

Technische Universität München
Fakultät Maschinenwesen

Lehrstuhl für Thermodynamik

**Dehydrierung flüssiger organischer
Wasserstoffträger in vertikalen und
horizontalen Rohrreaktoren**

Norbert Hermann Heublein

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Maschinenwesen der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen
Grades eines

DOKTOR - INGENIEURS

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr. Peter Mayr

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer
2. Prof. Dr.-Ing. Stefan Will

Die Dissertation wurde am 21.09.2020 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät Maschinenwesen am 11.01.2021 angenommen.

ABSTRACT

Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) are substances that can be loaded with hydrogen using a chemical reaction. In the reverse reaction, stored hydrogen is released and the carrier is completely restored. In this thesis, different configurations of a tubular dehydrogenation reactor for the catalytic release of hydrogen from LOHCs are compared on the example of the carrier *N*-Ethylcarbazole. The examined vertical and horizontal configurations of a tube reactor show similar rates of hydrogen release over a wide operational range. Though, there are vast differences between the the reactor configurations in terms of heat transfer and susceptibility to a limitation of the reaction kinetics by dewetting of the catalyst. The impact of this impairing mechanism can be considerably reduced by operation at an elevated pressure or intermediate gas separation from the catalyst bed.

KURZFASSUNG

Flüssige organische Wasserstoffträger (LOHCs) sind Verbindungen, die in einer chemischen Reaktion mit Wasserstoff beladen werden können und bei der Freisetzung des gespeicherten Gases in ihre Ursprungsform zurückkehren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden am Beispiel des Trägerstoffes *N*-Ethylcarbazol unterschiedliche Konfigurationen eines Rohrreaktors zur heterogen katalysierten Freisetzung von Wasserstoff aus LOHCs verglichen. Die experimentell untersuchten vertikalen und horizontalen Konfigurationen des Dehydrierreaktors weisen über einen weiten Betriebsbereich ähnliche Freisetzungsraten auf, unterscheiden sich jedoch deutlich in Hinblick auf den radialen Wärmeeintrag und die Neigung zu einer Beeinträchtigung der Reaktionskinetik durch Entnetzung des Katalysators. Die Auswirkungen dieses Limitierungsmechanismus können durch Druckerhöhung oder apparative Gasabtrennung deutlich verringert werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	5
2.1	Wasserstoffspeicherung in flüssigen organischen Trägerstoffen . . .	5
2.2	Gleichgewichtszustand chemischer Wasserstoffspeicher	10
2.2.1	Chemisches Gleichgewicht reversibler Reaktionen	13
2.2.2	Phasengleichgewicht von Gemischen	16
2.3	Makrokinetik heterogen katalysierter Reaktionen	19
2.4	Reaktordesign	24
2.4.1	Hydrierreaktoren	24
2.4.2	Dehydrierreaktoren	28
3	METHODEN	33
3.1	Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichts	33
3.2	Aufbau der Versuchsanlage	39
3.3	Analyse von Proben des Wasserstoffträgers	42
3.4	Durchführung und Auswertung der Messungen	44
3.4.1	Zersetzungsprodukte und Katalysatoraktivität	44
3.4.2	Gleichgewichtszusammensetzung	48
3.4.3	Kinetik der Dehydrierung	49
3.4.4	Radialer Wärmeeintrag	56
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	59
4.1	Zyklenstabilität des Wasserstoffspeichers	59
4.2	Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionsgemisches	65
4.3	Bewertung des Wärmeeintrags	70
4.4	Kinetische Limitierung durch Katalysatorentnetzung	74
4.5	Vergleich vertikaler und horizontaler Reaktorkonfigurationen	82
5	FAZIT	87
A	ANHANG	91
	LITERATUR	103

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2.1	Reaktionsgleichung des LOHC <i>N</i> -Ethylcarbazol	8
Abbildung 2.2	Reaktionsmechanismus des LOHC <i>N</i> -Ethylcarbazol	8
Abbildung 2.3	Betrieb von Gasturbine mit Wasserstoff aus LOHC	10
Abbildung 2.4	Stofftransport bei heterogener Katalyse	22
Abbildung 2.5	Vertikale Rieselbetten und Blasensäulen	25
Abbildung 2.6	POLF-Konzept eines Mehrphasenreaktors	27
Abbildung 2.7	Rohrbündel-Dehydrierreaktor	30
Abbildung 2.8	Radiales Temperaturprofil Rohrreaktor	32
Abbildung 3.1	Schema des Gleichgewichtsmodells	34
Abbildung 3.2	Schema der Versuchsanlage	40
Abbildung 3.3	Temperaturprogramme von GC-FID und GC-MS	43
Abbildung 3.4	Messprofil der Voruntersuchung zur Zyklenstabilität	45
Abbildung 3.5	Profil einer Messkampagne zur Zyklenstabilität	47
Abbildung 3.6	Technische Zeichnung des Rohrreaktors	51
Abbildung 3.7	Skizze von Gasabscheidern	52
Abbildung 3.8	Übersicht der Konfigurationen des Dehydrierreaktors	54
Abbildung 4.1	Strukturformeln der Zersetzungsprodukte	60
Abbildung 4.2	Zersetzungsprodukte im Verlauf der Voruntersuchung	60
Abbildung 4.3	Zersetzungsprodukte im Verlauf einer Messkampagne	62
Abbildung 4.4	Katalysatoraktivität Dehydrierung Voruntersuchung	63
Abbildung 4.5	Katalysatoraktivität Hydrierung Voruntersuchung	64
Abbildung 4.6	Katalysatoraktivität Hydrierung	64
Abbildung 4.7	Hydrierungsgrad Gleichgewicht mit Fokus Dehydrierung	67
Abbildung 4.8	Hydrierungsgrad Gleichgewicht mit Fokus Hydrierung	68
Abbildung 4.9	Wärmeeintrag bei Gleichstromführung	71
Abbildung 4.10	Wärmeeintrag bei vertikalem Gegenstrom	73
Abbildung 4.11	Isobare Dehydrierung im horizontalen Gleichstromreaktor	74
Abbildung 4.12	Isobare Dehydrierung horizontaler Gleichstrom mit Gasabtrennung	75
Abbildung 4.13	Isobare Dehydrierung vertikaler Gegenstrom	75
Abbildung 4.14	Isobare Dehydrierung vertikaler Gegenstrom mit Gasabtrennung	76
Abbildung 4.15	Isobare Dehydrierung vertikaler Gleichstrom	77

