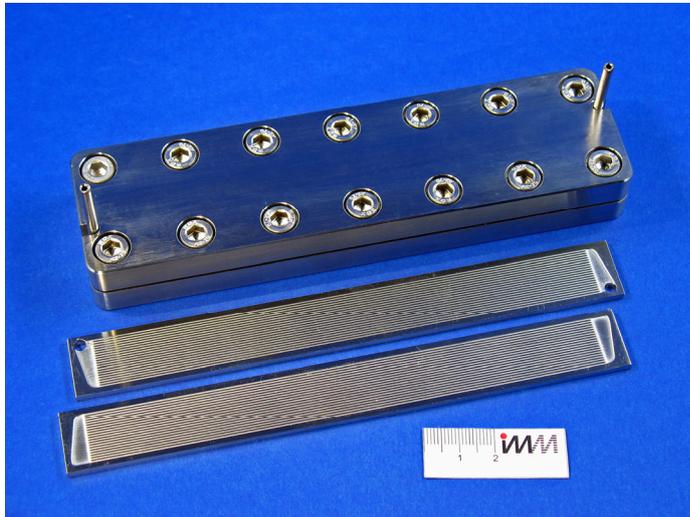


Abb. 4: Katalysatortestreaktor mit eingebauten, verschweißten Testplatten (oben) und unbeschichtetem Testplattenpaar (unten)

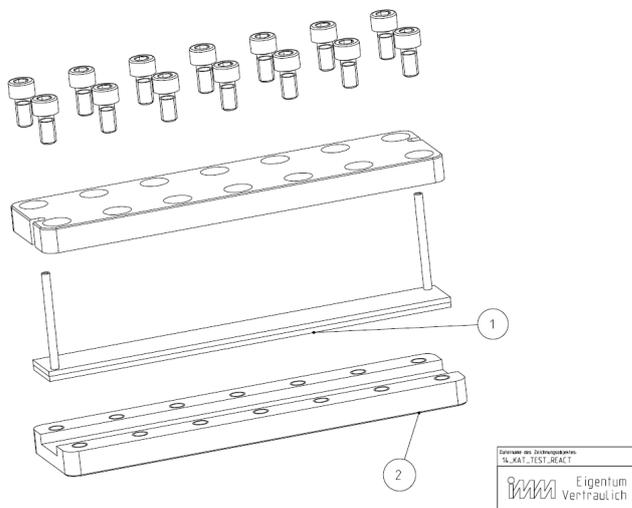


Abb. 5: Explosionsdarstellung Katalysatortestreaktor

Der Katalysatortestreaktor besteht aus einem zweiteiligen, verschraubten Gehäuse (Abb. 5, Pos. 2) und austauschbaren, mikrostrukturierten Platten, die verschweißst und mit Anschlusskapillaren versehen sind (Abb. 5, Pos. 1). Sowohl die obere als auch die untere Platte besitzen je 20 Kanäle, die 0.50 mm breit, 0.30 mm tief und 150 mm lang sind. Durch die „face to face“-Anordnung der Platten entstehen so Strömungskanäle mit 0.5 mm Breite und 0.6 mm Höhe. Für jede zu testende Katalysatorzusammensetzung wurde ein solches Plattenpaar im Washcoat-Verfahren mit dem entsprechenden Katalysatorsupport und dem katalytisch aktiven Metall beschichtet

(siehe Abschnitt 3.2.1) . Dabei liegt die erzielte Schichtdicke im Durchschnitt zwischen 50 μm und 60 μm . Beispielhaft ist ein im Washcoat-Verfahren mit Katalysator wandbeschichteter Mikrokanal im Schnitt in Abb. 6 dargestellt.

Anschließend wurden beide Seiten am Umfang miteinander laserverschweißt, die 1/8"-Anschlusskapillaren eingeschweißt und das System anschließend (ohne Gehäuse) einem Dichtheitstest bei 3 bar unterzogen. Beim Laserschweißen wird durch den geringen Wärmeeintrag eine thermische Überlastung des Katalysators vermieden.

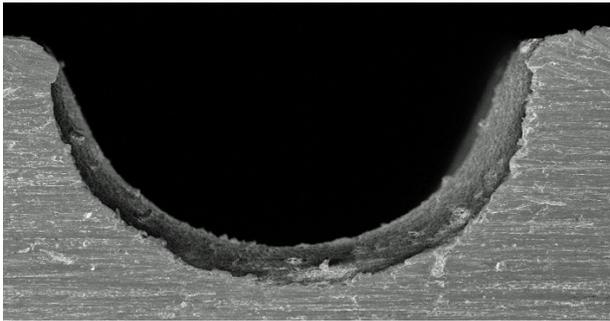
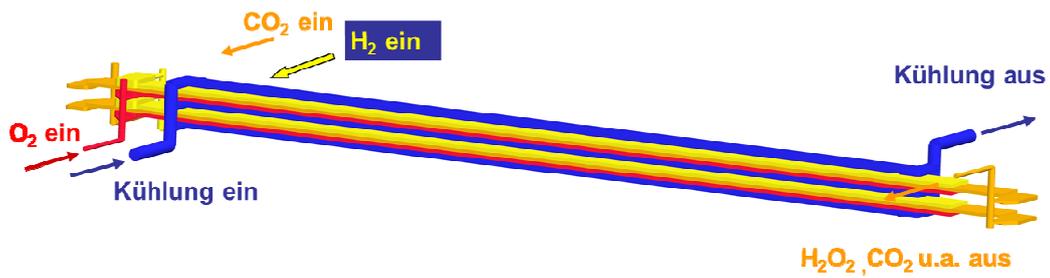


Abb. 6: Nasschemisch geätzter Mikrokanal mit Katalysator-Wandbeschichtung (Washcoat-Verfahren)

3.1.3 Entwicklung und Herstellung des Labor-Doppelmembran-Mikroreaktors

3.1.3.1 Entwicklung

Der Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor wurde ausgehend von den Vorgaben konzipiert, d.h. einerseits der Auslegung der Versuchsanlage für 50 bis 350 NI/h gasförmigen CO_2 entsprechend 100 bis 700 g/h. Andererseits sollte das Design des Laborreaktors ein problemloses zehnfaches Upscaling zum geplanten Pilotreaktor („Prototyp“) ermöglichen. Daher wurde von Beginn an auf ein modulares Reaktorkonzept gesetzt, wobei das Scale-up zum einen durch Erhöhung der Anzahl der parallelen Module in einem Reaktor („Equaling-up“), zum anderen durch parallelen Betrieb von 2 Reaktoren erzielt werden sollte („Numbering-up“). Ausgehend von den angegebenen CO_2 -Durchsätzen, wurden für die Auslegung des Laborreaktors 2 Module à 10 mL Reaktionsvolumen angenommen, gebildet aus je 20 oben und unten offenen Kanälen mit 0.5 mm Breite, 2 mm Höhe und ca. 55 cm Länge. Der Zutritt von Wasserstoff und Sauerstoff aus den ober- bzw. unterhalb der Reaktionskanäle angeordneten Gasräumen erfolgt über den größten Teil der Kanallänge jeweils durch eine keramische Membran. Jedes Modul wird oben und unten mit Hilfe einer mikrostrukturierten Platte auf die gewünschte Betriebstemperatur temperiert. Die Fluidführung bei dem aus 2 Modulen bestehenden Laborreaktor ist in Abb. 7 dargestellt.



CO₂-Kanäle mit Katalysator beschichtet

Abb. 7: Fluidführung im modular aufgebauten Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor

Der Aufbau des gesamten Labor-Doppelmembran-Mikroreaktors kann Abb. 8 entnommen werden, während der Aufbau eines einzelnen Moduls im Detail in Abb. 9 beschrieben ist. Während der Konstruktion durchgeführte Simulationsrechnungen bei 100 °C und 200 bar ergaben, dass bei diesen Bedingungen die Druckbeständigkeit des Reaktors gegeben ist.

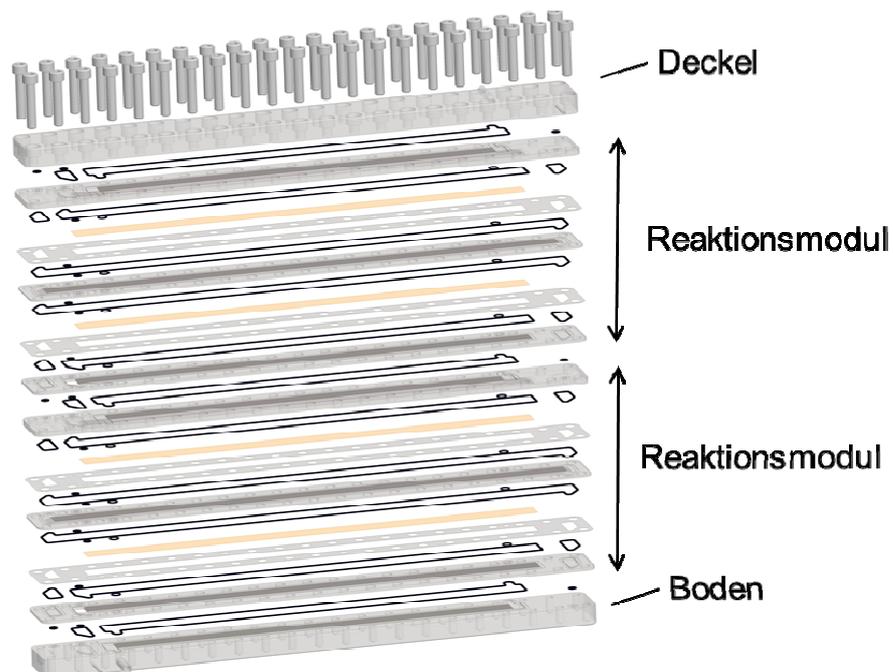


Abb. 8: Aufbau des Labor-Doppelmembran-Mikroreaktors

Die Gesamtabmessungen betragen ca. 600 x 64 x 63 mm, das Gewicht 16 kg. Als Werkstoff wurde Edelstahl (für die Platten 1.4435) eingesetzt und als Dichtungsmaterial wurde Viton (FKM) verwendet.

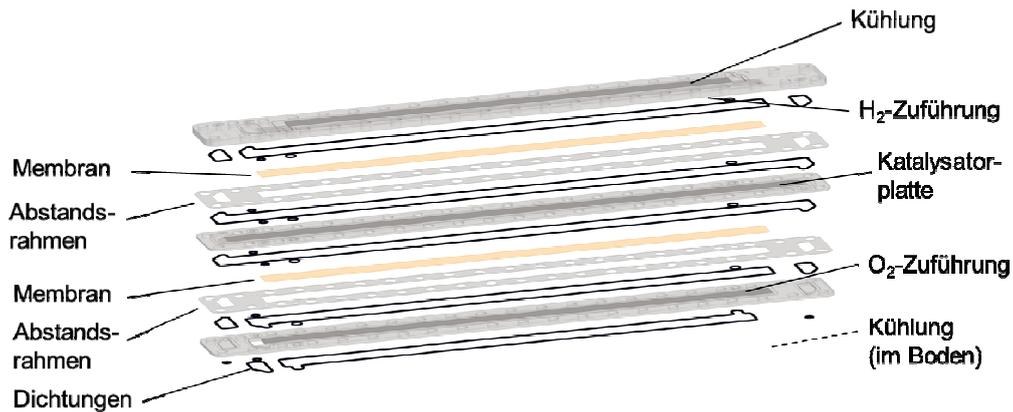


Abb. 9: Aufbau eines einzelnen Reaktionsmoduls

Zunächst wurde ein allgemeines Konzept erarbeitet und abgestimmt. Nach der gemeinsam getroffenen Entscheidung zu Gunsten der später auch eingesetzten metallkeramischen Membranen wurden die Konstruktionszeichnungen für diesen Membrantyp angepasst. Bei der Planung des Einsatzes des Labor-Membran-Mikroreaktors im Teststand für die Durchführung der Permeationsmessungen (siehe Abschnitt 3.1.5) erwies sich die Anbringung zusätzlicher Anschlüsse am hinteren Ende der Kammern für Wasser- und Sauerstoff als zweckmäßig, um den Anfahrprozess sowohl bei diesem Teststand als auch in der Laboranlage zu beschleunigen und Spülvorgänge zu ermöglichen.

3.1.3.2 Herstellung

Die Fertigung des Labor-Doppelmembran-Mikroreaktors erfolgte durch eine Kombination mehrerer Technologien, insbesondere klassischer mechanischer Bearbeitungsverfahren wie Fräsen und Bohren sowie Laserschneiden. Weiterhin wurde als für das IMM neuartige Strukturierungstechnologie das Sägen mit mehreren parallelen Präzisions-Kreissägeblättern erprobt und erfolgreich eingesetzt, insbesondere für die hier erforderlichen durchgehenden Mikrokanäle. Diese Technologie erlaubt eine kostengünstige und relativ wenig zeitaufwendige Fertigung auch langer paralleler Mikro- und Millikanäle, die auch durchgehend sein können. Allerdings müssen durchgehende Kanäle, d.h. nach zwei Seiten offene Kanäle, in regelmäßigen Abständen durch Stege verbunden bleiben, wodurch es zu einer moderaten, nicht sprunghaften Querschnittsverringering kommt. Nach erfolgreicher Technologieerprobung wurden die Konstruktionszeichnungen entsprechend überarbeitet und die Fertigung aufgenommen. Während bei den zuerst durchgeführten Permeationsmessungen (siehe Abschnitt 3.1.5) die Reaktionskanäle (Schlitze) unbeschichtet waren, wurden diese später mit dem am besten geeigneten Katalysator (5%Pd-TiO₂ aus saurem Präkursor) auf den Seitenwänden beschichtet. Wie Abb. 10 zeigt, sind zur besseren Haftung auch die Stege zwischen den Schlitzen, die im Bild dunkel erscheinen, mit Katalysator beschichtet.

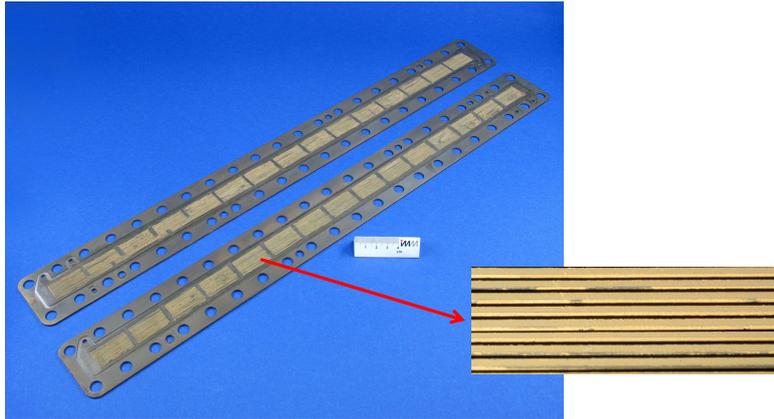


Abb. 10: Reaktionsraumplatten, Mikrokanäle mit Katalysator beschichtet

Nach erfolgter Montage des Labor-Membran-Mikroreaktors (siehe Abb. 12) aus den in Abb. 11 dargestellten zahlreichen Einzelteilen konnte die Dichtheits- und Druckprüfung erfolgreich bei 200 bar und 20°C durchgeführt und somit die Eignung für den Betrieb bei max. 140 bar und 60°C nachgewiesen werden.

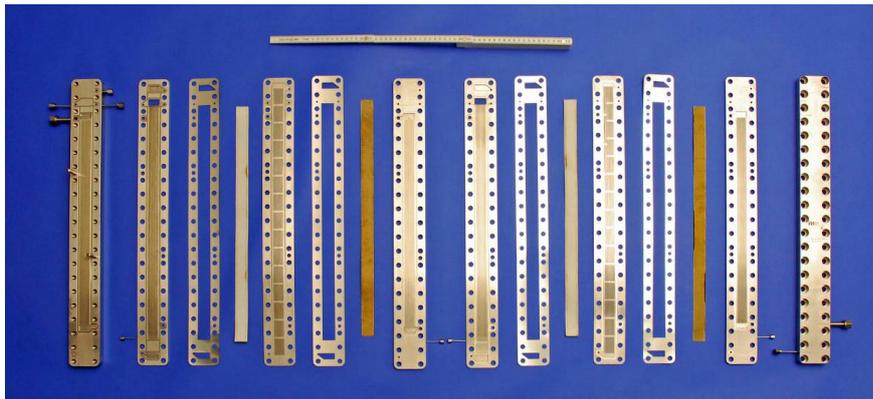


Abb. 11: Einzelteile des Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor

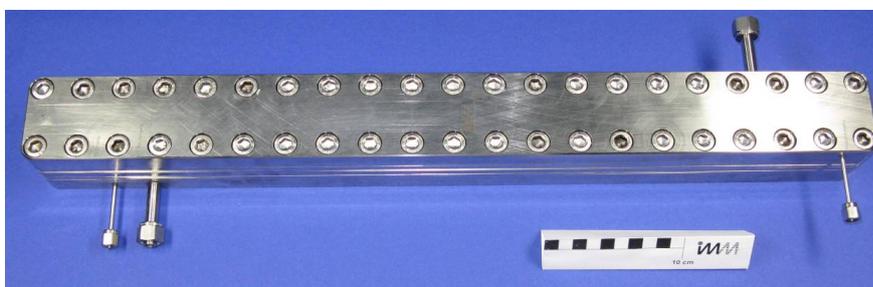


Abb. 12: Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor, montiert

3.1.4 Auswahl der Membranen und Permeationstests

Für die Möglichkeit H_2 und O_2 separat im Reaktionskanal zu dosieren wurden metallkeramische Membranen der Fa. Aspekt/RU ausgewählt. Die flachen Membran-Sheets mit den Abmessungen 300mm x 900mm waren für die Konzeption und Konstruktion des Mikromembranreaktors am besten geeignet. Abb. 13 zeigt die Struktur der Membran, die aus einem ca. 150 μm dicken Edelstahlnetz als Träger und ca. 30 μm keramischer Beschichtung bestehen.

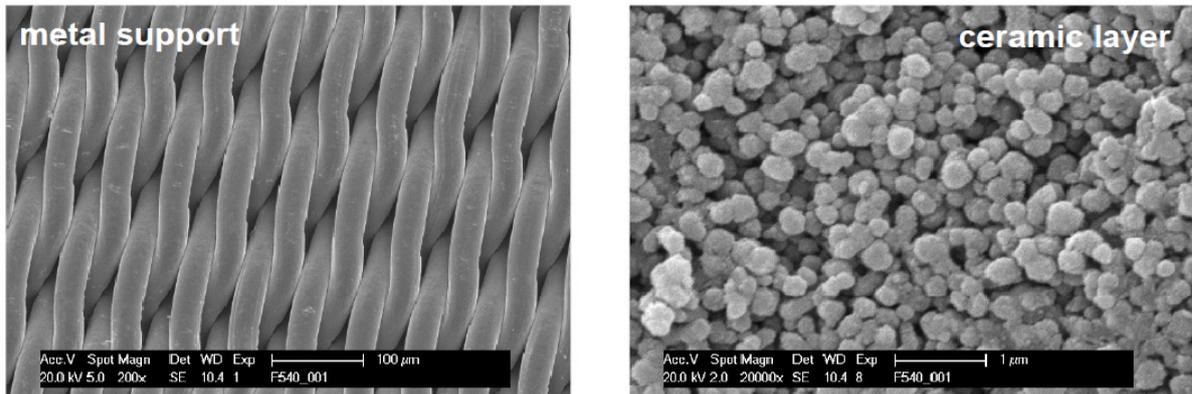


Abb. 13: REM-Bilder der planaren metallkeramische Membranen der Fa. Aspekt; links:Edelstahlnetz als Träger; rechts: keramische Beschichtung.

Die EDX-Analyse der keramischen Schicht zeigte eine Mischung aus TiO_2 (48 %), ZrO_2 (3.3 %), Al_2O_3 (2.3 %) und SiO_2 (1.4 %). Messungen mit einem Capillary Flow Porometer ergaben eine mittlere Porengröße von 30 nm. (Abb. 14).

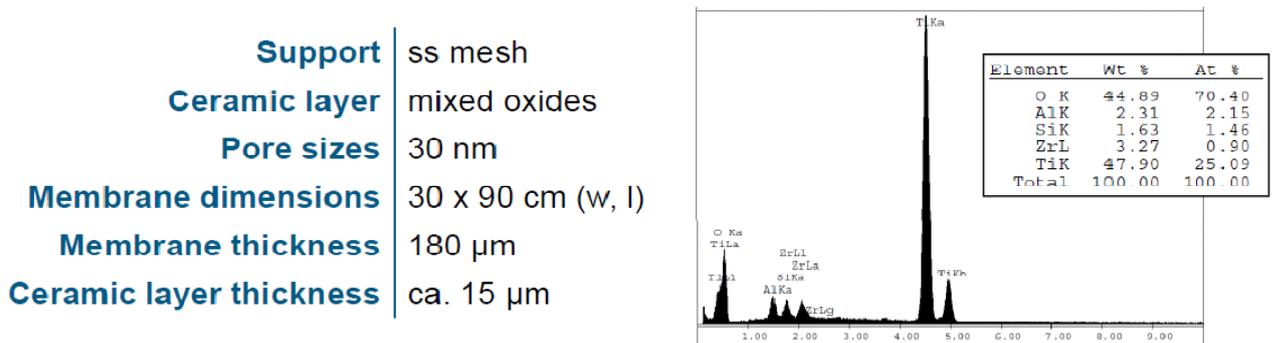


Abb. 14: Eigenschaften und EDX-Spektrum der metallkeramische Membranen

Die weiteren Untersuchungen der Membranen mit dem Porometer zeigten eine Abhängigkeit vom Benetzungsgrad der Poren. Für eine trockene Membran, konnten H_2 -Permeationsflüsse von bis $68 L h^{-1} cm^{-2} bar^{-1}$ gemessen werden. Für eine komplett benetzte Membran mit einer Testflüssigkeit mit niedriger Oberflächenspannung von $16.9 dyn cm^{-1}$, konnte ein N_2 -Fluss durch die Membran erst oberhalb von 18 bar Überdruck gemessen werden.

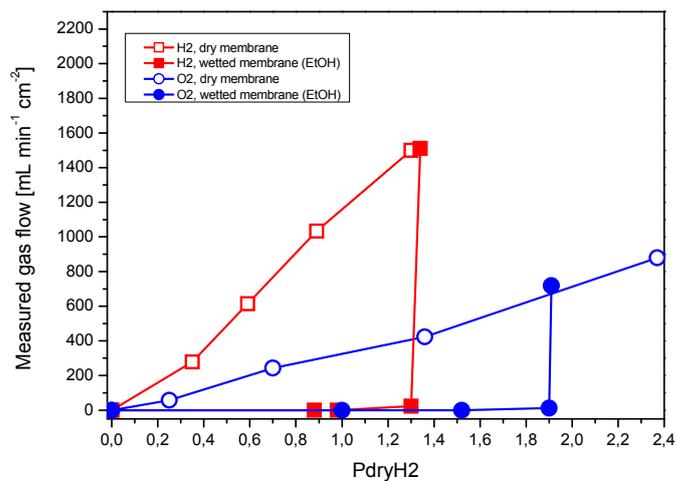
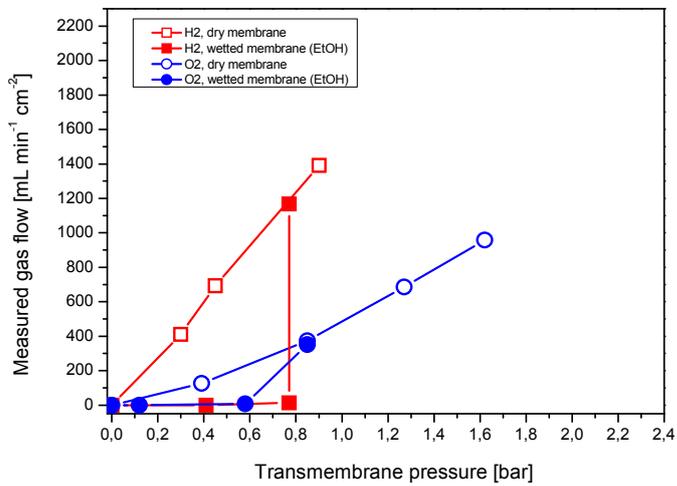
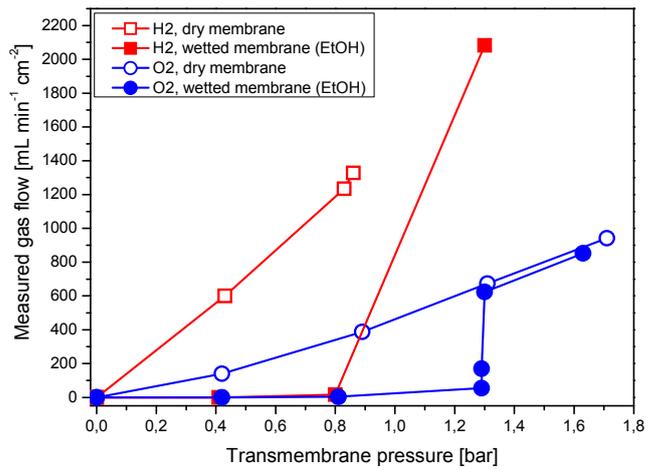


Abb. 15: Permeationsversuche mit den keramischen Membranen (20 mm Durchmesser).

Versuche mit ausgestanzten Membranstücken bestätigten dieses Verhalten. Dabei änderte sich die Durchlässigkeit der benetzten Membranen zum Teil sprunghaft oberhalb eines Schwellenwertes analog zum Auftreten eines Bubble Points (Abb. 15). Wahrscheinlich sind die Kapillarkräfte in den Membranporen sehr hoch, so dass Flüssigkeit erst ab einem Mindestdruck aus den Poren verdrängt wird. Dieses Verhalten ist für die Anwendung bei der Dosierung problematisch, und vor allem beim Aufbau der kontinuierlichen Reaktoren musste auf trockene Membranen geachtet werden. Weiterhin zeigte sich, dass die Membranen empfindlich auf mechanische Beanspruchungen reagieren, da es zu Beschädigungen beim Ausstanzen kam. Diese führte zu sehr viel höheren Permeabilitäten.

3.1.5 Aufbau und Betrieb einer Membran-Testanlage zur Durchführung von Permeationstests unter Reaktionsbedingungen

3.1.5.1 Entwurf und Aufbau der Membran-Testanlage

Auf Grund der erhaltenen Versuchsergebnisse zur Permeabilität sowohl der trockenen als auch der komplett benetzten Membran ergab sich die Notwendigkeit, die Permeabilität der Membran unter realen Reaktionsbedingungen und mit den realen Medien zu bestimmen, da sich die Membranen trocken und benetzt völlig verschieden verhalten und für einfachere Methoden keine ausreichende Übertragbarkeit der Ergebnisse gesehen wurde.

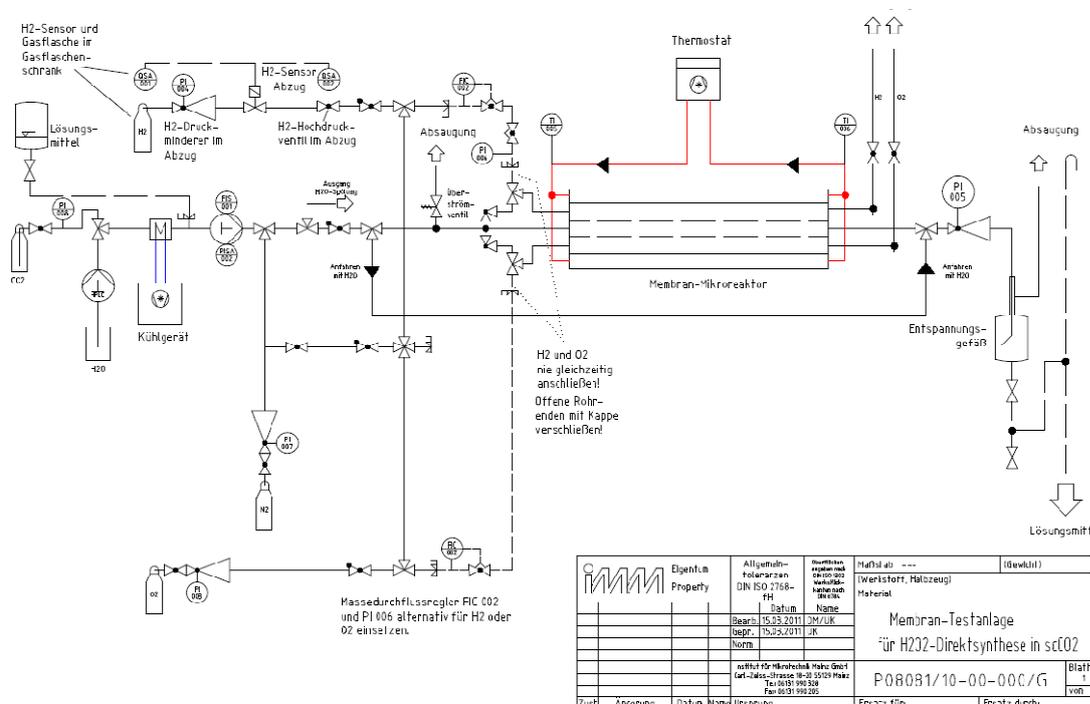


Abb. 16: Fließbild der Membran-Testanlage am IMM

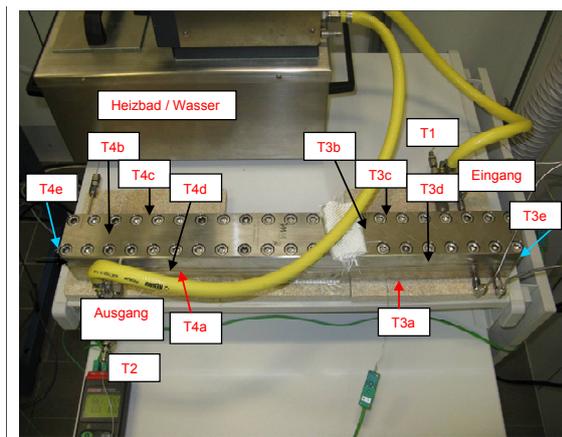
Dazu musste auch Wasserstoff unter hohem Druck eingesetzt werden. Der Aufbau einer entsprechenden Membran-Testanlage (Abb. 16) und die Durchführung der Permeationstests mit dem Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor wurde vom IMM

zusätzlich zu den bisherigen Aufgaben übernommen. Für den Teststand konnten vorhandenes Equipment und die entsprechenden Versorgungs- und Sicherheitseinrichtungen am IMM genutzt werden (begehbare Abzug mit Versorgungsleitung für Wasserstoff unter Hochdruck, Gasflaschenschrank für Wasserstoff, beides mit Gaswarnsensoren für H₂ ausgerüstet, HPLC-Pumpe für flüssiges CO₂ mit gekühlter Saugleitung und Pumpenkopf, Kolben-Vordruckregler) etc..

3.1.5.2 Betrieb der Membran-Testanlage

In Vorbereitung für den Betrieb in der Versuchsanlage wurde vor der Durchführung von Permeationstests zunächst die Temperaturverteilung des Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor bestimmt. Dazu wurden die Einrichtungen der Membran-Testanlage genutzt. Die Anordnung der Mess-Stellen ist Abb. 17 zu entnehmen.

Das Heizbad wurde auf 70 °C erwärmt



Die Thermoelemente wurden wie folgt verteilt:

- T1 = Einbau in den Eingang (bis in Reaktor).
- T2 = Einbau in den Ausgang (bis in Reaktor).
- T3a = Eingangsseitig unter den Reaktor geklemmt (zwischen Reaktor und Isolierplatte).
- T3b = In der Nähe vom Eingang auf den Reaktor geklebt
- T3c = In der Nähe vom Eingang, Eingangsseitig in die Mitte der Wand geklebt.
- T3d = In der Nähe vom Eingang, Ausgangsseitig in die Mitte der Wand geklebt.
- T3e = Stirnseitig in der Nähe des Eingangs geklebt.
- T4a = Ausgangsseitig unter den Reaktor geklemmt (zwischen Reaktor und Isolierplatte).
- T4a = Ausgangsseitig unter den Reaktor geklemmt (zwischen Reaktor und Isolierplatte).
- T4b = In der Nähe vom Ausgang auf den Reaktor geklebt
- T4c = In der Nähe vom Ausgang, Eingangsseitig in die Mitte der Wand geklebt.
- T4d = In der Nähe vom Ausgang, Ausgangsseitig in die Mitte der Wand geklebt.
- T4e = Stirnseitig in der Nähe des Ausgangs geklebt.
- T3f und T4f: hierfür wurden die Thermoelemente in das Heizbad gehängt.
- T3g und T4g: Umgebungstemperatur.

Abb. 17: Anordnung der Temperaturmessstellen am Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor

Es konnte eine gute zeitliche Konstanz der Messwerte beobachtet werden. Wie Abb. 18 zu entnehmen ist, wurde der gesamte Reaktor selbst ohne Isolierung durch die integrierten Temperierplatten auf ein Temperaturniveau gebracht, dass maximal 6 K unter der Eintrittstemperatur des Temperiermediums lag, abgesehen von den stirnseitigen Oberflächentemperaturen.

Eine besondere Herausforderung stellte das Anfahren dar, da in dieser Phase eine Entspannung des flüssigen bzw. superkritischen CO₂ innerhalb der Anlage verhindert

werden musste. Deshalb wurde der Reaktor zunächst mit Wasser angefahren, auf Betriebsdruck gebracht, dann das Wasser in allen Reaktorräumen (Reaktionsraum und Gasräume) durch CO₂ verdrängt und zuletzt der gewünschte Gasstrom eingestellt.

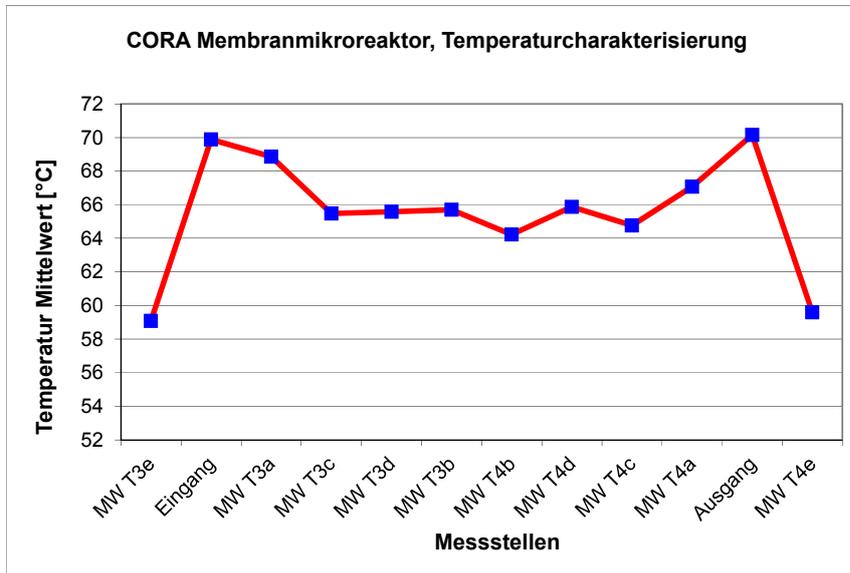


Abb. 18: Charakterisierung der thermischen Eigenschaften des Laborreaktors



Abb. 19: Membran-Testanlage im begehbaren Abzug am IMM

Die Versuchsreihe wurde mit Vortests ohne Reaktor zur Charakterisierung des Durchflussreglers mit N₂ begonnen. Der Durchflussregler zeigte eine schnelle und präzise Reaktion auf Änderungen des Sollwerts.

Versuche mit flüssigem CO₂ und Wasserstoff bei 120 bar und 27 °C ergaben ein ähnliches Verhalten. Bis zum maximalen Durchfluss von 1000 ml/min H₂ (im Normzustand) durchströmte der gesamte zugeführte Wasserstoff den Reaktor. Weitere Versuche erfolgten mit Ethanol, da dieses als Alternativlösemittel bzw. als Zusatz zum eingesetzten CO₂ für die Direktsynthese von H₂O₂ verwendet wird. Außerdem wurden eine stärkere Benetzung der Membran und ein höherer Druckverlust beim Durchgang durch die Membran vermutet. Wie aus Abb. 20 zu ersehen ist, war dies jedoch nicht der Fall. Auch mit dem viel größeren Stickstoffmolekül wurde das gleiche Verhalten beobachtet, d.h. es baute sich auch bei maximalem Durchsatz kein höherer Druck auf der Gasseite auf als auf der Reaktionsseite.

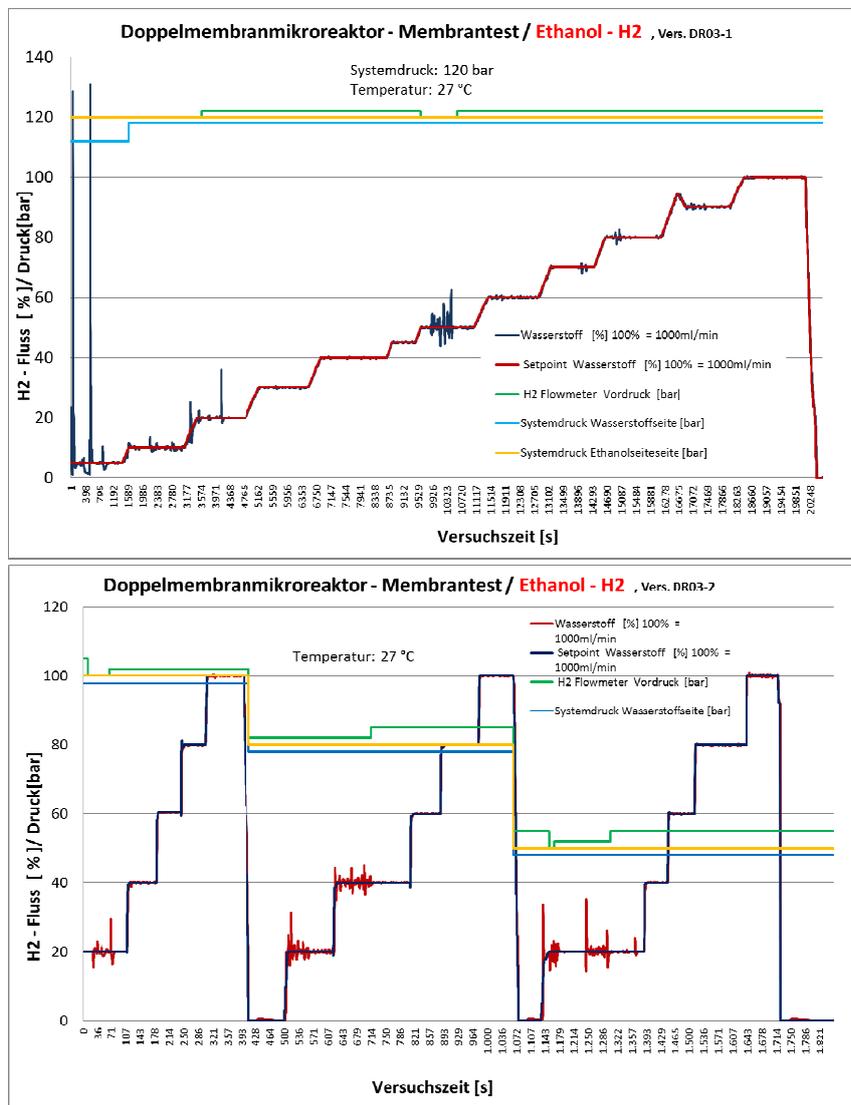


Abb. 20: Membran-Permeationstests mit dem Laborreaktor; Ethanol - Wasserstoff

Nach den ersten Permeationsversuchen wurde eine Undichtigkeit der Membran angenommen und die Abdichtung dahingehend modifiziert, dass die elastische Viton-Flachdichtung die Ränder der Membranunterseiten (Edelstahlgeflecht) überdeckt. Allerdings waren die Ergebnisse der erneuten Permeabilitätstests dieselben. Um

ausschließen zu können, dass eventuell eine immer noch mangelnde Abdichtung der Membran vorliegt, wurden zusätzliche Versuche mit einem nur 77 mm² großen Membranteststück durchgeführt, das in eine Swagelok-Verschraubung zum einen mit Viton-Dichtungen eingeklemmt und zum anderen mit einem Silikonkleber eingeklebt war.