Abbildung 4.16	Isotherme Dehydrierung vertikaler Gegenstrom mit Gasabtrennung 25 g/min	78
Abbildung 4.17	Isotherme Dehydrierung vertikaler Gegenstrom mit Gasabtrennung 35 g/min	79
Abbildung 4.18	Isotherme Dehydrierung vertikaler Gleichstrom	79
Abbildung 4.19	Wasserstoffausbeute in den verschiedenen Reaktoren	83
Abbildung A.1	Messprofil der Kampagne November – Dezember 2018	92
Abbildung A.2	Zersetzungsprodukte November – Dezember 2018	93
Abbildung A.3	Messprofil der Kampagne Mai – Juni 2019	94
Abbildung A.4	Zersetzungsprodukte Mai – Juni 2019	95
Abbildung A.5	Gleichgewichtskonzentration von 0H-NEC	96
Abbildung A.6	Gleichgewichtskonzentration von 4H-NEC	97
Abbildung A.7	Gleichgewichtskonzentration von 8H-NEC	98
Abbildung A.8	Gleichgewichtskonzentration von 12H-NEC	99
Abbildung A.9	Reaktorvergleich bei Bezug auf die Reaktortemperatur	100
Abbildung A.10	Isotherme Dehydrierung horizontal Gleichstrom 25 g/min	101
Abbildung A.11	Isotherme Dehydrierung horizontal Gleichstrom 35 g/min	101

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2.1	Vergleich der Eigenschaften prominenter LOHCs	9
Tabelle 3.1	Thermodynamische Daten der NEC-Spezies	36
Tabelle 3.2	Wärmekapazität von Wasserstoff	36
Tabelle 3.3	Dampfdrücke der NEC-Spezies	38
Tabelle 3.4	Daten der Versuchsanlage	39
Tabelle 3.5	Analysemethoden	42
Tabelle 3.6	Daten des Reaktors	50
Tabelle 3.7	Molare Massen der NEC-Spezies.	56
Tabelle 4.1	Standardreaktionsentropien von NEC	65
Tabelle 4.2	Reaktionsentropien von Referenzsystemen	66

SYMBOLVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGEN

0H-NEC	<i>N</i> -Ethylcarbazol
4H-NEC	Tetrahydro- <i>N</i> -Ethylcarbazol
8H-NEC	Octahydro- <i>N</i> -Ethylcarbazol
12H-NEC	Dodecahydro- <i>N</i> -Ethylcarbazol
FID	Flammenionisationsdetektion
GC	Gaschromatographie
h-Gls	Horizontaler Reaktor mit Gleichstromführung
h-Gls-GA	Horizontaler Reaktor mit Gleichstromführung und Gasabtrennung
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
LOHC ⁻	Unbeladener LOHC-Trägerstoff
LOHC ⁺	Beladener Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC)-Trägerstoff
MS	Massenspektroskopie
NEC	Wasserstoffspeicher basierend auf <i>N</i> -Ethylcarbazol
POLF	Presaturated One-Liquid Flow Reaktor: Mehrphasenreaktor mit Vorsättigung
v-Ggs	Vertikaler Reaktor mit Gegenstromführung
v-Ggs-GA	Vertikaler Reaktor mit Gegenstromführung und Gasabtrennung
v-Gls	Vertikaler Reaktor mit Gleichstromführung

LATEINISCHE BUCHSTABEN

a	Aktivität
C_p	Molare isobare Wärmekapazität in J/(mol K)
DoH	Hydrierungsgrad (engl. Degree of Hydrogenation)
f	Fugazität in bar
G	Freie Gibbssche Enthalpie in J
$\Delta_r G$	Freie Gibbssche Reaktionsenthalpie in J/mol
H	Enthalpie in J
\dot{H}_{H_2}	Verbrennungsenthalpiestrom eines Wasserstoffstroms in W
H_{heiz}	Spezifischer Heizwert in J/kg
$\Delta_f H$	Molare Bildungsenthalpie in J/mol
$\Delta_r H$	Molare Reaktionsenthalpie in J/mol
$\Delta_f^{\text{fl}} H$	Molare Schmelzenthalpie in J/mol
K	Gleichgewichtskonstante
\dot{m}	Massenstrom in kg/s
n	Stoffmenge in mol
\dot{n}	Stoffmengenstrom in mol/s
p	Druck in bar
p_s	Dampfdruck in bar
Q	Wärme in J
\dot{Q}	Wärmestrom in W
R_{ges}	Wärmedurchgangswiderstand in K/W
R_m	Allgemeine Gaskonstante in J/(mol K)
S	Entropie in J/K
ΔS_{irr}	Irreversibel produzierte Entropie in J/K
$\Delta_r S$	Reaktionsentropie in J/(mol K)
$\Delta_f^{\text{fl}} S$	Molare Schmelzentropie in J/(mol K)
$n\Delta_r S_{298}^\ominus$	Normierte Standardreaktionsentropie in J/(mol _{H₂} K)
T	Temperatur in °C oder K
T_m	Schmelztemperatur in °C oder K
U	Innere Energie in J