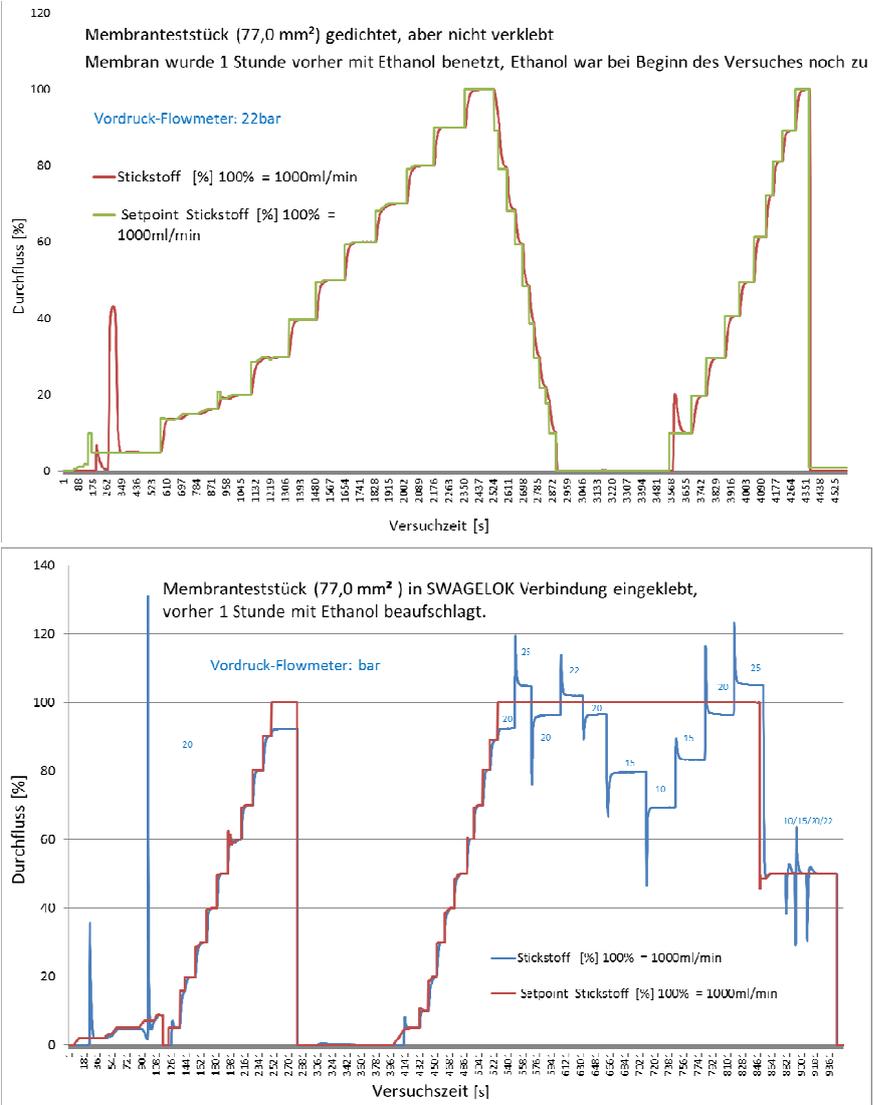


Abb. 21: Permeationstests mit Testmembran in Swagelok-Verbindung; Ethanol – Stickstoff

Damit hat die Testmembran nur 1/350 der Fläche im Vergleich zum Labor-Doppelmembran-Mikroreaktor (bezogen auf eine Gasseite). Die in Abb. 21 (untere Grafik) gezeigten Ergebnisse bedeuten nur, dass der Durchflussregler für einen maximalen Durchfluss von 1 NI/min einen Vordruck von mindestens 22 bar benötigt und nicht, dass etwa die eingeklebte Membran dichter als die nur elastisch abgedichtete wäre. Das konnte anhand von Versuchen ohne Membran nachgewiesen werden, bei denen dieselben Ergebnisse wie bei der eingeklebten Membran erzielt wurden. Aus den durchgeführten Permeationsmessungen und deren Validierung muss geschlossen werden, dass die Membran zu durchlässig ist, um einen Druckunterschied zur Reaktionsseite aufzubauen. Die Gasdurchlässigkeit der

Membranen im Membran-Mikroreaktor kann also nicht als Hinweis auf interne Undichtigkeiten genutzt werden.

Im Ergebnis der auf dem Projekttreffen im Dezember 2011 getroffenen Schlussfolgerung wurden daher vom IMM zwei alternative Modifikationen des Laborreaktors konstruiert und gefertigt:

- Eine Variante mit katalysatorbeschichtetem Nickelschaum anstelle der offenen Kanäle, was eine weitaus höhere Katalysatorbeladung erlaubt

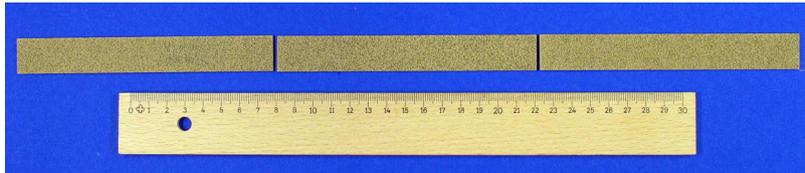


Abb. 22: Einlagestreifen für den Reaktionsraum aus offenporigem Nickelschaum, beschichtet mit Katalysator

- Eine Variante mit geschlossenen, mit Katalysator wandbeschichteten Kanälen ohne Membranen.

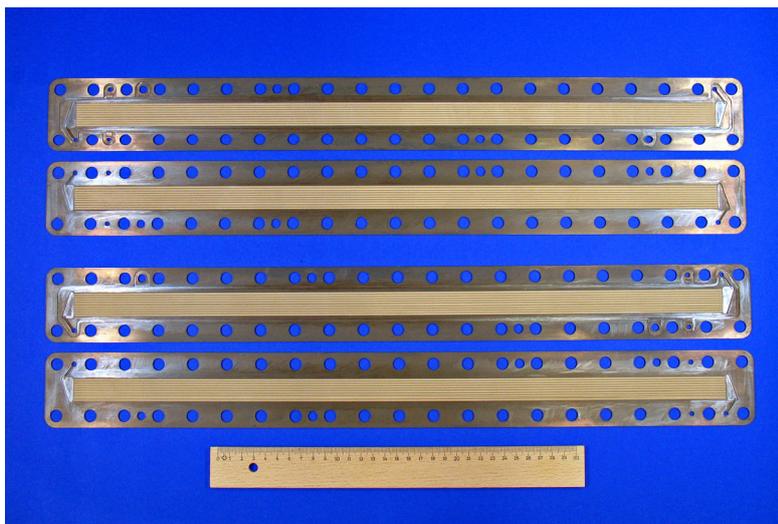


Abb. 23: Mikrostrukturierte Platten für den Laborreaktor, mit Katalysator wandbeschichtet

Für beide Varianten wurde die Zufuhr der Gase in gelöstem oder fein dispergiertem Zustand wie beim Betrieb mit den Katalysator-Testreaktor vorgesehen. Innerhalb der Projektlaufzeit konnten am DFI mit diesen Varianten leider keine Versuche mehr durchgeführt werden.

3.2 Katalysatorherstellung und Charakterisierung

3.2.1 Methode zur Katalysatorherstellung

Die geträgerten Pd-Katalysatoren wurden vom IMM nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren hergestellt:

Zuerst wird das Trägermaterial mit einer wässrigen Lösung eines Palladium-Precursors (10 Gew.%) imprägniert, um ein Katalysator-Pulver mit der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten. Nach etwa 3 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur und Kalzinierung bei 450 °C in einer Stickstoffatmosphäre über 6 Stunden kann das Pulver direkt für Batch-Experimente verwendet werden. Zur Herstellung einer Suspension zur Beschichtung der Kanäle einer Mikroreaktorplatte (20 Kanäle mit Abmessungen LxBxH = 150 x 0.5 x 0.6 mm) wie für die Katalysator-Screening-Tests im kontinuierlichen Betrieb verwendet, wurde das Katalysator-Pulver zusammen mit einem Stabilisator (Essigsäure) zu einer Mischung aus Wasser und Polyvinylalkohol-Binder gegeben (vorgemischt bei 65 °C über 3 Stunden). Nach dem Rühren (3 Stunden bei 65 °C, anschließend 2 bis 3 Tage bei Raumtemperatur) wird eine homogene Suspension erhalten. Die Kanäle werden mit der so hergestellten Suspension befüllt und überschüssige Suspension wird mittels einer Klinge entfernt. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und Kalzinierung (in Luft, 450 °C, 6 Stunden) erhält man eine Wandbeschichtung. Die Dicke einer Schicht liegt zwischen 20 und 30 µm und kann durch Auftragen weiterer Schichten variiert werden. Typischerweise wurden 2 Schichten mit einer Gesamtdicke von 50 bis 60 µm aufgetragen. Beispielhaft wird das Profil einer Wandbeschichtung in Abb. 6 gezeigt. Um die Zugabe von Promotoren für die H₂O₂-Direktsynthese (typischerweise Säure und Bromid) in das reaktive System zu vermeiden, wurde eine Modifikation des Beschichtungsverfahrens vorgenommen, indem ein saurer Pd-Präkursor (eine Lösung von Palladiumnitrat mit 10 Ma.-% in 10 Ma.-% Salpetersäure – Pd(NO₃)₂, Aldrich) verwendet wurde, sowie die zusätzliche Einführung eines Bromierungsschritts (Imprägnierung des Katalysatorpulvers mit Ammoniumbromid NH₄Br) vor Herstellung der Katalysator-Suspension. Weiterhin wurde ein Reduktionsschritt eingeführt, d.h. die Behandlung des Katalysators über 3 Stunden in einer H₂/N₂-Atmosphäre (10/90 Vol.-%) bei 300°C, um Palladium im reduzierten Zustand zu erhalten.

Tabelle 1: Überblick über die hergestellten Katalysatoren

Name	Pd Gehalt – Trägertyp	Präkursor	Kalzinie- rung in	Reduktion	Bromi- dierung	Katalysator [mg]	Pd [mg]
CORA 1	1%Pd-Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂	Luft			94	0.9
CORA 2	1%Pd-Al ₂ O ₃	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft			82	0.8
CORA 3	1%Pd-TiO ₂	Pd(NO ₃) ₂	Luft			78	0.8
CORA 4	1%Pd-TiO ₂	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft			80	0.8
CORA 5	1%Pd-Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂	N ₂			87	0.9
CORA 6	1%Pd-Al ₂ O ₃	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	N ₂			87	0.9
CORA 7	5%Pd-TiO ₂	Pd(NO ₃) ₂	Luft	Ja		160	8.0
CORA 8	5%Pd-TiO ₂	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft			154	7.7
CORA 9	5%Pd-TiO ₂	Pd(NO ₃) ₂	Luft		Ja	150	7.5
CORA 10	5%Pd-TiO ₂	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft		Ja	144	7.2
CORA 11	5%Pd-TiO ₂	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft			150	7.5
CORA 12	5%Pd-TiO ₂	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft	Ja		135	6.8
CORA 13	5%Pd-Al ₂ O ₃	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft			150	7.5
CORA 14	5%Pd-Al ₂ O ₃	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft	Ja		159	8.0
CORA 15	5%Pd-ZrO ₂	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft			143	7.2
CORA 16	5%Pd-ZrO ₂	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Luft	Ja		138	6.9

Insgesamt sechzehn Katalysatoren wurden in zwei unterschiedlichen Formen hergestellt und verwendet: als Pulver für die Charakterisierungsmethoden und Batch-Experimente und in der Form von Wandbeschichtung der Testmikroreaktoren für die Screening-Experimente (Bezeichnung CORA 1 – 16, ein Testreaktor pro Katalysator). Tabelle 1 fasst die Parameter bei der Herstellung zusammen.

Es wurden drei unterschiedliche Träger (TiO_2 ; Al_2O_3 ; ZrO_2) und zwei unterschiedliche Präkursor-Typen (saueres Palladiumdinitrat $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und basisches Tetraamminplatin-(II)-Nitrat $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, Aldrich) für die Herstellung der Katalysatoren ausgewählt. Für die Katalysatoren CORA 1 bis CORA 6 wurde ein Pd-Gehalt von 1 Gew-% gewählt. Für die weiteren Arbeiten wurden noch zwei Chargen (CORA 7 bis CORA 10 und CORA 11 bis CORA 16) mit einem Pd-Gehalt von 5 Gew-% und größerer Katalysatormenge vorbereitet. Für zwei der Katalysatoren (CORA 9 und CORA 10) wurde ein zusätzlicher Bromidierungsschritt bei der Herstellung durchgeführt, um die für die H_2O_2 -Direktsynthese bekannten Promotoren (Bromid-Ionen) zu binden. Um Pd zu reduzieren wurden die Katalysatoren CORA 7, CORA 12, CORA 14, CORA 16 mittels eines dem Reduktionsschritt modifiziert.

3.2.2 Katalysatorcharakterisierung

Die Katalysatoren wurden mittels folgender Methoden untersucht und charakterisiert:

- BET-Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Trägers;
- Röntgendiffraktometrie (XRD) zur Ermittlung der durchschnittlichen Größe der abgeschiedenen Palladiumpartikeln und des Pd-Oxidationszustandes;
- CO-Puls-Chemisorption zur Bestimmung der zur Verfügung stehende Palladiumoberfläche, der Dispersionsgrad und die mittlere Größe der Palladium-Partikeln;
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Bildgebung der Palladiumpartikel.

Tabelle 2 fasst die Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden sowie Einzelheiten zu den Katalysatoren zusammen. Aus der Tabelle ist zu erkennen: Für die Katalysatoren aus saurem Präkursor (CORA 7 und CORA 9), ist eine Tendenz zu kleineren Partikeln, höherer Dispersion und höherer aktiver Pd-Oberfläche zu beobachten, im Gegensatz zu den Katalysatoren CORA 8 und CORA 10, hergestellt mit dem basischen Präkursor (größere Partikel, kleinere Dispersion und aktive Metalloberfläche). Die dritte Katalysatorcharge (CORA 11-16) zeigt, dass die drei Träger Al_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 unterschiedliche BET-Oberfläche aufweisen. Umso höher die BET-Oberfläche ist (z. B. für CORA 13 und 14 mit Al_2O_3 als Träger), desto kleiner sind die Pd-Partikel, gleichzeitig ist die Dispersion und die verfügbare aktive Fläche pro g_{Pd} höher.

Für die Katalysatoren mit Reduktionsschritt ist der Übergang des Pd-Oxidationszustands von Pd(II)O in metallischen Pd(0) mit Röntgendiffraktometrie (XRD) anhand von Pulver-Katalysatorproben untersucht. Abb. 24 zeigt das Ergebnis für das CORA 7-Pulver.

Tabelle 2: Ergebnisse zur Charakterisierung diverser Katalysatoren

Katalysator	BET [m ² g ⁻¹]	d _{partikel} [nm]	Dispersion [%]	Pd-Oberfläche [m ² gPd ⁻¹]
CORA 7	70	11.1	10.2	45.0
CORA 8	70	14.9	7.7	33.9
CORA 9	70	9.2	12.4	54.8
CORA 10	70	21.8	5.4	23.7
CORA 11	70	17.9	6.6	29.1
CORA 12	70	14	8.1	35.6
CORA 13	184	8.8	12.9	56.8
CORA 14	184	11.6	9.7	43
CORA 15	3	139	1.3	5.5
CORA 16	3	146	0.8	3.4

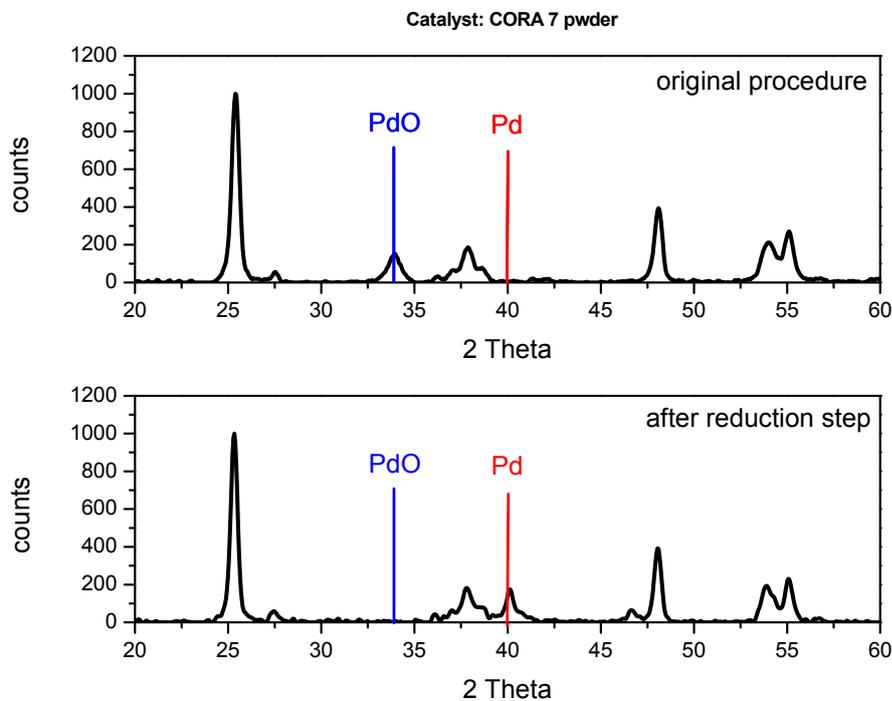


Abb. 24: XRD Spektren von CORA 7: Pulver in oxidiertem (oben: nach der Herstellung) und reduziertem (unten: nach Behandlung im H₂/N₂ Strom bei 320°C) Zustand.

Das Signal für PdO, das nach dem nicht modifizierten Herstellverfahren (Abb. 24 oben) zu beobachten ist, verschwindet und das für metallisches Pd(0) charakteristische Signal erscheint (Abb. 24 unten). Mittels Transmissionselektronenmikroskopie können die abgeschiedenen Palladiumpartikeln sichtbar gemacht werden (Abb. 25). Es wurden ausgewählte TEM-Bilder vom Katalysatorpulver (CORA 7) mit einem vorhandenen TEM-Gerät aufgenommen (DFI).

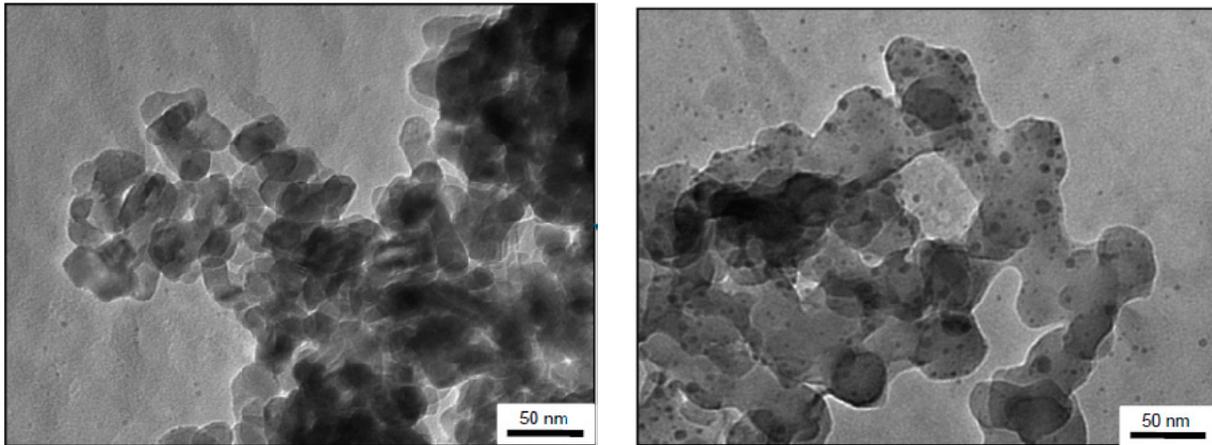


Abb. 25: TEM-Bilder von CORA 7 Pulver in oxidiertem (links) und reduziertem (rechts) Zustand.

Im Fall von nicht reduziertem Pulver mit PdO als aktiver Phase (nach der Herstellung bei IMM) sind keine Pd-Partikel im TEM zu beobachten (Abb. 25 links), weil Pd(II)O nicht vom Träger (TiO_2) unterscheidbar ist. Nach dem Reduktionsschritt sind dagegen sphärische Partikel aus metallischem Pd mit Größen um 10 nm sehr gut zu erkennen (Abb. 25 rechts).

3.3 Untersuchungen zur Aktivität der Katalysatoren

Die hergestellten Katalysatoren wurden für die H_2O_2 -Direktsynthese mit unterschiedlichen Verfahrensvarianten untersucht. Eingesetzt wurden sie entweder als Pulver für Batch-Experimente oder als Wand-Beschichtung für Experimente mit den Testmikroreaktoren zum Katalysatorscreening.

Die kritischen Parameter für CO_2 und auch H_2 und O_2 sind gut bekannt. Für die ternäre Mischung sind nur wenige Daten veröffentlicht. Die vorhandenen Daten für die binären Mischungen legen nahe, dass sich die kritischen Daten mit der Zusammensetzung stark ändern [7]. Auch die Zugabe von Ethanol wird die kritischen Parameter ändern. Um diese Unsicherheiten zu vermeiden, wird im Folgenden stets der Begriff komprimiertes CO_2 verwendet. Die Standardbedingungen wurden in Anlehnung an den kritischen Punkt und die technische Realisierbarkeit bei 0.6 bis 1.4 MPa sowie 27 °C (300 K) und 40 °C (313 K) festgelegt.

Als Cosolvent wurde zum Zwecke der erhöhten Löslichkeit der Reaktanden sowie der Produktanalyse Ethanol gewählt. Additive wurden immer beigemischt ($13\text{-}15 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaBr} + 0,037 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$).

Der Wassergehalt der Proben wurde mittels automatisierter Karl-Fischer-Titration bestimmt (Mettler Toledo DL 38). Die quantitative H_2O_2 -Bestimmung erfolgte durch Titration mit standardisierter Ce(IV)Sulfat-Lösung (0.1 N) und Ferroin als Indikator.

Um die Katalysatorleistung bei den unterschiedlichen Bedingungen vergleichen zu können, wurden folgende drei Parameter berechnet: Produktivität P in $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (P); Selektivität zur H_2O_2 (S) und H_2 -Umsatz (X):

$$P = \frac{m_{H_2O_2}}{t_{reaction} * m_{Pd}}$$

$$S = \frac{n_{H_2O_2}}{n_{H_2O_2} + n_{H_2O}}$$

$$X = \frac{n_{H_2O_2} + n_{H_2O}}{n_{0,H_2}}$$

3.3.1 Ergebnisse der Batch Experimente

Um eine Vergleichsbasis für die Katalysatoraktivitäten ohne und mit CO₂ als Lösungsmittel zu erhalten und das Herstellverfahren beurteilen zu können, wurden zuerst Batch-Experimente mit dem Katalysatorpulver durchgeführt. Die Messungen wurden in einem separaten Druckreaktor durchgeführt, der ein Gesamtvolumen von 0.6 L hat und mit einem elektrischen Heizmantel und magnetischen Rührer ausgestattet ist. Dafür wurden 0.3 L Lösungsmittel mit den Additiven und mit dem Katalysatorpulver (ca. 0.5 g) vorgelegt.

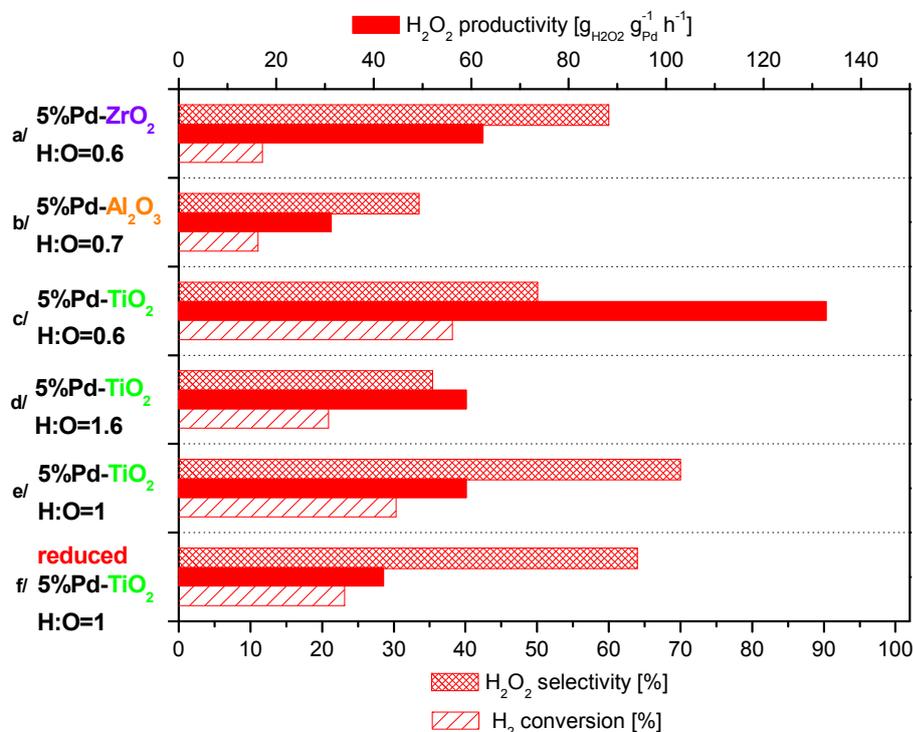


Abb. 26 Katalysatorleistung während der “klassischen” Batch-Experimente bei Raumtemperatur, mit Ethanol als Lösungsmittel und N₂ als Verdünnung für die Gasphase. Untersucht wurde der Einfluss von: Trägermaterial (a, b, c), das Verhältnis H/O (c, d, e) und Pd-Oxidationszustand (e, f). Für weitere experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 4 (Anhang).

Dann wurde der Reaktor mit N₂ gespült und N₂ aufgepresst. Danach wurde O₂ und H₂ zudosiert. Die Reaktion wurde durch Rühren gestartet. Die Reaktionszeit betrug zwischen 15 und 40 min. Danach wurde der Druck abgelassen und der Gehalt von H₂O₂ und H₂O im Lösungsmittel bestimmt. Tabelle 4 im Anhang fasst genaue Reaktionsbedingungen zusammen.

Abb. 26 zeigt die Ergebnisse der Batch-Experimente mit Pulverkatalysatoren. Es wurden drei wichtige Screening-Parameter für die Katalysatorleistung verifiziert: Trägermaterial; Verhältnis Wasserstoff/Sauerstoff und Pd-Oxidationszustand.

Für Experimente bei sehr ähnlichen Bedingungen mit Katalysatoren auf ZrO₂-, Al₂O₃- und TiO₂-Basis ist kein expliziter Effekt des Trägermaterials zu erkennen (Abb. 26, Experimente a, b, c). Die beste Leistung zeigte der 5%Pd-TiO₂ Katalysator mit bis zu 132 g_{H₂O₂} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹. Die beste Selektivität dagegen erzielte ein ZrO₂-basiertes System (ca. 60 %). Generell zeigten alle selbst hergestellte Katalysatoren sehr gute Ergebnisse für die Reaktion unter klassische Bedingungen. Für die weiteren Untersuchungen wurde wegen seiner hervorragenden Produktivität und akzeptabler Selektivität der Katalysator auf TiO₂-Basis bevorzugt.

Ein anderer wichtiger Parameter für die Reaktion ist das Verhältnis Wasserstoff zu Sauerstoff im System. Für den gleichen Katalysatortyp (5%Pd-TiO₂) und sehr ähnlichen Bedingungen wurde dieses Verhältnis variiert (Abb. 26, Experimente c, d, e). Die optimalen Bedingungen für die Produktivität sind bei einem O₂-Überschuss im System (Abb. 26, Experiment c) beobachtet. Die höchste Selektivität wurde aber bei einem Verhältnis H/O von 1 erzielt. Diese Einstellung (H₂/O₂ = 1) wurde für die weitere Experimente bevorzugt. In unserem Fall bekommen wir eine akzeptable Produktivität von 60 g_{H₂O₂} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹ mit sehr guten Selektivität von 70% (Abb. 26 e).

Der dritte Parameter für die Reaktion ist der Oxidationszustand des aktiven Metalls. Es gibt unterschiedliche Erkenntnisse in der Literatur zur aktivsten Pd-Form (Oxidationszustand) [8][9]. Unsere Batch-Experimente zeigten ein besseres Ergebnis mit dem nicht reduzierten Katalysator (Abb. 26, Experimente e, f). In Übereinstimmung mit der Literatur sind beide Pd-Formen aktiv für die H₂O₂-Direktsynthese.

Tabelle 3 Literaturvergleich* für die Aktivität der selbst hergestellten Katalysatoren für die H₂O₂ – Direktsynthese von Batch-Experimente.

Catalyst type	Productivity [gH ₂ O ₂ gPd ⁻¹ h ⁻¹]	Selectivity [%]	Conditions/Comments	Source
5%Pd-TiO ₂	132	50	EtOH, P _{sys} = 9 MPa, H:O=0.6	this work
5%Pd-TiO ₂	60	70	EtOH, P _{sys} = 8.9 MPa, H:O=1	this work
5%Pd-ZrO ₂	60	70	EtOH, P _{sys} = 9 MPa, H:O=0.6	this work
5%Pd-Al ₂ O ₃	31	34	EtOH, P _{sys} = 9 MPa, H:O=0.7	this work
5%Pd-TiO ₂	21	-	MeOH/water, T _{sys} = 2°C	[10]
5%Pd-TiO ₂	2	-	Water, P _{sys} = 34 MPa, H:O=0.03	[6]
2%Au-TiO ₂	10	-	Water, P _{sys} = 15 MPa, H:O=0.3	[11]
1.3%Pd-ZrO ₂	31	ca. 60	MeOH, P _{sys} = 0.1 MPa; H:O=0.04	[12]
1%Pd-Al ₂ O ₃	9	80	EtOH/water, P _{sys} = 0.1 MPa, H:O=0.07;	[13]
1%Pd-SiO ₂	19	89	EtOH/water, P _{sys} = 0.1 MPa, H:O=0.07, colloidal Pd core/silica shell catalyst	[13]
5%Pd-C	52	69	MeOH, P _{sys} = 9 MPa, H:O=0.08	[14]

* Literaturwerte wurden z.T. berechnet

Ein Vergleich mit ausgewählten Literaturdaten ist in der Tabelle 3 gegeben. Die Aktivitäten der Katalysatoren im Rahmen dieses Projektes sind mit den besten Literaturwerten vergleichbar. Auch mit eigenen Messungen aus einem schon abgeschlossenen Vorhaben zur H₂O₂-Direktsynthese [15][16] lassen sich gut einordnen, wobei die hier eingesetzten Katalysatoren teilweise eine höhere Produktivität aufweisen. Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden sogar Selektivitäten von 70 % erreicht, was auch für eine technische Anwendung interessant wäre. Fazit: Es konnten für den Batch-Betrieb mit N₂ aktive und selektive Katalysatoren für die H₂O₂-Direktsynthese hergestellt werden.

Die Batch-Experimente mit CO₂ wurden in dem gleichen Reaktor und mit der gleichen Vorgehensweise wie vorher beschrieben, für 27°C und 40°C durchgeführt. Dabei wurde der Druck im System mit CO₂ statt N₂ eingestellt. Für die nahkritischen Bedingungen wurde zuerst das Lösungsmittel auf 40°C vorgeheizt. Nach dem Ablauf der Reaktion erfolgte die langsame Entspannung mit entsprechender Gegenheizung, um dem starken Abkühlungseffekt des CO₂ entgegenzuwirken. Danach wurden flüssige Proben entnommen und analysiert.

Die Durchführung der Experimente mit CO₂ zeigten einen negativen Einfluss auf die Reaktion. Alle Experimente wurden mit dem besten Katalysator 5%Pd-TiO₂ durchgeführt. Es wurde ein Einbruch der Aktivität auf weniger als 1 g_{H₂O₂} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹ beobachtet. Ein nicht aktiver Katalysator kann definitiv ausgeschlossen werden. Referenz-Experimente bei 40 °C und N₂ mit dem gleichen Katalysatortyp zeigten niedrigere, aber akzeptable Produktivitäten von ca. 34 g_{H₂O₂} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹ mit 49 % Selektivität. Wahrscheinlich ist, dass die CO₂-Phase sich negativ auf die Aktivität auswirkt. Eine Deaktivierung des Katalysators ist ebenfalls möglich und für Au-TiO₂ Katalysatoren beschrieben [17].

3.3.2 Ergebnisse der kontinuierlichen Reaktionsführung

Hauptziel des Vorhabens war die Realisierung des Verfahrens in kontinuierlichen Betrieb mit CO₂ als Lösungsmittel. Dafür wurden die meisten Experimente mit dem oben beschriebenen Testreaktor-System durchgeführt. Für jede Messung wurde ein Testmikroreaktor pro Katalysatortyp hergestellt. Ethanol wurde als Cosolvent im System zugeführt. Die Messungen wurden für zwei Parameter-Sets bei 27 °C und 40°C durchgeführt. Es wurde die folgende experimentelle Vorgehensweise verfolgt: am Anfang jeder Messung wurde zuerst der CO₂-Fluss am Rotameter eingestellt. Die Reaktionstemperatur (27 °C oder 40 °C) wurde am Wasserbadthermostat eingestellt. Nachdem der gewünschte Druck, Temperatur und CO₂-Fluss für mindestens 60 min stabil waren, wurde der EtOH-Fluss mit der HPLC-Pumpe gestartet (2 bis 5 mL min⁻¹) und gleichzeitig der Separator geöffnet, um die Flüssigphase am Ausgang zu sammeln. Nach zusätzlichen mindestens 30 min Equilibrierung des Systems wurde die Reaktion durch Zugabe der Reaktivgase gestartet. Die Flüssigphase wurde vom Separator in einem Auffangbehälter gesammelt und die Produkte analysiert. Eine

Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen für die erhaltenen, unten dargestellten Ergebnisse sind in der Tabelle 5 im Anhang zu finden.

Abb. 27 zeigt den Verlauf der Konzentrationen von H_2O_2 und H_2O sowie die Kenngrößen Produktivität, Selektivität und H_2 -Umsatz während einer typischen kontinuierlichen Messung mit dem Katalysator CORA 7 (Tabelle 1) bei 27°C .

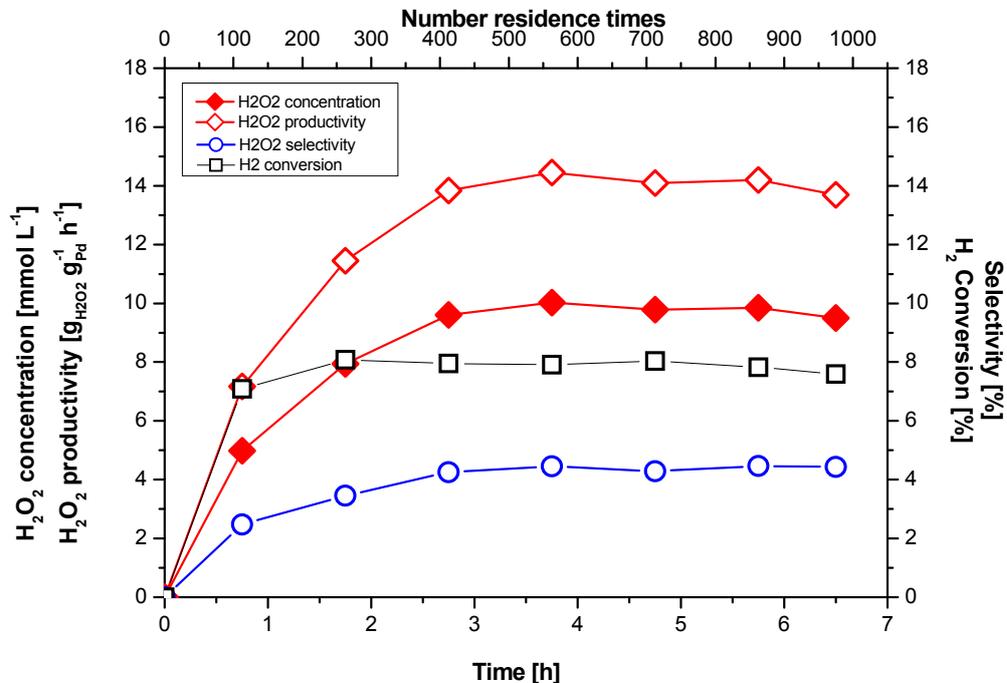


Abb. 27: Typischer Verlauf der kontinuierlichen Reaktion in CO_2/EtOH für einen 5%Pd-TiO₂ Katalysator. Reaktionsbedingungen: $T_{\text{sys}} = 27^\circ\text{C}$; $P_{\text{sys}} = 13.5\text{ MPa}$; $F(\text{H}_2) = 1.3 \cdot 10^{-2}\text{ mol min}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2 = 17/34/49\text{ mol \%}$; $F_{\text{CO}_2} = 40\text{ Ln min}^{-1}$; $F_{\text{EtOH}} = 4.8\text{ mL min}^{-1}$; $m_{\text{Pd}} = 6.7\text{ mg}$.

Die Reaktion wurde über sieben Stunden verfolgt und zeigte eine stabile Katalysatorleistung über fast 1000 Verweilzeiten im System mit H_2O_2 -Produktivität von $14\text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}\text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ nach einer Einstellungsphase am Anfang an. Die erreichten absoluten H_2O_2 -Konzentrationen entsprach der vergleichsweise niedrigen Pd-Gehalte in den Reaktoren. Bei dieser Reaktionstemperatur sind auch H_2 -Umsatz und H_2O_2 -Selektivität kleiner als 10%. Weiterhin ist das Anfahrverhalten komplex und eine Änderung der katalytischen Aktivität des Katalysators über die ersten 3h bzw. 400 Verweilzeiten wurde beobachtet. Das lässt auf eine Veränderung der aktiven Katalysatorspezies vermuten. Diese ließ sich bisher nicht mit Strukturänderungen oder ähnlichem korrelieren. Dieses Verhalten zusammen mit dem Befund des Aktivitätsverlusts bei der CO_2 -Zugabe im Batch stellt die Strategie zur Findung geeigneter Katalysatoren in Frage. Dies zeigt sich auch bei der Analyse der Trends (siehe unten). Für die weiteren Screening-Experimente im kontinuierlichen Modus mit CO_2 wurden die gleichen Parameter wie für die Batch-Experimente untersucht.

Die Variation des Trägers (Abb. 28, Experimente a, b, c) erbrachte wiederum der TiO₂-basierte Katalysator mit bis zu 15 g_{H₂O₂} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹. Alle Katalysatoren zeigten im Vergleich zu Batch ohne Kohlendioxid geringeren Umsätze und Selektivitäten.

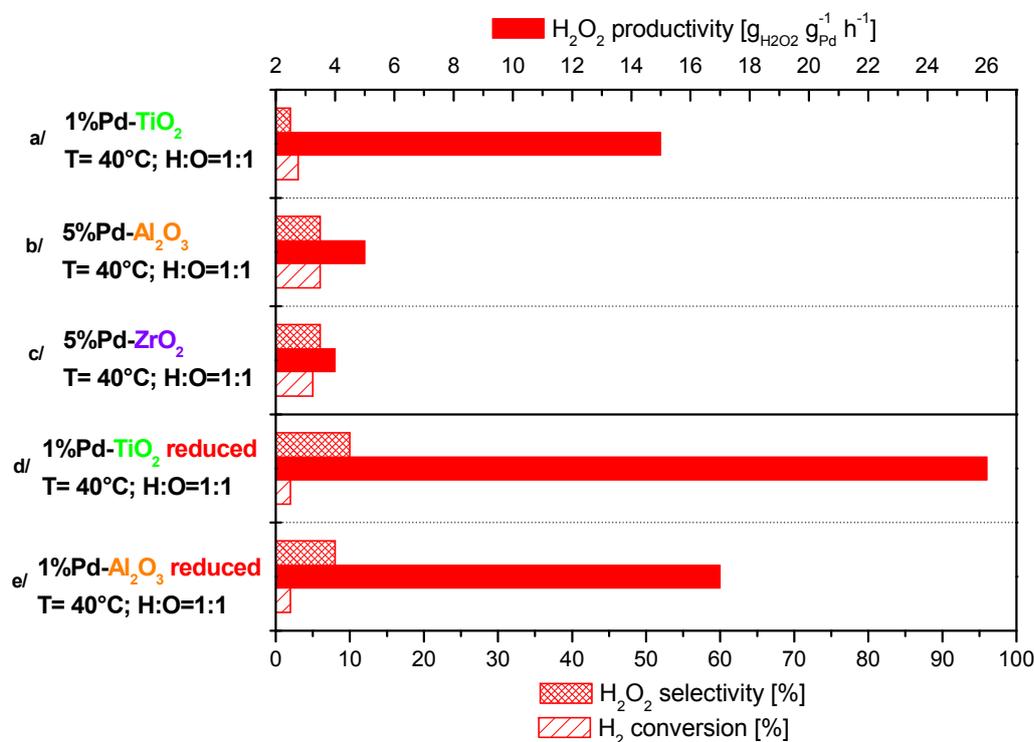


Abb. 28: Ergebnisse der Experimente in CO₂ für unterschiedliche Katalysatoren. Variiert wurden: Typ des Katalysatorträgers (a, b, c) und Oxidationszustand von Pd (d, e). Die experimentellen Bedingungen sind in der Tabelle 5 (Anhang) zusammengefasst.

Die Reduktion des Katalysators ergab höhere Produktivität (26 g_{H₂O₂} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹) und auch Selektivität (Abb. 28, Experimente d,e). Dies steht im Widerspruch zu den Batch-Ergebnissen, bei denen kein Einfluss des Pd-Oxidationszustandes beobachtet wurde. Trotz der Verbesserung ist die Selektivität niedrig im Vergleich zu anderen Batchergebnissen mit CO₂ als Lösungsmittel [18][19][20]. Die Werte sind vergleichbar mit anderen Ergebnissen im kontinuierlichen Mikroreaktorbetrieb [21].

Die Pd-Vorstufe (sauer oder basisch) und die Zugabe von Bromid zeigte ebenfalls andere Wirkung als im Batch (Abb. 29). Überraschenderweise zeigte die Brominierung eine Herabsetzung der Katalysatoraktivität. Daher wurde diese Modifikation für die kontinuierlichen Experimente nicht mehr verfolgt.