V	Volumen in m^3
\bar{V}	Molares Volumen in m^3/mol
W_v	Volumenänderungsarbeit in J
x	Stoffmengenanteil in der Flüssigphase in mol/mol
y	Stoffmengenanteil in der Gasphase in mol/mol
Y_{H_2}	Wasserstoffausbeute

GRIECHISCHE BUCHSTABEN

γ	Aktivitätskoeffizient
μ	Chemisches Potential in J/mol
ν	Stöchiometrischer Koeffizient
ξ	Reaktionslaufzahl
φ	Fugazitätskoeffizient

INDIZES

- 0H *N*-Ethylcarbazol
- 4H Tetrahydro-*N*-Ethylcarbazol
- 8H Octahydro-*N*-Ethylcarbazol
- 12H Dodecahydro-*N*-Ethylcarbazol
- 04 Teilreaktion zwischen 0H-NEC und 4H-NEC
- 48 Teilreaktion zwischen 4H-NEC und 8H-NEC
- 812 Teilreaktion zwischen 8H-NEC und 12H-NEC
- 298 Bei Standardtemperatur
 - a Am Rektorauslass
 - e Am Reaktoreinlass
 - i* Laufvariable der Komponenten eines Gemisches
 - j* Laufvariable der Teilreaktionen eines Reaktionsmechanismus
 - ° Bei Standarddruck
 - ' Eigenschaft der Flüssigphase
 - " Eigenschaft der Gasphase
- (fl) In der Flüssigphase
- (g) In der Gasphase

EINLEITUNG

In der breiten Öffentlichkeit wird das Gas Wasserstoff auch noch nach über 80 Jahren eng mit der katastrophalen Havarie des Zeppelins „Hindenburg“ am 6. März 1937 assoziiert. Die Fernsehbilder der sekundenschnellen Zerstörung des als technische Meisterleistung gefeierten Luftschiffes haben sich ähnlich der Erinnerung an den Untergang der „Titanic“ als Beispiele der technischen Fehlbarkeit in das Gedächtnis der Menschheit eingebrannt. Inzwischen wird Wasserstoff von einer Mehrheit der Experten als Energieträger der Zukunft angesehen, da er im Gegensatz zu fossilen Energieträgern nahezu unbegrenzt verfügbar und umweltschonend nutzbar ist. Obwohl gasförmiger Wasserstoff auch bei hohem Druck sicherheitstechnisch beherrschbar ist, stellt die öffentliche Furcht vor dem nie ausschließbaren Versagen der Technik eine große Hürde bei der Einführung einer Wasserstoffwirtschaft dar.

Die Technologie der flüssigen organischen Wasserstoffträger (englisch Liquid Organic Hydrogen Carriers LOHCs) bietet die Möglichkeit, Wasserstoff in großen Mengen zu speichern und zu transportieren, ohne in der Öffentlichkeit die Bilder der brennenden „Hindenburg“ hervorzurufen. Das LOHC-Konzept sieht vor, gasförmigen Wasserstoff in einer chemischen Reaktion an einen Trägerstoff zu binden, der physikalisch günstige Eigenschaften besitzt und ähnlich gehandhabt werden kann wie flüssige fossile Brennstoffe. Für die Nutzung des gespeicherten Wasserstoffes wird er in einem Dehydrierreaktor aus dem beladenen Trägerstoff freigesetzt, der hierbei wieder seine ursprüngliche Struktur annimmt und erneut mit Wasserstoff beladen werden kann. Die vorliegende Arbeit soll durch die Erweiterung des grundlegenden Verständnisses aller relevanten Prozesse bei der reversiblen Speicherung von Wasserstoff in flüssigen organischen Trägerstoffen einen Beitrag zur Entwicklung leistungsfähiger und sicherer LOHC-Anlagen leisten.

Seit den 1980er Jahren wird gezielt nach geeigneten Trägerstoffen für die Verwendung als LOHC gesucht. Abschnitt 2.1 dieser Arbeit gibt eine Übersicht

der bislang als mögliche LOHC-Trägerstoffe vorgeschlagenen Verbindungen. Im Zuge dessen werden die Eigenschaften des Trägerstoffes *N*-Ethylcarbazol diskutiert, der für den experimentellen Teil dieser Arbeit genutzt wurde. Ziel der Untersuchungen ist jedoch nicht die Bewertung von *N*-Ethylcarbazol im Vergleich zu alternativen Trägerstoffen, sondern das Schließen von Wissenslücken über die LOHC-Technologie, die von den spezifischen Eigenschaften des Trägerstoffs unabhängig sind. Der Fokus liegt hierbei auf der Entwicklung von Richtlinien für das Design von Dehydrierreaktoren.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden zahlreiche Konzepte von Reaktoren für die Wasserstofffreisetzung aus LOHCs publiziert, von denen der Großteil jedoch nicht über eine Realisierung im Labormaßstab hinausgekommen ist. Das zeigt, dass eine große Unsicherheit besteht, wie ein Reaktor zu Dehydrierung von flüssigen Wasserstoffträgern gestaltet werden muss, um den zahlreichen Anforderungen wie einer hohen Leistungsdichte und guter Skalierbarkeit gerecht zu werden.