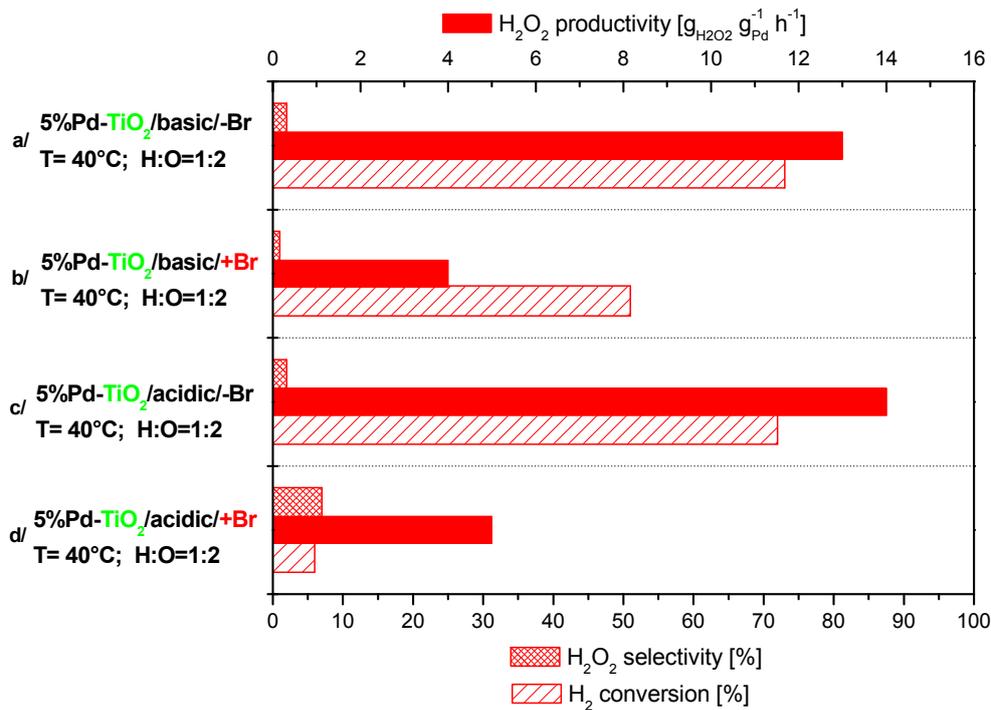


Abb. 29: Ergebnisse der kontinuierlichen Experimente in CO₂ mit einem Pd-TiO₂-Katalysator und Variation von: Pd-Vorstufe basisch (a, b) oder sauer (c, d) und mit (b, d) bzw. ohne (a, c) Brominierungsschritt bei der Herstellung. Die genauen experimentellen Bedingungen sind in der Tabelle 6 (Anhang) zusammengefasst.

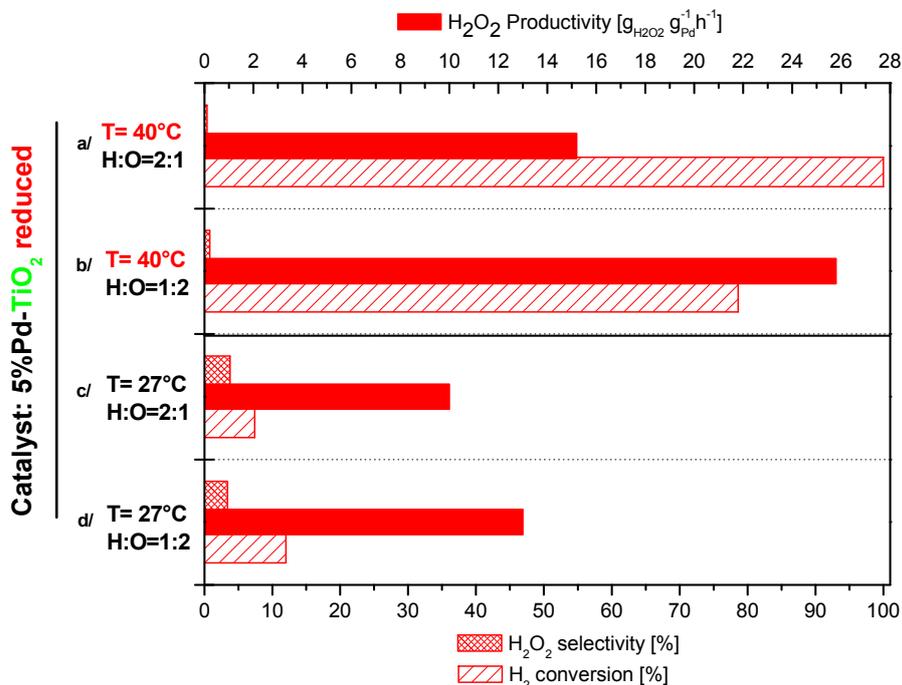


Abb. 30: Ergebnisse der kontinuierlichen Experimente in CO₂ mit einem 5%Pd-TiO₂-Katalysator und Variation von: Temperatur von 40 °C (a, b) auf 27 °C (c, d) für einen Überschuss an Wasserstoff (a, c) oder Überschuss an Sauerstoff (b, d) im System. Die genauen experimentellen Bedingungen sind in der Tabelle 7 (Anhang) zusammengefasst.

Der Effekt der Temperatur auf die Reaktion unter Variation des H_2/O_2 -Verhältnisses ist im Abb. 30 für den 5%Pd-TiO₂ Katalysator (CORA 12) dargestellt. Eindeutig ist die höhere Temperatur (nah an den überkritischen Bedingungen des reinen CO₂) vorteilhaft für die Produktivität und H₂-Umsatz, was auch in der Literatur bestätigt wurde [20]. Generell ist auch ein Überschuss am Sauerstoff wichtig für eine bessere Katalysatorleistung. (Abb. 30, Experimente b, d)

Weiterhin wurde nach einigen Experimenten mit dem Testreaktor CORA 7 eine Abnahme der Aktivität mit der Zeit und gleichzeitig ein Austritt kleiner Partikel am Reaktorausgang beobachtet. Deshalb wurde der verschweißte Testreaktor geöffnet. Die visuelle Inspektion ergab eine leichte Abtragung der Beschichtung im Eingangsbereich (Abb. 31). Es befand sich aber immer noch mehr als 90% und damit genügend Katalysator im Reaktor, was andeutet, dass der totale Aktivitätsrückgang andere Gründe haben muss und nur zum Teil mit schlechter Haftung erklärt werden kann. In allen anderen Reaktoren wurde kein Austrag beobachtet. Eventuell wurde bei der Herstellung die Oberfläche vor der Beschichtung ein Reinigungsschritt nicht oder unvollständig ausgeführt. Die genaue Ursache ist jedoch unklar.

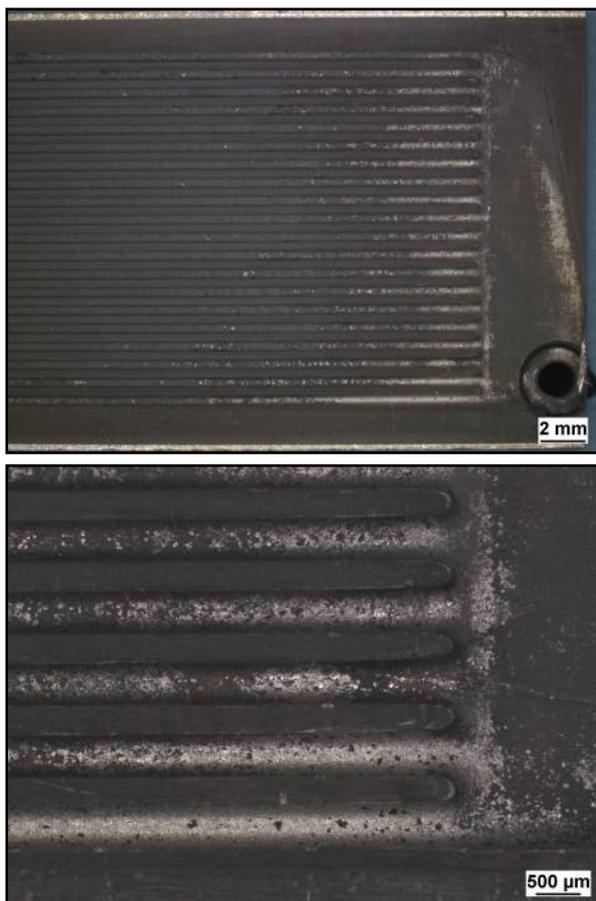


Abb. 31: Lichtmikroskopbilder vom geöffneten Testreaktor CORA 7 nach einigen Experimenten im CO₂-System bei unterschiedlicher Vergrößerung.

3.4 Ökologische Bewertung des Verfahrens

3.4.1 Theoretische Grundlagen, Bilanzrahmen

Im Rahmen dieses Projektes soll mit Hilfe einer ökologischen Bewertung der aktuelle Forschungs- und Entwicklungsstand hinsichtlich der angestrebten Wasserstoffperoxid-Direktsynthese im Membran-Mikroreaktor bewertet, Verfahrensalternativen verglichen und Schwachstellen, Optimierungspotentiale sowie Chancen für weitere Forschungstätigkeiten aufgezeigt werden.

Umweltauswirkungen können nach DIN EN ISO 14040 und DIN EN ISO 14044 mit Hilfe von Ökobilanzen ganzheitlich, von der „Wiege bis zur Bahre“, erfasst werden [22][23]. Im Rahmen einer Produkt- und Prozessentwicklung, in der vor allem in frühen Stadien Datenlücken und Unsicherheiten auftreten, so beispielsweise nachfolgende Lebenswegabschnitte (*downstream*-Prozesse) noch nicht definierbar sind (z.B. Aufbereitungsprozesse, Anwendungen, Entsorgung), ist eine vereinfachte ökologische Bewertung in Anlehnung an die Methodik der Ökobilanzierung sinnvoll. Diese als Screening zu verstehende, vereinfachte Bilanzierung, insbesondere in Hinblick auf zu treffende Annahmen oder Vernachlässigung von einzelnen Prozessschritten, ermöglicht in einem iterativen Vorgehen durch fortwährende Optimierung eines oder mehrerer sich als bedenklich herausgestellter Prozessschritte zeitnah Einfluss auf das Resultat der ökologischen Bewertung zu nehmen und die ökologische Nachhaltigkeit stetig zu verbessern.

Im Rahmen der hiesigen Betrachtung wurde in Anlehnung an die Methode der Ökobilanz eine vereinfachte Bilanzierung eines sich im Forschungs- und Entwicklungsstand befindlichen Verfahrens zur Wasserstoffperoxid-Direktsynthese durchgeführt. Die ökologischen Betrachtungen fokussieren auf den Prozess der Wasserstoffperoxid-Direktsynthese und die damit verbundenen *upstream*-Prozesse. Mit Hilfe von Umberto® v5.6 [24] und der darin enthaltenen LCI-Datenbibliothek Ecoinvent® v2.2 [25] erfolgte die Sachbilanz und Wirkungsabschätzung nach den Vorgaben des *Centrum voor Milieuwetenschappen Leiden*, Niederlande (CML). Die Wirkkategorien umfassen demnach: Flächenverbrauch (Land Use), Human-toxizitätspotential (HTP, Human Toxicity Potential), Treibhauspotential (GWP, Global Warming Potential), Stratosphärischer Ozonabbau (ODP, Ozone Depletion Potential), Ökotoxizitätspotential (ETP, Ecotoxicity Potential), Bildung von Photooxidantien (POCP, Photochemical Ozone Creation Potential), Verbrauch abiotischer Ressourcen (ADP, Abiotic Resource Depletion Potential), Versauerungspotential (AP, Acidification Potential) und Eutrophierungspotential (EP, Eutrophication Potential). [26] Im Rahmen dieser Bewertung erfolgte die Wirkungsabschätzung bzw. Ergebnisinterpretation im Wesentlichen an Hand der Wirkpotentiale des GWP bzw. HTP, welche ressourcen-, energie- bzw. toxizitätsbezogene Kriterien widerspiegeln. [27]

Als funktionelle Einheit, auf die sich die ökologische Bewertung für alle Szenarien bezieht, wurde die Produktion von einem Kilogramm Wasserstoffperoxid definiert; hierbei ist zu beachten, dass in Szenarienabhängigkeit unterschiedliche

Konzentrationen in Ethanol vorliegen¹ und in Abhängigkeit der Anwendung eine Aufkonzentration vor Einsatz vorgenommen werden müsste. Dieser zusätzliche Prozessschritt blieb im Rahmen des Screenings unberücksichtigt, da keine detaillierten Kenntnisse zur späteren Anwendung und dabei erforderlichen Konzentrationsbereichen vorlagen. Zudem liegen alle anderen Bestandteile, die zur direkten Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff eingesetzt werden, ebenfalls in gelöster Form vor; nach Absprache soll im Rahmen der Bewertung keine Aufbereitung der Reaktionslösung berücksichtigt werden, da ein wesentliches Ziel darin besteht, die erhaltene Lösung direkt einer Anwendung zukommen zu lassen. Da der Lösungsmittelbedarf sehr hoch ist und signifikanten Einfluss auf die ökologische Bewertung hat, wurde im Verlauf der Arbeiten das Optimierungspotential bei Ersatz von Ethanol durch Wasser untersucht, siehe Ende der Abschnitte 3.4.2 und 3.4.3.

Nachfolgende Prozessschritte (Konzentration und Anwendung der Lösung, Entsorgung etc.) werden demnach vorerst nicht berücksichtigt; bei erweitertem Kenntnisstand zu Aufarbeitungs-, Anwendungs- und auch Rückführungsstrategien müssen diese Aspekte mit berücksichtigt werden.

So wurde zuerst davon ausgegangen, dass keine Katalysatorrückführung stattfindet, siehe Abschnitt 3.4.2, d.h. pro Batch-Experiment wurde der Einsatz eines neuen Katalysatorsystems angenommen. Durch das hohe Optimierungspotential wurde im Folgenden eine Katalysatorrückführung bzw. -wiedereinsatz berücksichtigt; es wurden verschiedene Szenarien angenommen:

- Variante 1 Katalysatorsystem hält nur 1 Experiment (siehe vorherige Betrachtungen)
- Variante 2 10 Versuche ohne Verlust an Katalysatoraktivität, danach wird ein neues Katalysatorsystem eingesetzt
- Variante 3 10 Versuche ohne Verlust an Katalysatoraktivität, danach Aktivitätsverlust von 10 % pro Experiment
- Variante 4 10 Versuche ohne Verlust an Katalysatoraktivität, danach Aktivitätsverlust von 1 % pro Experiment
- Variante 5 10 Versuche ohne Verlust an Katalysatoraktivität, danach Aktivitätsverlust von 1 % pro 10 Experimente
- Variante 6 Katalysatorsystem mit unveränderter Katalysatoraktivität

Dabei schien Variante 5 eine sinnvolle Einschätzung der Katalysatoraktivität, auch unter Berücksichtigung eines möglichen Leachings, zu sein und wurde zur Bewertung eingesetzt.

Eine weitere Vereinfachung wurde hinsichtlich der verwendeten Peripherie, Transportprozessen und Energieaufwendungen vorgenommen. Vordergründiges Ziel war es, den Einfluss der eingesetzten Komponenten, Reaktionsparameter und der sich ergebenden Performance auf die ökologischen Auswirkungen zu untersuchen.

¹ Bezogen auf Ethanol liegt Wasserstoffperoxid zu 0,1 – 0,43 m-% (Batch) bzw. 0,01 – 0,23 m-% (Conti) vor.

Daher wurden der Einfluss der Peripherie sowie eventueller Transportvorgänge vorerst nicht berücksichtigt. Hinsichtlich bereitzustellender Energien erfolgte in einigen Fällen eine Abschätzung, die eine Orientierung darstellen kann. Die Energie zum Durchmischen des Batch-Reaktionsansatzes wurde basierend auf Arbeiten von Biver sowie McCabe *et al.* abgeschätzt [31][32]. Der spezifische Energiebedarf zum Mischen wenig viskoser Flüssigkeiten wurde dabei auf 0,4 kW/m³ festgelegt. Es konnte festgestellt werden, dass der daraus resultierende Energiebedarf keinen wesentlichen Einfluss auf die ökologische Performance darstellt.

Hinsichtlich der Bereitstellung von CO₂ im Rahmen der Konti-Experimente wurden vereinfacht folgende Aufwendungen, ohne Berücksichtigung eines zusätzlichen Wirkungsgrades, integriert: (i) isotherme Kompression von flüssigem CO₂ auf den Systemdruck (ausgehend von vorliegendem Druck in Gasflasche), (ii) isobare Erwärmung des komprimierten CO₂ auf die angegebene Systemtemperatur (ausgehend von Standardtemperatur von 298,15 K). Berücksichtigt man zusätzlich einen Energieaufwand zum Pumpen [33] der ethanolischen Lösung sowie zum Aufheizen der Reaktionslösung, wobei vereinfacht der Energiebedarf zum Erwärmen des Lösungsmittels Ethanol von 25 °C bis 40 °C zur Abschätzung herangezogen wurde, so würden sich zusätzliche ökologische Auswirkungen in vergleichbarer Dimension ergeben. Diese wurden in die Auswertung nicht integriert. Grundsätzlich stellen die Energiebedarfsabschätzungen eine Näherung dar und müssen im weiteren Verlauf durch Messungen, detailliertere Berechnungen, Sensitivitätsanalysen etc. überprüft werden.

Grundsätzlich wurden, bis auf die nachfolgend aufgeführten Besonderheiten, die in Ecoinvent© verwendeten Inventardaten verwendet. Im Falle des Trägermaterials Titandioxid wurde von einem Produktionsmix ausgegangen (50% TiO₂ mittels Sulphatprozess, 50 % mittels Chloridprozess). Bezüglich des Auxiliars NaBr ist kein Datensatz vorhanden, daher wurde dieser vorerst durch den LCI-Datensatz von NaCl substituiert. Hinsichtlich der Bereitstellung des Palladiumkatalysators erfolgte im Rahmen dieses Screenings keine detaillierte Betrachtung von *upstream*-Prozessen; so erfolgte nur die Berücksichtigung der Bereitstellung von Palladium selbst. In fortführenden Arbeiten, gerade in Hinblick auf Einsatz verschiedener Precursormaterialien, Auxiliare oder Reduktionsschritte, sind eine detaillierte Betrachtung zum Material- und Energieeinsatz und gegebenenfalls eine Modellierung von fehlenden LCI-Datensätzen notwendig.

Die ökologische Bewertung wurde u.a. in Hinblick auf folgende zu untersuchende Fragestellungen durchgeführt:

- Vergleich kontinuierliche / diskontinuierliche Reaktionsführung, speziell in Hinblick auf Einsatz von superkritischem CO₂,
- Bestimmung der Einflussgrößen und Effekte einzelner Parameterveränderungen (siehe Szenarienauswahl in entsprechenden Tabellen); dabei geht es insbesondere um Untersuchung des (i) Effektes des Trägermaterials /

Oxides, (ii) Effektes des stöchiometrischen Verhältnisses H:O, (iii) Effektes der Pd-Reduktion, (iv) Effektes des Palladium-Precursormaterials (saurer oder basischer Charakter), (v) Effektes der Brominierung bei gleichem Katalysator und Pd-Precursor, (vi) Effektes der Verwendung von sc. CO₂ bzw. flüssigem CO₂, und

- Vergleich der Ergebnisse der ökologischen Bewertung im F&E-Stadium mit den Ergebnissen aus der großtechnischen Produktion von Wasserstoffperoxid mittels Anthrachinon-Verfahren zur Orientierung und Identifizierung möglicher Chancen.

Die berücksichtigten Batch- und Conti-Experimente sind in Abb. 26, Abb. 28, Abb. 29 und Abb. 30 dargestellt. Weitere Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4, Tabelle 5, Tabelle 6 und Tabelle 7 im Anhang zusammengefasst.

Folgende Bezeichnung wird verwendet, um den Effekt der unterschiedlichen Parameter auf den Prozess zu untersuchen:

Abb. 26 „Batch a/b/c“: Effekt des Trägermaterials/Oxides

Abb. 26 „Batch c/d/e“: Effekt des stöchiometrischen Verhältnisses H:O

Abb. 26 „Batch e/f“: Effekt der Pd-Reduktion

Abb. 28 „Conti 1“: Katalysatorscreening bei 40 °C

a/b/c: Effekt des Trägermaterials/Oxides

a/d; b/e: Effekt eines zusätzlichen Reduktionsschrittes

Abb. 29 „Conti 2“: Brominierungseffekt

a/c; b/d: Effekt des Palladium-Precursor (saurer oder basisch)

a/b; c/d: Effekt der Brominierung

Abb. 30 „Conti 3“: Effekt der Reaktionstemperatur

a/b: 40 °C (Verwendung von sc. CO₂)

c/d: 27 °C (Verwendung von flüssigem CO₂)

3.4.2 Bewertung der ökologischen Effizienz im Batch-Betrieb

Zuerst wurde von keinen Katalysatorrecycling ausgegangen; d.h., pro Batch-Experiment kommt ein neues Katalysatorsystem zum Einsatz. Ein erstes Screening über die Batch-Experimente ergibt folgende skalierte Effekte der CML-Wirkkategorien (Abb. 32); dabei schneidet Verfahren „Batch b“ auf Grund einer schlechteren Ausbeute und des daraus resultierenden höheren Materialaufwandes am schlechtesten ab.