Der horizontale Rohrreaktor ist die einzige Bauform eines Reaktors zur Dehydrierung flüssiger organischer Wasserstoffträger, die sich in einem industriellen Entwicklungsstadium befindet. Im Vergleich zu alternativen Designkonzepten besticht der horizontale Rohrreaktor durch seine geringe Komplexität: Ein horizontales Rohr wird mit einer Katalysatorschüttung gefüllt, über den Rohrmantel beheizt und vom flüssigen Trägerstoff durchströmt. Die Wahl der horizontalen statt der vertikalen Ausrichtung des Reaktors bringt jedoch erhebliche Nachteile vor allem in Hinblick auf mobile Anwendungen mit sich. Für eine faktenbasierte Abwägung zwischen den Vor- und Nachteilen horizontal und vertikal orientierter Dehydrierungsreaktoren fehlen bislang jedoch Studien, die einen direkten Vergleich dieser Reaktorbauformen unter Berücksichtigung der LOHC-spezifischen Anforderungen ermöglichen. Durch die in Abschnitt 4.5 präsentierten Messungen der Dehydrierungskinetik des flüssigen organischen Wasserstoffspeichers *N*-Ethylcarbazol in vergleichbaren Rohrreaktoren unterschiedlicher Orientierung und Strömungskonfiguration wird die Grundlage einer solchen Diskussion geschaffen.

Da dem Katalysatorbett bei der Hydrierung und Dehydrierung von LOHCs hohe Wärmeströme entzogen bzw. zugeführt werden müssen, kommt dem Thema der Wärmeübertragung beim Reaktordesign für LOHC-Anlagen besondere Bedeutung zu. In Abschnitt 4.3 werden die in unterschiedlichen Reaktorkonfigurationen durchgeführten Messungen der Dehydrierungskinetik daher in Hinblick auf den radialen Wärmedurchgang vom Heizmedium ins Zentrum des Reaktors analysiert. Im Rahmen der kinetischen Messungen wurde bei hohen Gasbelastungen im Dehydrierreaktor eine Beeinträchtigung der Freisetzung-

rate durch die Entnetzung der Katalysatoroberfläche festgestellt. Im Abschnitt 4.4 werden Ursachen und Einflussfaktoren dieses Limitierungsmechanismus gesondert analysiert. In den Abschnitten 2.3 und 2.4 werden die zum Verständnis und der Interpretation der im Kapitel 4 diskutierten Ergebnisse erforderlichen Grundlagen der Kinetik katalysierter Reaktionen und des Designs von Mehrphasenreaktoren zusammengefasst. Das Kapitel 3 vermittelt einen Überblick der Messmethodik und des Aufbaus der Versuchsanlage.

Neben dem auf alternative Trägerstoffe übertragbaren Vergleich verschiedener Reaktorkonfigurationen wird durch die vorliegende Arbeit mit der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung des auf *N*-Ethylcarbazol basierenden Wasserstoffspeichers NEC ein Beitrag zur spezifischen Reaktorauslegung für diesen Trägerstoff geleistet. Hierfür werden in Abschnitt 2.2 die thermodynamischen Grundlagen von Gleichgewichtszuständen in reaktiven Mehrphasensystemen zusammengefasst und in Abschnitt 3.1 deren Anwendung zur Simulation der Gleichgewichtsbeladung von *N*-Ethylcarbazol mit Wasserstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur erläutert. Zur Bestimmung von Anpassungsparametern des entwickelten Modells wurden Messungen der Gleichgewichtszusammensetzung des Wasserstoffspeichers NEC gemäß der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Methodik durchgeführt. In Abschnitt 4.2 werden die Ergebnisse von Simulation und Messung der Gleichgewichtszusammensetzung diskutiert. Auf Basis von Referenzdaten ähnlicher Reaktionen erfolgt eine Validierung der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung des Wasserstoffspeichers NEC.

Bei der langfristigen Anwendung von LOHCs zur periodischen Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff ist es aus ökologischen und ökonomischen Gründen von großer Bedeutung, dass der Trägerstoff auch nach vielen Hydrierungs- und Dehydrierungszyklen keine signifikanten Einbußen sowohl bei der Speicherkapazität, als auch der Speicherdynamik aufweist. Die durchgeführten Messungen zur Dehydrierungskinetik in unterschiedlichen Reaktorkonfigurationen und zur Gleichgewichtszusammensetzung des LOHC *N*-Ethylcarbazol wurden daher auch in Hinblick auf die Zyklenstabilität des Wasserstoffspeichers NEC ausgewertet. Die Methodik dieser Datenanalyse wird in 3.4.1 erläutert, die Ergebnisse werden in Abschnitt 4.1 diskutiert.

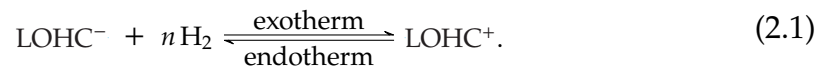
GRUNDLAGEN

2.1 WASSERSTOFFSPEICHERUNG IN FLÜSSIGEN ORGANISCHEN TRÄGERSTOFFEN

Fossile Energieträger wie Erdöl oder Steinkohle sind natürliche Speicher der Sonnenenergie, durch die über Millionen von Jahren Biomasse aus Kohlenstoffdioxid und Wasser aufgebaut wurde [1]. Die Nutzung von Solarstrom zur Elektrolyse von Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff kann als technisches Pendant der natürlichen Bildung von Biomasse betrachtet werden. Jede Speichertechnologie regenerativer Energie wird primär durch einen Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen fossiler Energieträger beurteilt, da die heutige Energiewirtschaft sich auf Basis genau dieser Eigenschaften entwickelt hat. Wasserstoff wird als mögliche Alternative zu fossilen Energieträgern betrachtet, da molekularer Wasserstoff sowohl unter Einsatz von regenerativer Energie als auch aus fossilen Energieträgern gewonnen werden kann und eine hohe gravimetrische Energiedichte aufweist. Bei der Umwandlung der stofflichen Energie von Wasserstoff in mechanische Energie werden zudem keine klimaschädlichen Substanzen produziert. Allerdings kann sich molekularer Wasserstoff mit den Eigenschaften von fossilen Trägern als Energiespeicher nicht messen. Bei Umgebungsbedingungen ist die volumetrische Energiedichte von molekularem Wasserstoff gering und es besteht die Gefahr einer unkontrollierten Freisetzung der gebundenen Energie. Damit Wasserstoff als Energieträger zu fossilen Stoffen in Konkurrenz treten kann, muss molekularer Wasserstoff somit in eine Form gebracht werden, deren Eigenschaften mit denen fossiler Energieträger vergleichbar sind.