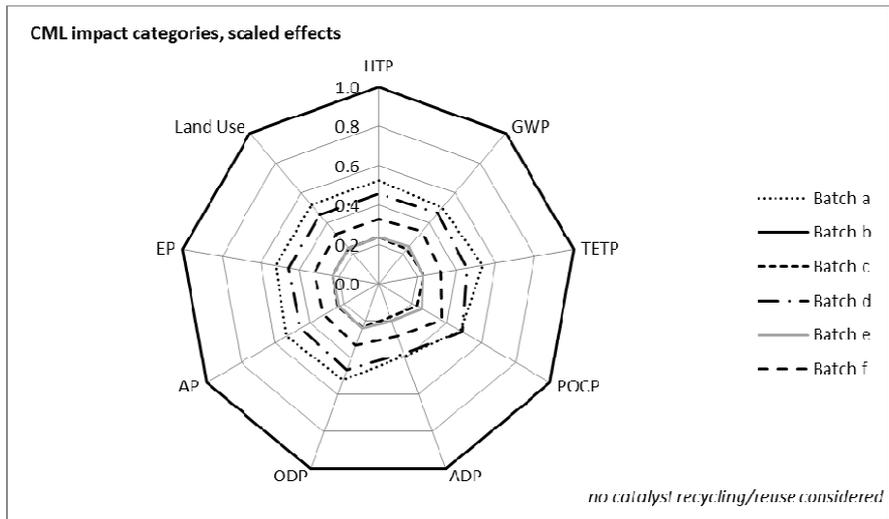


Abb. 32: Darstellung der CML-Wirkpotentiale (skalierte Effekte) im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid

Palladium und Ethanol stellen dabei dominante Größen innerhalb der Wirkungsabschätzung dar, hier exemplarisch am Beispiel des Treibhaus- und Humantoxizitätspotentials dargestellt (Abb. 33).

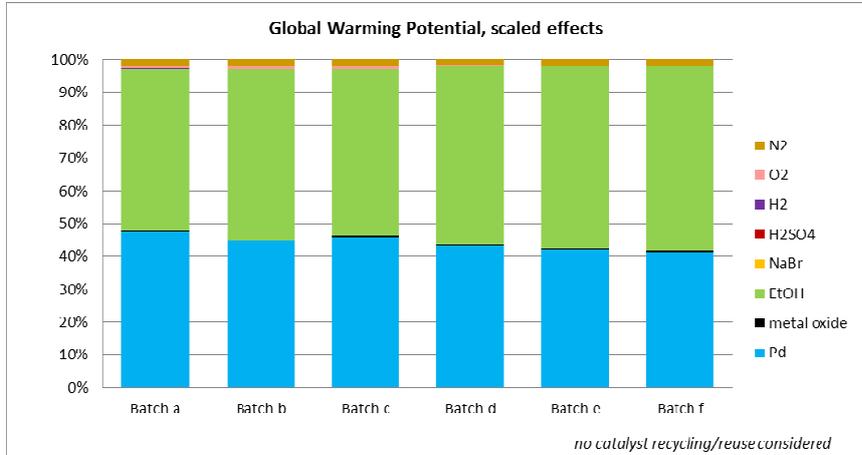
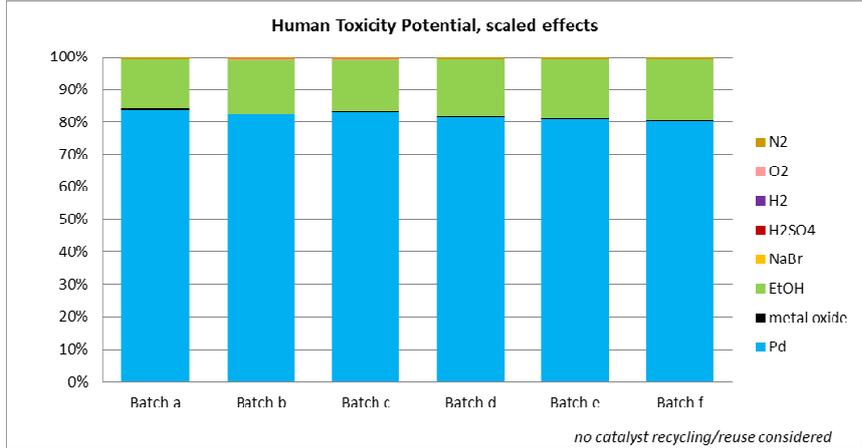


Abb. 33: Darstellung des Treibhaus- und Humantoxizitätspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Einsatzstoffe im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid

Ein Screening an Hand der Wirkpotentiale Humantoxizitätspotential und Treibhauspotential ergibt nachfolgende Abb. 34.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich im Wesentlichen auf die erhaltenen Ausbeuten zurückführen, wobei die nachfolgenden Erkenntnisse gewonnen werden können:

- Verbesserung der Performance und ökologischen Effizienz in Abhängigkeit vom Trägermaterial in der Reihenfolge: $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2$. Dabei stellt Aluminiumoxid die ökologisch günstigere Variante hinsichtlich dessen Bereitstellung dar, ist aber auf Grund seiner Performance bzw. Katalysatoreffizienz in Kombination mit Palladium nicht zu empfehlen.
- Verbesserung der Performance und ökologischen Effizienz im Falle kleiner H:O-Verhältnisse infolge von geringerem Palladium- und Ethanoleinsatz sowie höherer Ausbeute
- Reduktion des Katalysators führt nicht zum gewünschten Effekt → spiegelt sich in ökologischen Auswirkungen wider; zudem ergibt sich ein weiterer negativer Effekt durch den zusätzlichen, hier nicht betrachteten Energiebedarf zur Reduktion
- Berücksichtigt man theoretisch eine Katalysatorrückführung (Annahme: 10 Runs ohne Aktivitätsverlust, danach 1 % Aktivitätsverlust pro 10 Runs), so sind die größten positiven Effekte zu erwarten (vergl. „Batch a“ und „Batch a (catalyst reuse)“)
- Versuche „Batch c“ bzw. „Batch e“ schneiden in der Praxis am besten ab; dies ist auf eine vergleichbare, im Verhältnis zu den anderen Experimenten gute H_2O_2 -Ausbeute zurückzuführen; geringfügige Unterschiede ergeben sich im Wesentlichen durch den größeren Bedarf an Ethanol („Batch e“). Zu untersuchen wäre ferner, ob im Falle von „Batch e“ eine (a) Verkürzung der Reaktionszeit und (b) Drosselung des Ethanolbedarfs zu ähnlichen Ergebnissen führt. Dies würde sich positiv auf (a) die erhaltene Produktivität P bzw. (b) ökologische Bewertung auswirken.

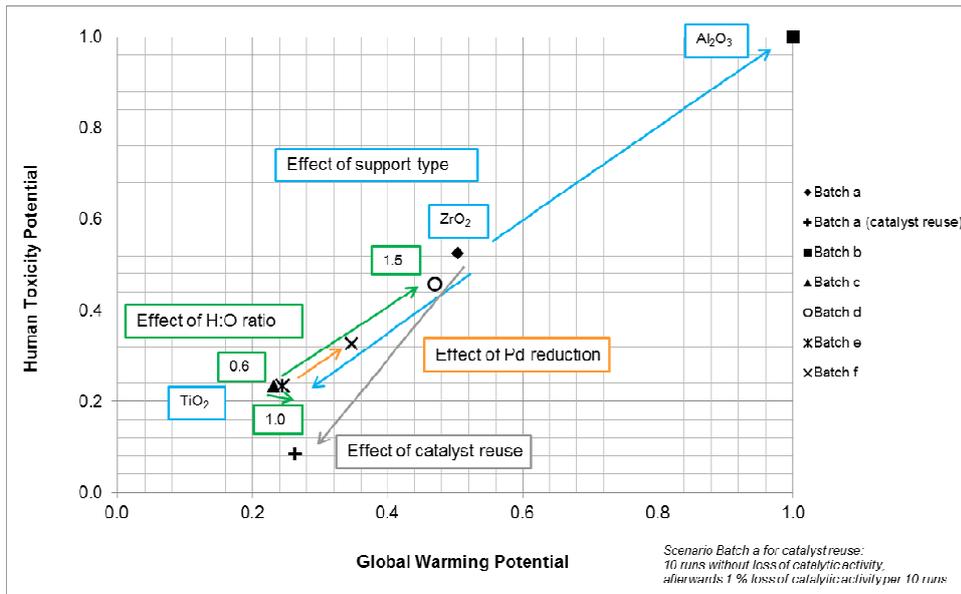


Abb. 34: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung für „Batch a“ (im nachfolgenden als Variante 5 bezeichnete Rückführungsstrategie)

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurde eine Katalysatorrückführung in die Bewertung integriert. Damit ergibt sich hinsichtlich der Bereitstellung des Katalysatorsystems eine Reduktion der ökologischen Potentiale um 99,8 %. Der gesamte ökologische Benefit ist in nachfolgender Abbildung dargestellt (Abb. 35).

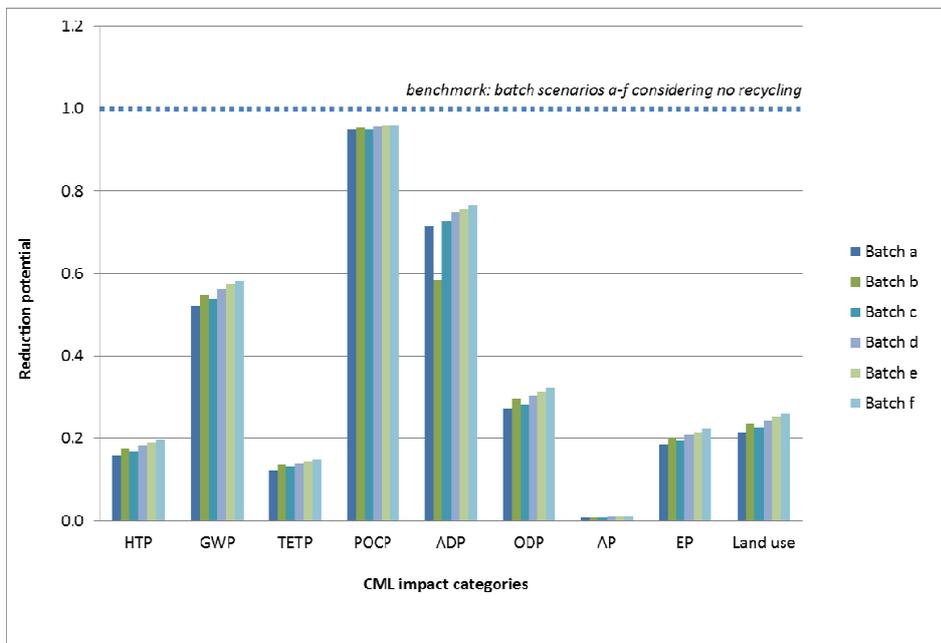


Abb. 35: Darstellung der CML-Wirkkategorien (skalierte Effekte) mit bzw. ohne Rückführung des Katalysators (Variante 5) im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid

Es ergibt sich, am Beispiel des Humantoxizitäts- und Treibhauspotentials, folgendes Resultat (Abb. 36). Grundsätzlich ist zu prüfen, inwieweit die Annahme eines Katalysatorrecyclings gültig ist bzw. welche zusätzlichen Prozessschritte innerhalb der ökologischen Bewertung hinsichtlich Katalysatoraufbereitung Berücksichtigung finden müssen.

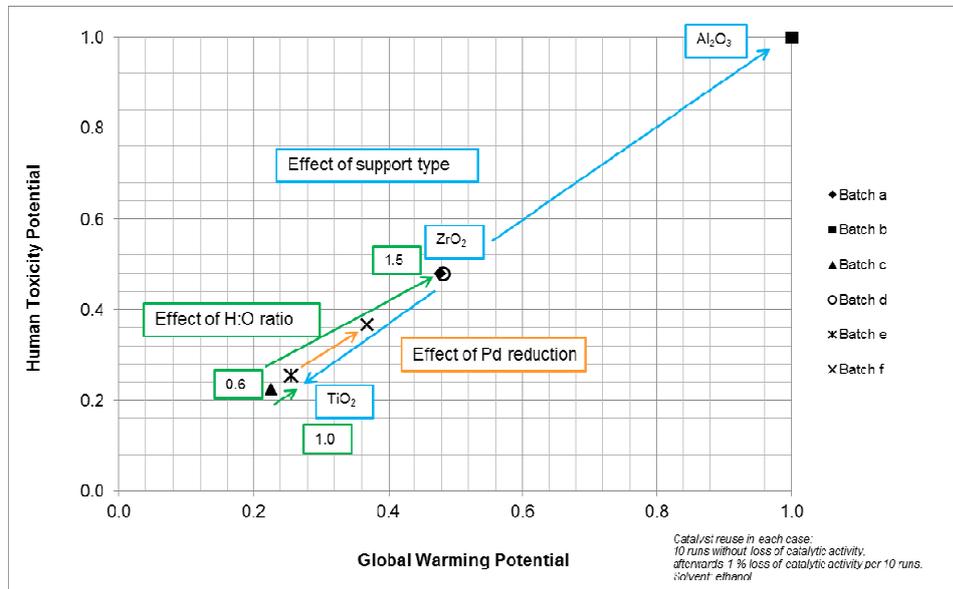


Abb. 36: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5)

Wenn der Einfluss der Katalysatorbereitstellung in allen Wirkkategorien signifikant minimiert werden kann, ergeben sich zwischen den favorisierten Szenarien „Batch c“ und „Batch d“ lediglich Differenzen auf Grund des Einflusses des Lösungsmittelbedarfes. Ersetzt man Ethanol in einer folgenden theoretischen Analyse unter Annahme einer gleich bleibenden Performance durch Wasser, so ist Szenario „Batch e“ zu favorisieren, nachfolgend am Beispiel von GWP und HTP dargestellt (Abb. 37). Dieses Ergebnis zeigt sich für alle CML-Wirkkategorien (HTP, GWP, TETP, POPC, ADP, ODP, AP, EP, Flächeninanspruchnahme).

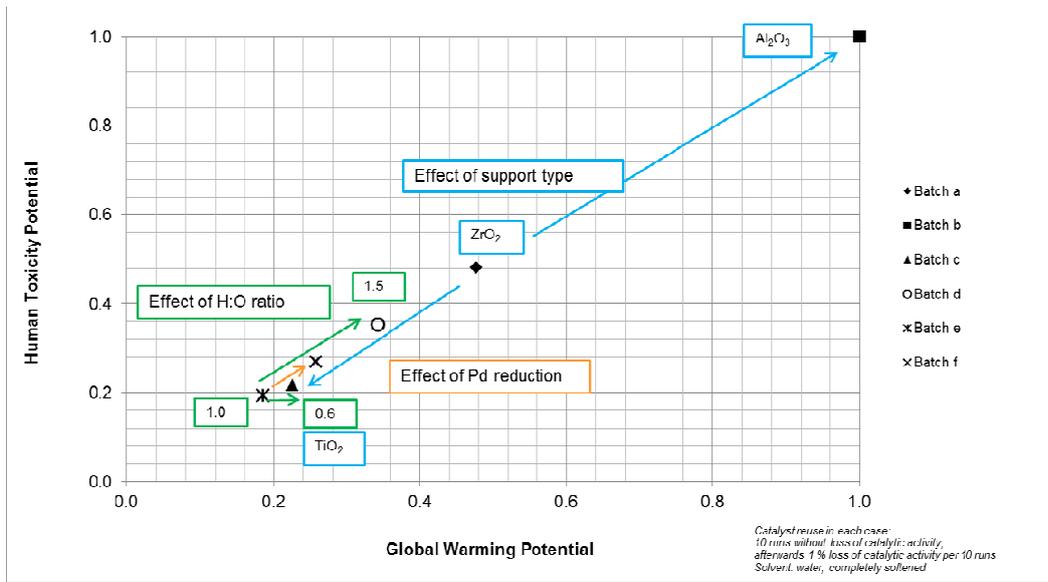


Abb. 37: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5), Substitution von Ethanol durch Wasser

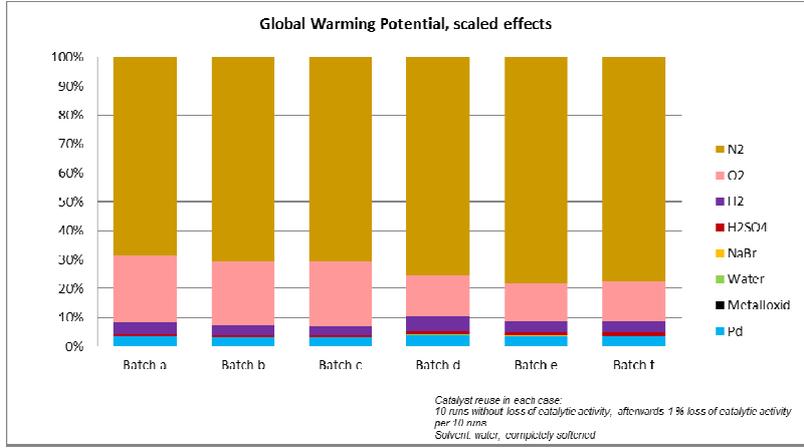
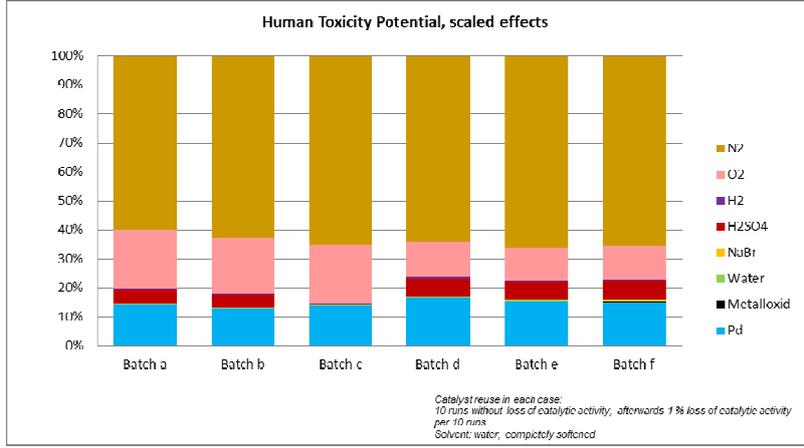


Abb. 38: Darstellung des Treibhaus- und Humantoxizitätspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Einsatzstoffe im Falle der Batch-Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5), Substitution von Ethanol durch Wasser

Im Folgenden sind die anteiligen Beiträge der Bereitstellung der einzelnen Komponenten am Beispiel des Treibhaus- und Humantoxizitätspotentials dargestellt (Abb. 38).

Dominante Einflussgrößen stellen, wie oben gezeigt, u.a. die Bereitstellung der Gase Stickstoff und Sauerstoff dar. Für zukünftige Arbeiten ist dabei von besonderem Interesse, die nicht umgesetzten Gase nach einer entsprechenden Aufarbeitung zurückzuführen.

3.4.3 Bewertung der ökologischen Effizienz im kontinuierlichen Verfahren

In Abhängigkeit der Szenarien und unter Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung ergeben sich folgende Resultate (Abb. 39).

Szenario „Conti 1a“ schneidet auf Grund einer schlechten Ausbeute und dem daraus resultierenden erhöhten Material- und Energieaufwand, v.a. in Hinblick auf den Einsatz von überkritischem CO₂, am schlechtesten ab. Szenario „Conti 1c“ weist zwar eine wesentliche bessere H₂O₂-Ausbeute auf, allerdings ist hierbei ein erhöhter CO₂-Volumenstrom vorgegeben, der das Gesamtergebnis, neben der Bereitstellung von Ethanol, signifikant beeinflusst, wie nachfolgend am Beispiel des GWP demonstriert (Abb. 40).