Bei flüssigen organischen Wasserstoffträgern (Liquid Organic Hydrogen Carriers LOHCs) handelt es sich um eine Klasse organischer Moleküle, die auf Grund ihrer chemischen Struktur und ihrer physikalischen Eigenschaften dazu geeignet sind, die negativen Eigenschaften von molekularem Wasserstoff als Energieträger zu verbessern. So ist die volumetrische und gravimetrische Energiedichte von

Wasserstoffspeichern auf Basis von LOHCs auch unter Umgebungsbedingungen in der selben Größenordnung, wie die von fossilen Energieträgern. Zudem ermöglicht die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften von LOHCs zu denen flüssiger fossiler Brennstoffe die Nutzung vorhandener Technologien und Infrastruktur. Das Konzept der Wasserstoffspeicherung in LOHCs sieht wie in Gleichung 2.1 skizziert vor, einen ungesättigten organischen Trägerstoff LOHC^- in einer reversiblen chemischen Hydrierungsreaktion mit Wasserstoff H_2 zu beladen, sodass eine hydrierte Form des Trägerstoffes LOHC^+ entsteht:



Zur Freisetzung des gespeicherten Wasserstoffs wird die Lage der Gleichgewichtsreaktion in Richtung der Edukte verschoben, sodass der beladene Trägerstoff LOHC^+ zur ungesättigten Form des Trägerstoffes LOHC^- dehydriert und molekularer Wasserstoff gebildet wird. Im Idealfall erfolgt die periodische Ein- und Ausspeicherung von molekularem Wasserstoff somit lediglich durch Verschiebung der Gleichgewichtslage von Gleichung 2.1, wobei der Trägerstoff vollständig erhalten bleibt. Der stöchiometrische Faktor n in Gleichung 2.1 gibt an, welche Stoffmenge an molekularem Wasserstoff in einer bestimmten Stoffmenge des Trägerstoffes maximal gespeichert werden kann.

Da es sich bei den Prozessen der Be- und Entladung von LOHC-Wasserstoffspeichern um chemische Reaktionen handelt, muss jeweils die Reaktionsenthalpie in Form von Wärme zu- oder abgeführt werden. Der Betrag der Reaktionsenthalpie ist hierbei für die Hydrierung und die Dehydrierung gleich groß. In der Regel verläuft die Hydrierung exotherm, sodass Wärme abgeführt werden muss, während für die endotherme Dehydrierung Wärme zugeführt werden muss. Zur Erhöhung der Reaktionsraten von Hydrierung und Dehydrierung werden in der Regel heterogene Katalysatoren eingesetzt.

Die bislang als LOHCs vorgeschlagenen Verbindungen lassen sich in drei Klassen unterteilen:

- Reine Kohlenwasserstoffe mit einer Siedetemperatur unterhalb der Dehydrierungstemperatur:
Der prominenteste Vertreter dieser Klasse von LOHCs ist das Paar Toluol/Methylcyclohexan. Ursprünglich im Jahr 1983 von Taube et al. [2] zur Verwendung als reversibler Wasserstoffspeicher vorgeschlagen, werden weiterhin Forschungsarbeiten zu diesem Stoffsystem veröffentlicht und auch kommerzielle Projekte geplant. Da die Dehydrierungsreaktion vollständig in der Gasphase stattfindet, kann für diese Klasse von LOHCs beim

Reaktordesign auf umfangreiche Erfahrung aus der chemischen Industrie zurückgegriffen werden. Allerdings ist ein erheblicher apparativer Aufwand erforderlich, um den freigesetzten Wasserstoff aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch abzutrennen [3].

- Reine Kohlenwasserstoffe mit einer Siedetemperatur oberhalb der Dehydrierungstemperatur:

Auf Grund ihres geringen Dampfdruckes auch unter Dehydrierungsbedingungen liegt bei diesen LOHCs am Austritt des Dehydrierreaktors ein Zweiphasengemisch mit nur einem geringen Anteil des LOHC in der Gasphase vor. Die Produktion eines Wasserstoffstroms hoher Reinheit ist daher mit relativ geringem Aufwand zu realisieren [3, 4]. Allerdings wird durch den mehrphasigen Charakter des Reaktionsgemisches während der Dehydrierung die Komplexität des Reaktordesigns erheblich gesteigert. Der prominenteste Vertreter dieser Klasse von LOHCs ist Dibenzyltoluol, ein bereits für die Verwendung als Wärmeträgeröl industriell produzierter Kohlenwasserstoff [5].

- Kohlenwasserstoffe mit Heteroatomen [6–11]:

Bei Anwesenheit eines Heteroatoms wie Stickstoff oder Schwefel in einem mesomeren System wird dessen Stabilität im Vergleich zu reinen Kohlenwasserstoffen verringert [12]. Für die Anwendung heteroaromatischer Kohlenwasserstoffe als chemische Wasserstoffspeicher hat dies den Vorteil, dass der Betrag der Reaktionsenthalpie für die Hydrierung und Dehydrierung deutlich niedriger ist als bei reinen Kohlenwasserstoffen. Eine geringe Reaktionsenthalpie ist für die Anwendung als periodisch be- und entladene Wasserstoffspeicher vorteilhaft, da die Bereitstellung der Reaktionsenthalpie für die Dehydrierung oft nicht oder nur teilweise über prozessinterne Wärmeströme möglich ist. Zudem steigt der apparative Aufwand mit den zu übertragenden Wärmeströmen. Abbildung 2.1 zeigt die globale Reaktionsgleichung des bekanntesten Vertreters dieser Klasse von LOHCs, des Wasserstoffspeichers NEC basierend auf dem Heteroaromaten *N*-Ethylcarbazol.

In Tabelle 2.1 sind die relevanten Eigenschaften der bekanntesten LOHC-Wasserstoffspeicher basierend auf Toluol, Dibenzyltoluol und *N*-Ethylcarbazol gegenübergestellt.

Die Nutzung von *N*-Ethylcarbazol als chemischer Wasserstoffspeicher wurde erstmals von Pez et al. [13] vorgeschlagen und patentiert. Während Toluol und Dibenzyltoluol bereits für andere Anwendungen in großem Maßstab und

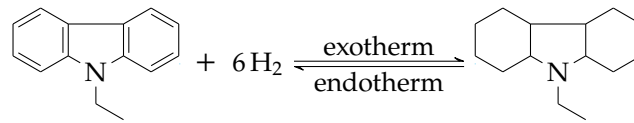


ABBILDUNG 2.1: Globale Reaktionsgleichung des Wasserstoffspeichers Wasserstoffspeicher basierend auf *N*-Ethylcarbazol (NEC) basierend auf *N*-Ethylcarbazol.

daher kostengünstig produziert werden, handelt es sich bei *N*-Ethylcarbazol um eine relativ teure Feinchemikalie. Der vollständig entladene Trägerstoff *N*-Ethylcarbazol weist zudem eine Schmelztemperatur von 69 °C auf, sodass spezielle Maßnahmen ergriffen werden müssen, um den Trägerstoff stets im flüssigen Aggregatzustand zu halten. Dies ist entweder durch eine Begrenzung der Dehydrierung auf etwa 80 % der maximalen Speicherkapazität, oder durch die Verwendung von Additiven möglich [14].

Der detaillierte Reaktionsmechanismus der reversiblen Wasserstoffspeicherung in *N*-Ethylcarbazol wurde in einer Vielzahl von Studien experimentell und auf Basis von Molekülmodellen untersucht [15–30]. Obwohl vereinzelt von Verzweigungen des Reaktionsmechanismus und dem Auftreten des Zwischenprodukts Hexahydro-*N*-Ethylcarbazol berichtet wird, herrscht in der Literatur der Konsens, dass der serielle Mechanismus gemäß Abbildung 2.2 der dominante Reaktionspfad zwischen der vollständig dehydrierten Verbindung *N*-Ethylcarbazol (0H-NEC) und dem vollständig hydrierten Dodecahydro-*N*-Ethylcarbazol (12H-NEC) ist. Als wichtigste Zwischenprodukte des seriellen Reaktionsmechanismus werden übereinstimmend Tetrahydro-*N*-Ethylcarbazol (4H-NEC) und Octahydro-*N*-Ethylcarbazol (8H-NEC) genannt.

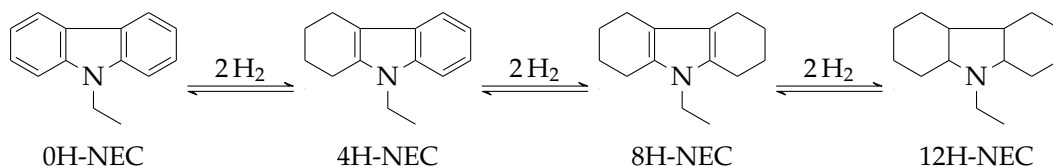


ABBILDUNG 2.2: Serieller Reaktionsmechanismus des Wasserstoffspeichers NEC basierend auf *N*-Ethylcarbazol.

Für viele Anwendungsfälle chemischer Wasserstoffspeicher sind die relativ geringe Reaktionsenthalpie und die niedrige Dehydrierungstemperatur des LOHC *N*-Ethylcarbazol von großem Vorteil. So berechneten Hampel et al. [62] etwa, dass bei der thermischen Kopplung einer Mikrogasturbine mit einem Reaktor zur Freisetzung von Wasserstoff als deren Brennstoff gemäß Abbil-

TABELLE 2.1: Vergleich relevanter Eigenschaften prominenter LOHCs basierend auf Toluol, Dibenzyltoluol und *N*-Ethylcarbazol [31].

Eigenschaft	Toluol	Dibenzyltoluol	<i>N</i> -Ethylcarbazol
Spezifische Kapazität in g _{H₂} /kg	62	62	58
Speicherdichte in g _{H₂} /L	47	56 - 58	58
Reaktionsenthalpie in kJ/mol _{H₂}	68,3	65 - 66	50 - 55
Dehydrierungstemperatur in °C	> 320	> 310	180 - 270
Siedebereich bei 1 bar in °C	110 - 111	285 - 390	270 - 280
Schmelzbereich in °C	< -95	< -34	< 5 - 68
Literatur			
- Stoffdaten	[32–35]	[32, 33, 38, 39]	[14, 32, 33, 40–44]
- Katalyse	[36]		[26, 30, 45–60]
- Reaktionsmechanismus	[37]		[15–30]
- Toxikologie			[37, 61]

dung 2.3 die Reaktionsenthalpie der Dehydrierungsreaktion vollständig aus dem heißen Abgasstrom der Mikrogasturbine gewonnen werden kann. Dies sei bei der Verwendung von Dibenzyltoluol als LOHC auf Grund der höheren Dehydrierungstemperatur und Reaktionsenthalpie nicht möglich, sodass ein Teil des freigesetzten Wasserstoffes zur Beheizung des Dehydrierreaktors verwendet werden müsse [62].