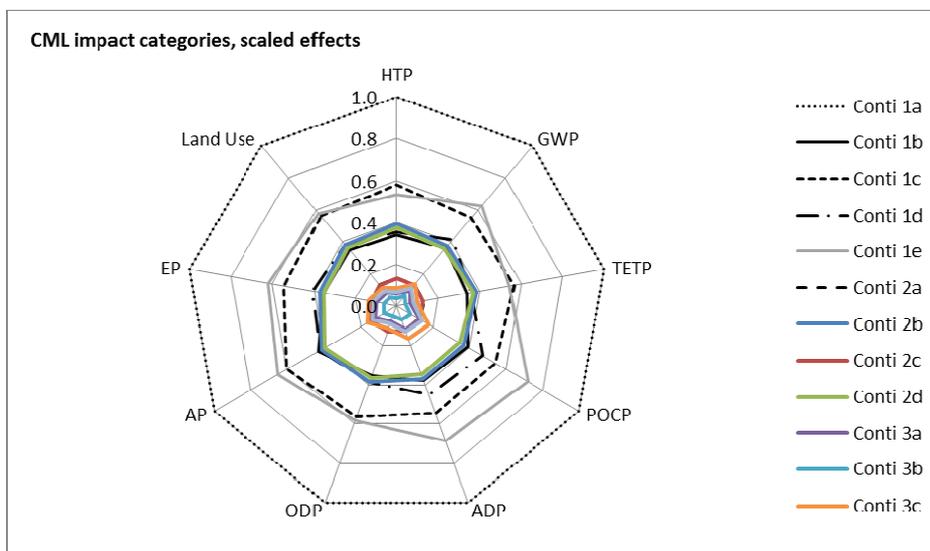


Abb. 39: Darstellung der CML-Wirkpotentiale (skalierte Effekte) im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von H₂O₂; Berücksichtigung eines Katalysatorrecyclings (Variante 5)

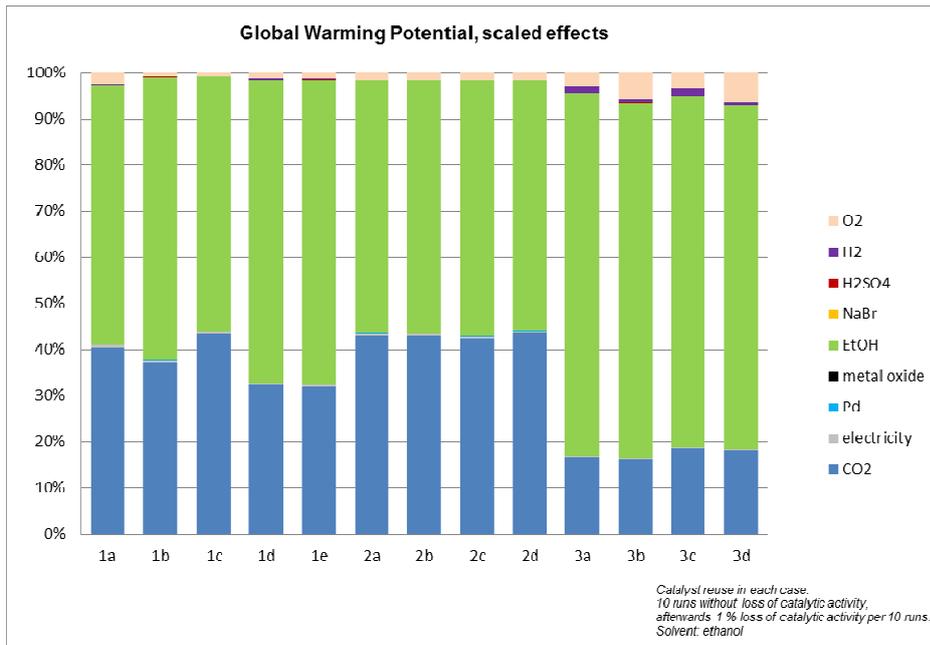


Abb. 40: Darstellung des Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Einsatzstoffe im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von H_2O_2 ; Berücksichtigung eines Katalysatorrecyclings (Variante 5)

Ein Screening an Hand der Wirkpotentiale Humantoxizitätspotential und Treibhauspotential ergibt nachfolgende Abb. 41. Zur Orientierung und Vergleich des Best Case im kontinuierlichen Verfahren („Conti 3b“) mit dem Best Case im Batch-Versuch („Batch e“) ist eine normierte Darstellung der Effekte im linken oberen Bereich des Diagrammes integriert.

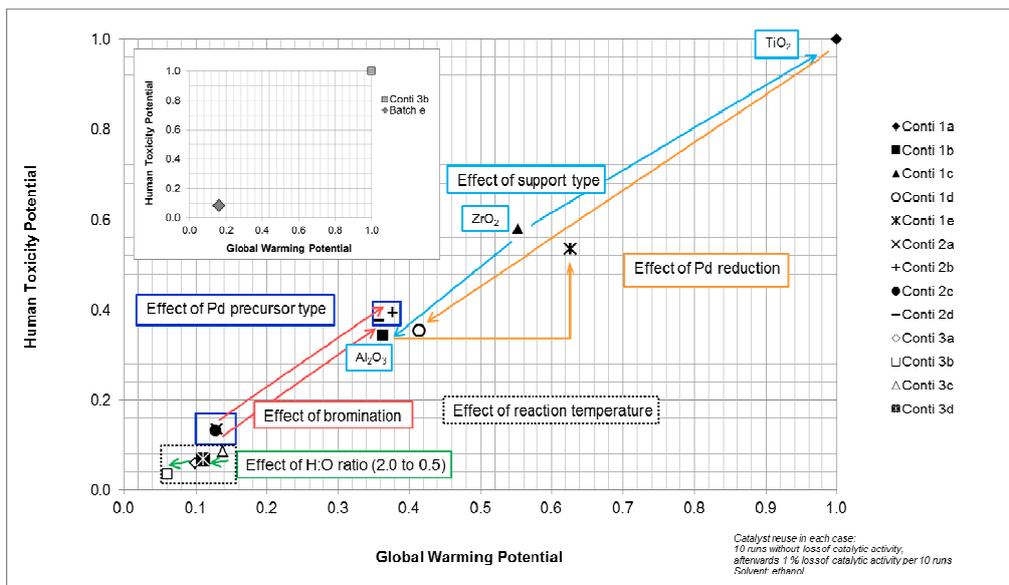


Abb. 41: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5)

Auch hier lassen sich die erhaltenen Ergebnisse im Wesentlichen auf die erhaltenen Ausbeuten zurückführen, wobei die nachfolgenden Erkenntnisse gewonnen werden können:

- Verbesserung der Performance und ökologischen Effizienz in Abhängigkeit vom Trägermaterial in der Reihenfolge: $\text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$. Dies widerspricht den erhaltenen Ergebnissen im Batch-Versuch und lässt sich im Falle von „Conti 1a“ mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine veränderte Wahl der Reaktionsbedingungen zurückführen. So liegen bspw. andere Strömungsgeschwindigkeiten (O_2 , H_2 , Ethanol, CO_2), längere Reaktionszeit (erhöhter Materialaufwand) sowie größeres H/O-Verhältnis vor. Im Falle der Batch-Experimente hat sich die Wahl des H/O-Verhältnisses als wichtiges Kriterium dargestellt; so konnte die Performance und ökologische Effizienz im Falle kleiner H:O-Verhältnisse verbessert werden. Daher ist hier keine direkte Vergleichbarkeit der Szenarien „Conti 1a, 1b und 1c“ gegeben.
- Ein zusätzlicher Reduktionsschritt des Katalysators führt im Falle des Einsatzes von Titandioxid als Trägermaterial zu positiven ökologischen Effekten, während sich dies im Falle von Aluminiumoxid negativ auswirkt. Hierbei sind aber ebenfalls die leicht abgeänderten Reaktionsbedingungen als kritische Komponenten zu betrachten, so dass eine Diskussion der ökologischen Effekte, auch im Hinblick auf mechanistische Effekte in Abhängigkeit des Supports, kaum möglich ist.
- Wahl des Palladium-Precursormaterials (saurer oder basischer Charakter) hat in der ökologischen Bewertung nur marginale Auswirkungen; es werden vergleichsweise gute Ausbeuten erhalten.
- Ein zusätzlicher Bromidierungsschritt, d.h. Imprägnierung des Katalysatormaterials mit Ammoniumbromid, erzielt eine Verschlechterung der Performance und ökologischen Effizienz.
- Versuche „Conti 3a, 3b, 3c, 3d“ schneiden auf Grund einer Ausbeuteerhöhung in Kombination mit einem geringeren Bedarf an überkritischem CO_2 am besten ab; geringfügige Differenzierungen treten auf durch (a) Variation der Reaktionstemperatur, wobei eine erhöhte Temperatur zu einer verbesserten Performance führt (b) Variation des H/O-Verhältnisses, wobei ein verringertes H/O-Verhältnis zu einer verbesserten Performance führt.
- Vergleich zu Best Case Batch-Versuch: Der Einsatz von superkritischem CO_2 bzw. generell flüssigem CO_2 sowie die verringerte Ausbeute im Rahmen der kontinuierlichen Versuchsführung führen zu einer signifikanten

Verschlechterung der ökologischen Auswirkungen. So sind in Abhängigkeit der Wirkpotentiale bei Übergang von Batch zu Conti Erhöhungen von ca. 80-90 % zu erwarten.

Ersetzt man das eingesetzte Lösungsmittel Ethanol unter Annahme einer gleich bleibenden Performance durch Wasser, so bleiben die Effekte größtenteils erhalten. Es ist festzustellen, dass sich eine stärkere negative Verschiebung des Best Case im kontinuierlichen Reaktionssystem im Vergleich zum Best Case im Batch ergibt (siehe kleines eingefügtes Diagramm, Abb. 42); dies ist auf den signifikanten Einfluss des eingesetzten Kohlendioxids zurückzuführen.

Betrachtet man am Beispiel des Treibhauspotentials die Verteilung der Umweltlasten auf die einzelnen Module, so wird ersichtlich, dass das eingesetzte Kohlendioxid in allen Fällen dominierend zum Wirkpotential beiträgt (Abb. 43). Im Falle der Versuche „Conti 3a, 3b, 3c, 3d“ relativiert sich dies auf Grund der höheren Ausbeute, welche zu einem relativ gesehen verringerten Einsatz an CO₂ führt, sowie des an sich geringeren Einsatz an CO₂. Der Effekt des zusätzlichen Energiebedarfes zur Überführung des flüssigen CO₂ in den superkritischen Zustand ist demgegenüber als marginal einzustufen.

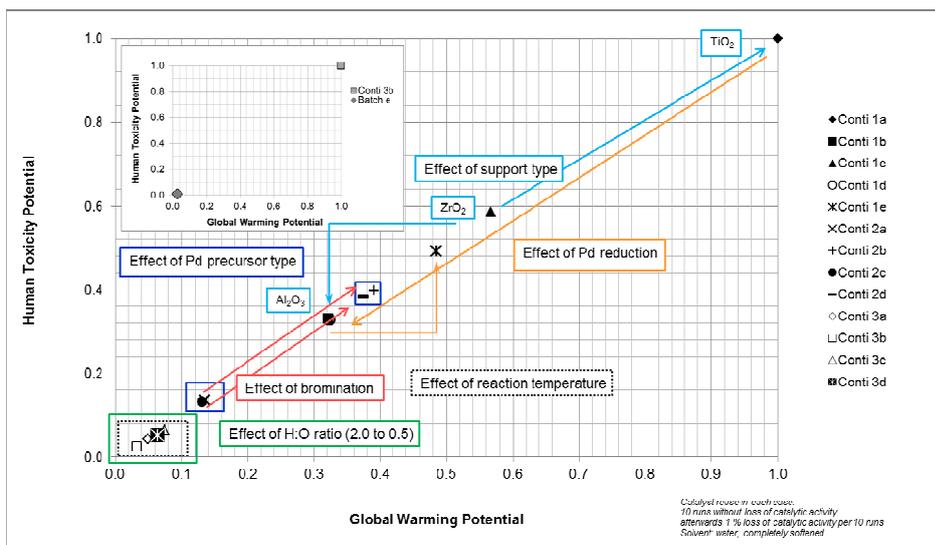


Abb. 42: Darstellung des Humantoxizitätspotentials und Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Prozessparameter im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5), Substitution von Ethanol durch Wasser

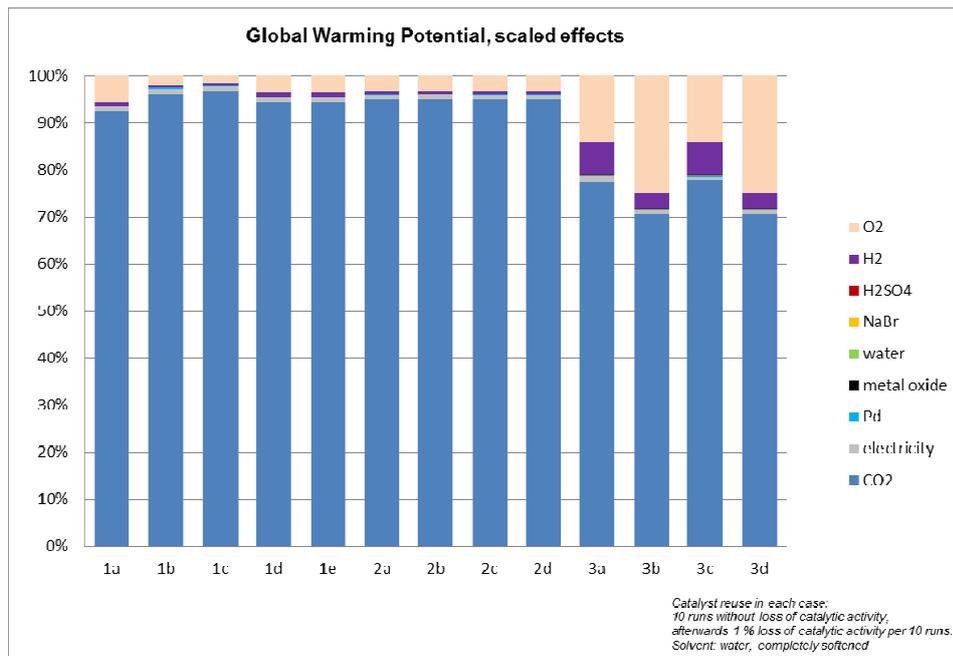


Abb. 43: Darstellung des Treibhauspotentials (skalierte Effekte) in Abhängigkeit der Einsatzstoffe im Falle der kontinuierlichen Direktsynthese von Wasserstoffperoxid; Berücksichtigung einer Katalysatorrückführung (Variante 5), Substitution von Ethanol durch Wasser

3.4.4 Vergleich zu industrieller H₂O₂-Synthese per Anthrachinon-Verfahren

Abschließend soll ein kurzer Vergleich der ökologischen Bewertung der experimentellen Resultate im F&E-Stadium mit den Ergebnissen aus der großtechnischen Produktion von Wasserstoffperoxid mittels Anthrachinon-Verfahren² erfolgen, um eine Orientierung und Identifizierung möglicher Chancen zu ermöglichen. Dies kann zum momentanen Zeitpunkt der Entwicklung lediglich eine erste Abschätzung unter den o.g. Vereinfachungen und Annahmen darstellen. Gegenübergestellt wurden die Szenarien „Batch e“ und „Conti 3b“ unter Berücksichtigung eines Katalysatorrecyclings sowie Ersatz von Ethanol durch Wasser. Die funktionelle Einheit bildet dabei jeweils 1 kg Wasserstoffperoxid – hier ist jedoch auf unterschiedliche Massenkonzentrationen³ in Wasser zu achten, welche über ein zusätzliches Aufbereitungsverfahren in Abhängigkeit der Anwendung bestimmen.

In Abb. 44 sind neben Szenario „Conti 3b“ unter realem und angenommenem um 20 % reduzierten CO₂-Bedarf die Ergebnisse unter Anwendung des Anthrachinon-Verfahrens dargestellt. Die Ergebnisse sind jeweils normiert, wobei „Batch e“ als Benchmark definiert wurde.

²Input- und Outputdaten der H₂O₂-Synthese (Durchschnittswerte diverser Produzenten), nach Ecoinvent v 2.2, 2010; Referenz geht auf Boustead&Fawer, 1998 zurück (I. Boustead, M. Fawer, Ecoprofileof hydrogen peroxide. Peroxygens a sector group of CEFIC, Brussels (Belgium), 1998; Online-Version under: <http://www.cefic.org/>.)

³ Bezogen auf Wasser liegt Wasserstoffperoxid zu 0,08 – 0,34 m-% (Batch) bzw. 0,005 – 0,19 m-% (Conti) vor, während im Falle des Anthrachinon-Verfahrens 50 m-%iges Wasserstoffperoxid gewonnen wird.



Abb. 44: Vergleich der CML-Wirkkategorien (skalierte Effekte); logarithmische Skalierung der y-Achse

Dabei ist festzustellen, dass im Falle des Anthrachinon-Verfahrens in allen Bereichen geringere Umweltbelastungspotentiale entstehen, jedoch im Falle des Humantoxizitätspotentials eine Verbesserung bei Übergang zur Direktsynthese verzeichnet werden kann. Die Ursache der Erhöhung des Humantoxizitätspotentials liegt hauptsächlich in der Bereitstellung des Anthrachinons, resultierend aus der Darstellung aus Anthracen und Chromsäure. Dieser *upstream*-Prozess trägt zu ca. 90 % zum Humantoxizitätspotential bei. Hier könnte sich hinsichtlich des Wegfalls hoher ökologischer Lasten aus Vorkettenprozessen ein wesentlicher Vorteil der Direktsynthese ergeben, so dass letztlich durch weitere Grundlagenforschung (Katalysatorscreening, Anlagenauslegung etc.) ein ökologischer Benefit im Vergleich zum industriellen Anthrachinon-Verfahren nicht auszuschließen ist.

An dieser Stelle soll jedoch noch einmal betont werden, dass im Falle der kontinuierlichen Reaktionsführung der Einsatz von Kohlendioxid eine dominante Komponente innerhalb aller Wirkkategorien darstellt, so dass die Möglichkeit der Reduktion des CO₂-Bedarfes überprüft werden sollte. Eine Reduktion des CO₂-Bedarfes um 20 % bewirkt eine Reduktion der Wirkpotentiale um bis zu 20 %; dies demonstriert dessen signifikanten Einfluss.

3.5 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Projektziele

Die Meilensteine wurden entsprechend der Planung erreicht. Die Ergebnisse der Laborexperimente waren vielversprechend, da für die Katalysatoren bessere

Ergebnisse hinsichtlich der Produktivität und Selektivität erreicht werden konnten, als in der Literatur zu diesem Zeitpunkt angegeben waren (Monat 19). Auf Basis Gespräche mit externen Partnern und Industrievertretern wurde die dezentrale Bereitstellung verdünnter H_2O_2 -Lösungen als die favorisierte Zielanwendung identifiziert (Monat 24). Eine Maßstabsvergrößerung des Reaktorkonzepts wurde realisiert und ein Prototyp entworfen (Monat 29). Allerdings muss hier einschränkend bemerkt werden, dass ein vollständiger und belastbarer Entwurf nur auf Basis einer geeigneten Katalysatorpräparation und darauf exakt abgestimmter Reaktionsbedingungen erfolgen kann. Die Machbarkeit der Herstellung und der technischen Realisierung wurden jedoch erbracht.

Zwar wurden aktive Katalysatoren identifiziert und charakterisiert. Es zeigte sich jedoch im Laufe des Projektfortschritts, dass die Übertragbarkeit von Befunden im Batch nicht auf die Anwendung im kontinuierlichen Reaktor und auch nicht für die Verwendung von Kohlendioxid übertragbar waren. Eine alternative Strategie war im Zeitrahmen des Projekts nicht zu leisten. Weitere Projektziele wurden erreicht, soweit es die Katalysatoraktivitäten zuließen.

Bei den kontinuierlichen Versuchen wurde Ethanol als Cosolvens eingesetzt und zwar zum Einen als Reaktionsmedium mit CO_2 und zu analytischen Zwecken nach dem Katalysatorbett zur Absorption der Reaktanden. Der Einsatz von CO_2 allein führte zu analytisch kaum nachweisbaren Wasserstoffperoxidmengen und auch Wasser ließ sich nicht quantifizieren. Durch die Verwendung von Ethanol, das aus den Vorarbeiten als gut geeignet bekannt war, konnten ausreichende Umsätze und eine Quantifizierung der Wassermenge durch Titration erreicht werden. Ethanol als Cosolvens bzw. Reaktionsmedium ergibt generell höhere Umsätze als der Einsatz von CO_2 allein. Der Mechanismus konnte im Rahmen des Projekts nicht näher untersucht werden. Eine Erklärung ist die höhere Löslichkeit der Produkte Wasserstoffperoxid und Wasser und die dadurch verbesserte Desorption vom Katalysator.