Im Rahmen von Forschungsprojekten wurde die Verwendung von LOHCs zum Antrieb von Personen- und Lastkraftwagen [63, 64], sowie zum Ausgleich schwankender Stromproduktion aus regenerativen Primärenergiequellen vorgeschlagen [65]. Ein beginnender kommerzieller Einsatz der LOHC-Technologie zeichnet sich jedoch nur auf dem Gebiet der Wasserstofflogistik ab. Der Grund hierfür ist, dass auf dem aktuellen Stand der Technik lediglich beim Transport von Wasserstoff über große Distanz die Vorteile von LOHCs ihre Nachteile gegenüber alternativen Wasserstoff- oder Stromspeichern überwiegen. Der Transport von Wasserstoff in Form eines hydrierten LOHC ist im Gegensatz zum Transport von komprimiertem oder verflüssigtem Wasserstoff unter Umgebungsbedingungen und mit geringem sicherheitstechnischem Aufwand möglich [66]. Allerdings ist bei der Nutzung des aus einem LOHC freigesetzten Wasserstoffes oft eine Nutzung von Abwärme zur Bereitstellung der Reaktionsenthalpie nicht vollständig oder nur unter großem Aufwand möglich, wodurch der Speicherwirkungsgrad beeinträchtigt wird. Zudem ist die Rate der Wasserstofffreisetzung aus LOHCs

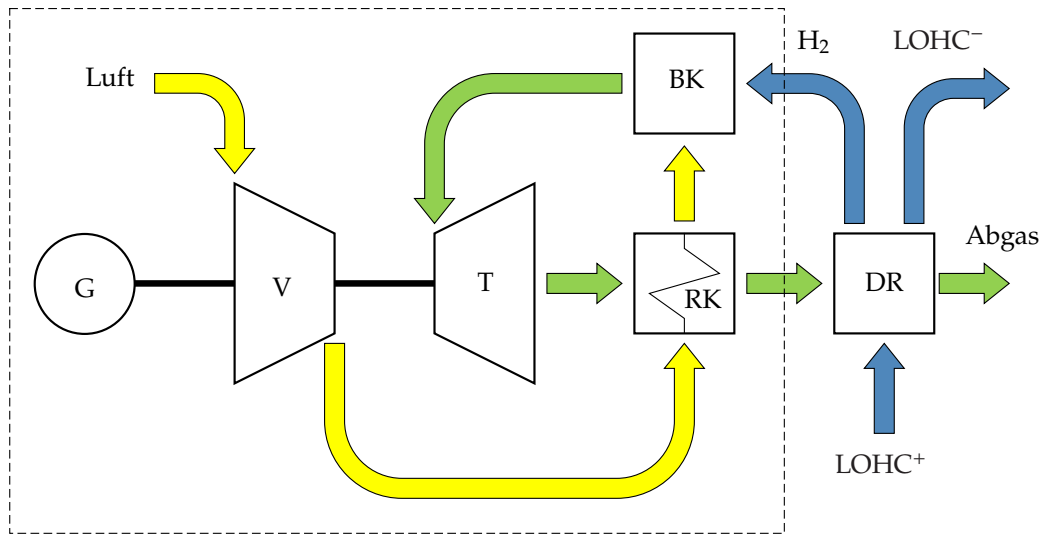


ABBILDUNG 2.3: Schema der Kopplung einer Mikrogasturbine (Generator G, Verdichter V, Turbine T, Brennkammer BK, Rekuperator RK) mit einem LOHC-Dehydrierreaktor DR nach [62].

bezogen auf die Masse und das Volumen der hierfür erforderlichen Anlage für viele Anwendungen deutlich zu gering [67].

2.2 GLEICHGEWICHTSZUSTAND CHEMISCHER WASSERSTOFFSPEICHER

Jede spontane Veränderung in der Natur verläuft in Richtung eines Gleichgewichtszustandes. Das thermodynamische Gleichgewicht eines stofflichen Systems ist dadurch gekennzeichnet, dass spontan keine makroskopischen Veränderungen der Zustandsgrößen des Systems und auch jedes Teilsystems auftreten. Das thermodynamische Gleichgewicht wird in das thermische, das mechanische, das chemische und das Phasengleichgewicht unterteilt. Ein System befindet sich im thermischen Gleichgewicht, wenn keine Temperaturgradienten innerhalb des Systems bestehen [68]:

$$dT = 0. \quad (2.2)$$

Im mechanischen Gleichgewicht gleichen sich alle auf das System wirkenden Kräfte gegenseitig aus und innerhalb des Systems bestehen keine Druckgradienten [68]:

$$dp = 0. \quad (2.3)$$

In der Technik wird das natürliche Streben nach der Erreichung von Gleichgewichtszuständen als Antrieb für erwünschte Veränderungen genutzt. So entströmt aus einem Druckgasbehälter bei Öffnung des Ventils so lange Gas in die Umgebung, bis im Behälter der gleiche Druck herrscht, wie in der Umgebung. Wird der Druck außerhalb des Behälters durch einen Kompressor erhöht, strömt das Gas wieder in den Behälter. Bei diesem Beispiel der Leerung und Befüllung eines Druckgasspeichers besteht der Gleichgewichtszustand in einem mechanischen Kräftegleichgewicht am Ventil des Behälters. Im Fall der chemischen Speicherung von Wasserstoff in LOHCs ist der Gleichgewichtszustand, der zur Be- und Entladung des Speichers genutzt wird, nicht das mechanische, sondern das chemische Gleichgewicht in Kombination mit dem Phasengleichgewicht.