Mit der Dosierung durch Membranen sollte der sichere Einsatz von molekularem Wasserstoff und Sauerstoff gewährleistet werden. Die Verwendung von planaren porösen Membranen diente der räumlichen Trennung der Reaktanden und der gezielten Dosierung mittels der Druckdifferenzen. Dadurch ist theoretisch ein eigensicherer Betrieb unterhalb der Explosionsgrenzen gewährleistet. In der Praxis zeigte sich jedoch, dass die Dosierung schwer reproduzierbar war. Dies wurde zum Teil auf den Benetzungsgrad der Membranen zurückgeführt. Dies führte zu Hysterese und sprungartigen Änderungen bei den Durchflussmengen in Abhängigkeit vom Differenzdruck. Weiterhin können anscheinend auch Fehlstellen, die durch den Herstellungsprozess und die Einbausituation entstehen, zu starken Abweichungen führen. Dadurch kann zum jetzigen Zeitpunkt kein ausreichend robuster Prozess realisiert werden, der einen sicheren Betrieb unterhalb der Explosionsgrenze ermöglicht.

Das AP 6 (Technoökonomische Analyse) war im ursprünglichen Antrag ein Teil der Aufgaben der Firma microinnova. Diese schied auf eigenen Wunsch aus dem Projekt

aus. Es wurde stattdessen durch die ins Konsortium aufgenommene Universität Jena eine Ökoeffizienzanalyse ausgeführt. Diese zeigt das Potential und die Herausforderungen bei der weiteren Entwicklung. Der industrielle Antrachinonprozess ist reifer und optimiert, daher zeigt der Vergleich, dass die bisherigen Ergebnisse nicht an die im industriellen Verfahren möglichen heranreichen. Allerdings gilt dies nicht für HTP, das bereits jetzt durch den besten Batchversuch eingestellt wird. Auch in Anbetracht des relativ frühen Stadiums ist der Abstand nicht überzubewerten.

Die ambitionierten weitreichenderen Ziele wurden zugunsten der Kernziele zum Teil nicht weiter verfolgt. Hier spielt auch das Ausscheiden der Microinnova als Projektpartner eine Rolle, auf dessen Expertise im Projektverlauf dann nicht mehr zurückgegriffen werden konnte. Das ITUC hat durch Arbeiten zur Effizienzanalyse das Potential der Vorgehensweise demonstrieren können. Auf eine Prozesssimulation und die Wiedergewinnung des CO₂ wurde in Anbetracht der Sachlage verzichtet.

Wenn eine konkrete Anwendung für das von uns vorgeschlagene Verfahren zu diesem Zeitpunkt zu nennen ist, ist es eine mögliche Weiterverwertung des H₂O₂ bei der Abwasser-Reinigung, kombiniert mit UV-Licht. Die zurzeit gesehene Katalysatorleistung im CO₂-System sollte ausreichend für solche Aufgaben sein, wo die benötigte H₂O₂-Konzentration typisch ca. 5 mmol L⁻¹ H₂O₂ beträgt mit einem molaren Verhältnis von H₂O₂ zu Schadstoff ≤ 1 [34][35][36].

3.6 Ausblick

Das Verfahrenskonzept zur Dosierung von reaktiven Gasen, insbesondere von Wasserstoff und Sauerstoff über Membranen zur sicheren Prozessführung ist nach wie vor vielversprechend. Erforderlich ist die weitere Entwicklung geeigneter Membranen, die eine robuste und reproduzierbare Dosierung über den Differenzdruck ermöglichen. Dies muss als Gesamtkonzept verfolgt werden, bei dem auch die mechanische Einbausituation und die Veränderung der Eigenschaften unter Prozessbedingungen berücksichtigt werden sollten.

Für die Direktsynthese mit CO₂ als Reaktivmedium ergeben sich sehr viele technische Schwierigkeiten bei der Realisierung. Auch die Bereitstellung aktiver und stabiler Katalysatoren ist für dieses Medium problematisch. Dies wird durch die potentiellen Vorteile nicht kompensiert. Hier erscheinen klassische Lösemittel wie Wasser oder Ethanol geeigneter den Direktsyntheseansatz weiter zu verfolgen.

Die Ökoeffizienzanalyse zeigt das Potential der Direktsynthese für die Umweltentlastung. Die Direktsynthese ist daher verfolgenswert. Hier sind weitere Verfahrensvarianten denkbar, die auf mikrostrukturierten Reaktoren und alternativen Dosierkonzepten basieren. Bezüglich des Reaktionsmediums besteht Forschungsbedarf um zu umweltfreundlichen Prozessalternativen zu kommen. Generell gilt es den Lösemiteleinsatz zu minimieren oder Wasser zu verwenden. Weiterhin besteht Forschungsbedarf für selektive und unter Prozessbedingungen robuste Katalysatoren. Hier erscheinen Katalysatorpackungen auf Basis von Metallschäumen für eine hohe Katalysatorbeladung attraktiv. Für einen

kontinuierlichen Betrieb muß allerdings auch die Informationsgewinnung und die Katalysatorentwicklung kontinuierliche Prozessbedingungen berücksichtigen.

4. Ergebnistransfer / Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Während der Laufzeit des Vorhabens wurden die folgende Aktivitäten vorgenommen:

- Projektvorstellung und Diskussion beim wissenschaftlichen Seminar am DFI, 06. November 2009.
- Projektvorstellung und Diskussion am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) der Universität Aachen, 01. Dezember 2009, Aachen.
- Projektvorstellung und Diskussion beim DBU-Workshop Novel Process Windows, 10. Dezember 2009, Jena.
- Projektvorstellung und Diskussion bei Solvay SA, 17. Dezember 2009, Brüssel.
- Projektvorstellung und Diskussion beim Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010, 10.-12. Mai 2010, Würzburg.
- Projektvorstellung und Diskussion beim ProcessNet Jahrestreffen, 21.-23. September 2010, Aachen
- Projektvorstellung für das jährliche Kolloquiums des DFI, 25. November 2010, Frankfurt, Poster.
- Projektvorstellung und Diskussion mit Vertretern der Fa. EVONIK (Herr Dr. R. Jahn; Herr Dr. Andreas Hoff), Dezember 2010, Frankfurt.
- Projektvorstellung beim Jahrestreffen Reaktionstechnik 2011 / Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.-18. März 2011, Weimar, Poster.
- Projektvorstellung und Diskussion beim DBU Cluster Treffen „Novel Process Windows“, 5.-6. April 2011, Rostock.
- Projektvorstellung bei der Processnet Jahrestagung 2011, 25.-29. September 2011, Berlin, Poster
- Projektvorstellung bei der IMRET 12 (The International Conferences on Microreaction Technology) 20.-22. Februar 2012, Lyon, Poster.
- Projektvorstellung beim 6th Workshop „Microtechnology for Chemistry and Biology Laboratories“ 20.-22. März 2012, Ilmenau, Poster.
- Projektvorstellung beim Jahrestreffen Reaktionstechnik 2012, 14.-16. Mai 2012, Würzburg, Poster.
- Projektvorstellung bei der Woche der Umwelt, 4.-6. Juni 2012, Berlin, Poster.
- Projektvorstellung und Diskussion mit Vertretern der Fa. Solvay/Rhodia (Hrs. S. H. Bloomfield, P. Deschrijver, P. Miquel, P. Pitiot, D. Horbez), Juli 2012.

- Publikation: A. Pashkova, L. Greiner "Towards Small-Scale Continuous Chemical Production: Technology Gaps and Challenges", *Chemie Ingenieur Technik* (2011) 83/9 1–7.
- Manuskript zur Veröffentlichung der Ergebnisse: A. Pashkova, L. Greiner, U. Krtschil, C. Hofmann, R. Zapf, D. Ott, D. Kralisch „Direct synthesis of hydrogen peroxide over supported Pd catalysts: turning to dense CO₂ as an alternative solvent"

5. Literatur

- [1] (a) *Chemical Week*, 27. Juni 2007; (b) *Chemical Week*, 17. Januar 2007
- [2] T.A. Pospelova, N.I. Kobozev, E.N. Eremin, *Rus. J. Phys. Chem. (Trans.)* 35 (1961) 143
- [3] L.W. Gosser, J.-A.T. Schwarz (*DuPont*), US Patent 4 832 938 (1989).
- [4] B. Bertsch-Frank, I. Hemme, L. van Hippel, S. Katusic, J. Rollmann (*Degussa-Hüls*), US Patent 6 387 346 (2002)
- [5] C. Basse, B. Jaeger, *Elements - Degussa Science Newsletter* 17 (2006) 4-7
- [6] W. Leitner, Die „bessere Lösung“? Chemische Synthese in überkritischem Kohlendioxid, *Chem. Unserer Zeit* 37 (2003) 32-38.
- [7] D. Lide (ed.) *Handbook of chemistry and physics*, 84th edition, CRS Press, 2003-2004.
- [8] R. Burch, P.R. Ellis, An investigation of alternative catalytic approaches for direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 203-211.
- [9] A. Gaikwad, S. Sansare, V. Choudhary, Direct oxydation of hydrogen to hydrogen peroxide over Pd-containing fluorinated or sulfated Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂, Y₂O₃ and Ga₂O₃ catalysts in stirred slurry reactor at ambient conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 181 (2002) 143-149.
- [10] C. Samanta, Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: an overview of recent developments in the process, *Appl. Catal. A: Gen.* 350 (2008) 133–149.
- [11] S. Ma, G. Li, X.Wang Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂/O₂ and oxidation of thiophene over supported gold catalysts *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 532–539 doi:10.1016/j.cej.2009.04.004
- [12] G. Bernardotto, F. Menegazzo, F. Pinna, M. Signoretto, G. Gruciani, G. Strukul, New Pd-Pt and Pd-Au catalysts for an efficient synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ under very mild conditions *Applied Catalysis A: General* 358 (2009) 129-135.
- [13] H. Lee, S. Kim, D-W. Lee, K-Y. Lee Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over a Pd core-silica shell catalyst *Catalysis Communications* 12 (2011) 968–971 doi:10.1016/j.catcom.2011.03.001
- [14] T. Moreno, J. Garcia-Serna, P. Plucinski, M. Sanchez-Montero, M. Cocero Direct synthesis of H₂O₂ in methanol at low pressures over Pd/C catalyst: Semi-continuous process *Applied Catalysis A: General* 386 (2010) 28–33. doi:10.1016/j.apcata.2010.07.019
- [15] A. Pashkova, K. Svajda, R. Dittmeyer, Direct synthesis of hydrogen peroxide in a catalytic membrane contactor, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 165–171.
- [16] A. Pashkova, R. Dittmeyer, N. Kaltenborn, H. Richter, Experimental study of porous tubular catalytic membranes for direct synthesis of hydrogen peroxide, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 924-933.
- [17] Y. Hao, R. Liu, X. Meng, H. Cheng, F. Zhao, Deactivation of Au/TiO₂ catalyst in the hydrogenation of o-chloronitrobenzene in the presence of CO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 335 (2011) 182-188.
- [18] Q. Chen and E. Beckman, Direct synthesis of H₂O₂ from O₂ and H₂ over precious metal loaded TS-1 in CO₂, *Green Chem.* 9 (2007) 802-808.

- [19] T. Moreno, J. Garcia-Serna, M. Cocero, Direct synthesis of hydrogen peroxide in methanol and water using scCO₂ and N₂ as diluents, *Green Chemistry* 12 (2010) 282-289.
- [20] T. Moreno, J. Garcia-Serna, M. Cocero, Direct production of H₂O₂ from H₂ and O₂ in a biphasic H₂O/scCO₂ system over a Pd/C catalyst: optimization of reaction conditions, *The Journal of Supercritical Fluids* (2011), doi:10.1016/j.supflu.201109013.
- [21] Jeck Fei Ng, Yuntong Nie, Gaik Khuan Chuah, Stephan Jaenicke A wall-coated catalytic capillary micro reactor for the direct formation of hydrogen peroxide *Journal of Catalysis* 269 (2010) 302–308.
- [22] ISO 14040: 2006, Environmental management - Life cycle assessment – Principles and framework. Brussels, Belgium, European Committee for Standardization, 2006
- [23] ISO 14044: 2006, Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. Brussels, Belgium, European Committee for Standardization, 2006
- [24] Umberto, v. 5.6, ifu Institut für Umweltinformatik, Hamburg, Germany; ifeu Institut für Energie- und Umweltforschung, Heidelberg, Germany, 2010
- [25] R. Frischknecht, N. Jungbluth, H.-J. Althaus, C. Bauer, G. Doka, R. Dones, R. Hischier, T. Nemecek, A. Primas, G. Wernet, *Ecoinvent database v. 2.2*, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland, 2010
- [26] J.B. Guinée, *Life cycle assessment – an operational guideline to the ISO standards*, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science – Leiden University, Leiden (NL), 2001
- [27] D. Kralisch, D. Reinhardt, G. Kreisel; Implementing objectives of sustainability into ionic liquids research and development, *Green Chem.*, 9, 1308-1318, 200
- [28] C.B. Chidambara Raj, H. Quen, “Advanced oxidation processes for wastewater treatment: optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique”, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 5305–5311.
- [29] Solvay Chemicals Technical Publication, “Cost effective Wastewater Treatment with INTEROX® Hydrogen Peroxide”, www.solvaychemicals.us (2005) 1–6
- [30] C. Sahunin, J. Kaewboran, M. Hunsom, “Treatment of textile dyeing wastewater by photo oxidation using UV/H₂O₂/Fe²⁺ reagents”, *Science Asia* 32 (2006) 181–186.
- [31] A.P. Biwer, *Modellbildung, Simulation und ökologische Bewertung in der Entwicklung biotechnologischer Prozesse*; Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2003
- [32] W. McCabe, J. Smith, P. Harriott, *Unit operations of chemical engineering*, McGraw-Hill, 2001
- [33] D. W. Green, R. H. Perry, *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, 8th Edition, McGraw-Hill, 2008
- [34] C.B. Chidambara Raj, H. Quen, “Advanced oxidation processes for wastewater treatment: optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique”, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 5305–5311.
- [35] Solvay Chemicals Technical Publication, “Cost effective Wastewater Treatment with INTEROX® Hydrogen Peroxide”, www.solvaychemicals.us (2005) 1–6.
- [36] C. Sahunin, J. Kaewboran, M. Hunsom, “Treatment of textile dyeing wastewater by photo oxidation using UV/H₂O₂/Fe²⁺ reagents”, *Science Asia* 32 (2006) 181–186.

6. Anhang

Tabelle 4 „Batch“: Reaktionsbedingungen für die Batch-Experimente dargestellt in Abb. 26 und berücksichtigt für die ökologische Betrachtung des Verfahrens. Die untersuchten Parameter sind:

Für Batch a/b/c: Effekt des Trägermaterials/Oxides

Für Batch c/d/e: Effekt des stöchiometrischen Verhältnisses H:O

Für Batch e/f: Effekt eines zusätzlichen Reduktionsschrittes bei der Katalysatorherstellung

	Catalyst			Psys [bar]	Tsys [°C]	React. time [min]	Liquid phase at Tsys and Psys			Gas phase at Tsys and Psys		
	Type	Mass [mg]	Pd mass [mg]				EtOH Volume [ml]	NaBr [mg L ⁻¹]	H ₂ SO ₄ [mol L ⁻¹]	H ₂ [mol L ⁻¹]	O ₂ [mol L ⁻¹]	N ₂ [mol L ⁻¹]
a/	5%Pd-ZrO ₂	507	25,4	91	27	16	260	16	0,036	5,06E-01	7,54E-01	2,37E+00
b/	5%Pd-Al ₂ O ₃	456	22,8	90	26	17	260	16	0,036	4,50E-01	7,00E-01	2,47E+00
c/	5%Pd-TiO ₂	476	23,8	89	27	17	260	16	0,036	3,94E-01	7,16E-01	2,46E+00
d/	5%Pd-TiO ₂	486	24,3	85	25	20	300	16	0,036	6,18E-01	4,11E-01	2,38E+00
e/	5%Pd-TiO ₂	463	23,2	82	22	40	300	19	0,038	3,99E-01	3,99E-01	2,53E+00
f/	5%Pd-TiO ₂ reduced	447	22,3	79	23	40	300	19	0,038	4,00E-01	4,00E-01	2,41E+00

Tabelle 5 „Conti 1“: Reaktionsbedingungen für die kontinuierlichen Experimente mit CO₂/EtOH als Lösungsmittel dargestellt in Abb. 28 und berücksichtigt für die ökologische Betrachtung des Verfahrens. Die untersuchte Parameter sind:

Für Conti 1 a/b/c: Effekt des Trägermaterials/Oxides

Für Conti 1 a/d und b/e: Effekt eines zusätzlichen Reduktionsschrittes bei der Katalysatorherstellung

	Catalyst			Psys [bar]	Tsys [°C]	React. time [min]	Liquid phase at Tsys and Psys			Gas phase at Tsys and Psys		
	Type	Mass [mg]	Pd mass [mg]				EtOH Flow [ml min ⁻¹]	NaBr [mg L ⁻¹]	H ₂ SO ₄ [mol L ⁻¹]	H ₂ [mol L ⁻¹]	O ₂ [mol L ⁻¹]	CO ₂ [mol L ⁻¹]
a/	1%Pd-TiO ₂	80	0,8	90	41	30	4,1	19	0,037	9,10E-03	1,34E-02	8,11E-02
b/	5%Pd-Al ₂ O ₃	159	7,9	115	40	20	4,9	19	0,038	4,46E-03	4,46E-03	8,15E-02
c/	5%Pd-ZrO ₂	138	6,9	128	40	27	4,9	15	0,037	4,46E-03	4,46E-03	1,06E-01
d/	1%Pd-TiO ₂ ; reduced	80	0,8	95	40	30	3,3	19	0,038	4,46E-03	4,46E-03	4,46E-02
e/	1%Pd-Al ₂ O ₃ ; reduced	82	0,8	99	40	15	3,4	19	0,038	4,46E-03	4,46E-03	4,46E-02

Tabelle 6 „Conti 2“: Reaktionsbedingungen für die kontinuierlichen Experimente mit CO₂/EtOH als Lösungsmittel dargestellt in Abb. 29 und berücksichtigt für die ökologische Betrachtung des Verfahrens. Die untersuchte Parameter sind:

Für Conti 2 a/c und b/d: Effekt des Palladium-Precursors (saurer oder basischer Charakter)

Für Conti 2 a/b und c/d: Effekt der Brominierung bei gleichem Katalysatorträger und Pd-Precursor

	Catalyst			Psys [bar]	Tsys [°C]	React. time [min]	Liquid phase at Tsys and Psys			Gas phase at Tsys and Psys		
	Type	Mass [mg]	Pd mass [mg]				EtOH Flow [ml min ⁻¹]	NaBr [mg L ⁻¹]	H ₂ SO ₄ [mol L ⁻¹]	H ₂ [mol L ⁻¹]	O ₂ [mol L ⁻¹]	CO ₂ [mol L ⁻¹]
a/	5%Pd-TiO ₂ ;basic;-Br	154	7,7	96	42	30	4,2	0	0,013	4,39E-03	8,79E-03	9,02E-02
b/	5%Pd-TiO ₂ ;basic;+Br	144	7,2	97	41	30	4,2	0	0,000	4,39E-03	8,79E-03	9,02E-02
c/	5%Pd-TiO ₂ ;acidic;-Br	160	8,0	96	42	30	4,3	15	0,040	4,39E-03	8,79E-03	9,02E-02
d/	5%Pd-TiO ₂ ;acidic;+Br	150	7,5	93	41	31	4,1	19	0,037	4,39E-03	8,79E-03	9,02E-02

Tabelle 7 „Conti 3“: Reaktionsbedingungen für die kontinuierlichen Experimente mit CO₂/EtOH als Lösungsmittel dargestellt in Abb. 29 und berücksichtigt für die ökologische Betrachtung des Verfahrens. Die untersuchte Parameter sind:

Für Conti 3 a/b: Reaktionstemperatur 40°C / Verwendung von sc. CO₂

Für Conti 3 c/d: Reaktionstemperatur 27°C / Verwendung von flüssigem CO₂

	Catalyst			Psys [bar]	Tsys [°C]	React. time [min]	Liquid phase at Tsys and Psys			Gas phase at Tsys and Psys		
	Type	Mass [mg]	Pd mass [mg]				EtOH Flow [ml min ⁻¹]	NaBr [mg L ⁻¹]	H ₂ SO ₄ [mol L ⁻¹]	H ₂ [mol L ⁻¹]	O ₂ [mol L ⁻¹]	CO ₂ [mol L ⁻¹]
a/	5%Pd-TiO ₂ ; reduced	135	6,7	131	42	30	4,8	15	0,037	2,68E-02	1,36E-02	2,79E-02
b/	5%Pd-TiO ₂ ; reduced	135	6,7	131	42	30	4,8	15	0,037	1,36E-02	2,68E-02	2,79E-02
c/	5%Pd-TiO ₂ ; reduced	135	6,7	129	27	30	4,2	15	0,037	2,68E-02	1,36E-02	2,79E-02
d/	5%Pd-TiO ₂ ; reduced	135	6,7	129	27	30	4,2	15	0,037	1,36E-02	2,68E-02	2,79E-02