Befindet sich ein stoffliches System im chemischen Gleichgewichtszustand, so gleichen sich die Reaktionsraten aller chemischen Reaktionen im System gegenseitig aus und die Anteile der verschiedenen Reaktanden bleiben konstant [68]. Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, bezeichnet bei einem chemischen Wasserstoffspeicher die Füllung bzw. Leerung des Speichers eine Änderung der Anteile der verschiedenen Spezies des Trägerstoffes. Die Be- und Entladung von LOHCs kann somit durch die gezielte Verschiebung des chemischen Gleichgewichts des flüssigen Reaktionsgemisches gesteuert werden. Hierfür ist auch das Phasengleichgewicht relevant, das die Verteilung der Komponenten eines Gemisches auf verschiedene Phasen definiert, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Im Folgenden werden die thermodynamischen Grundlagen der Berechnung von Gleichgewichtszuständen von LOHC-Wasserstoffspeichern am Beispiel der allgemeinen Reaktionsgleichung



zusammengefasst. Die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i sollen hierbei auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung positiv (Produkte) und auf der linken Seite (Edukte) negativ sein. Das flüssige Edukt A ist die mit Wasserstoff beladene Spezies des Trägerstoffes, das flüssige Produkt B ist der dehydrierte Trägerstoff. Das stoffliche System, dessen Gleichgewichtszustand beschrieben werden soll, besteht somit aus einer Gas- und einer Flüssigphase, in denen jeweils die Reinstoffe A, B und Wasserstoff H_2 vorliegen. Das System wird isobar, isotherm und geschlossen betrachtet. Die Reaktionslaufzahl ξ der Dehydrierungsreaktion wird definiert als

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (2.5)$$

mit den Stoffmengen n_i der Reaktanden i und den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten ν_i .

Gemäß dem aktuellen Wissensstand ist jede spontan ablaufende Veränderung in der Natur durch die irreversible Produktion von Entropie ΔS_{irr} charakterisiert. Als Kriterium dafür, ob in dem allgemeinen LOHC-System nach Gleichung 2.4 ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand herrscht, dient daher die Entropie S des Gesamtsystems. Im Gleichgewichtszustand soll bei konstanten Werten von Druck und Temperatur keine spontane Veränderung der Flüssigkeitszusammensetzung auftreten. Eine Änderung des Stoffmengenanteils x_A darf im Gleichgewicht somit zu keiner Entropieproduktion ΔS_{irr} führen. Für das betrachtete System gilt im Gleichgewichtszustand somit, dass eine Änderung der Systementropie dS ausschließlich durch Wärmeübertragung δQ mit der Umgebung stattfindet:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \overset{0}{\Delta S_{\text{irr}}}. \quad (2.6)$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik kann die übertragene Wärme δQ eine Änderung der inneren Energie dU des Systems, sowie die Verrichtung von Volumenänderungsarbeit $\delta W_v = -p \, dV$ bewirken:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W_v \\ \delta Q &= dU + p \, dV. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Mit Gleichung 2.6 gilt im Gleichgewichtszustand somit

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + p \, dV}{T} \\ T \, dS - \underbrace{(dU + p \, dV)}_{dH} &= 0 \\ dG &= 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

mit der differentiellen Enthalpie dH und der differentiellen Gibbsschen freien Enthalpie $dG = dH - T \, dS$. Gleichung 2.8 besagt, dass im thermodynamischen Gleichgewichtszustand die Gibbssche freie Enthalpie eines isobaren, isothermen und geschlossenen Systems konstant ist.

2.2.1 Chemisches Gleichgewicht reversibler Reaktionen

Gleichung 2.4, die allgemeine Reaktionsgleichung von LOHC-Systemen, besteht aus einer Hinreaktion, der Dehydrierung, und einer Rückreaktion, der Dehydrierung. Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand finden spontan keine makroskopischen Veränderungen der Zustandsgrößen des Systems statt, was für die reversible chemische Reaktion bedeutet, dass die Reaktionsraten r von Hin- und Rückreaktion betragsmäßig gleich und somit die Stoffmengen n_i der Reaktanden konstant sind. Dieser quasistationäre Zustand eines reaktiven Gemisches wird als *chemisches Gleichgewicht* bezeichnet, da es sich um die chemische Ausprägung des thermodynamischen Gleichgewichts eines stofflichen Systems handelt.

Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung eines reaktiven Gemisches erfolgt auf Basis von Gleichung 2.8, der notwendigen Voraussetzung aller thermodynamischer Gleichgewichtszustände. Mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung [68]

$$dG = V dp - S dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i \quad (2.9)$$

ergibt sich als Bedingung des chemischen Gleichgewichts eines reaktiven Gemisches konstanten Drucks und konstanter Temperatur

$$\sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i = 0. \quad (2.10)$$

Die partiellen Ableitungen der Gibbsschen freien Enthalpie G nach den Stoffmengen n_i werden als *chemische Potentiale* μ_i der Reaktanden i bezeichnet:

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i. \quad (2.11)$$

Unter Verwendung der Reaktionslaufzahl ξ gemäß Gleichung 2.5 ergibt sich als Gleichgewichtsbedingung

$$\begin{aligned} \sum \mu_i dn_i &= 0 \\ \sum \mu_i v_i d\xi &= 0 \\ \sum \mu_i v_i &= 0. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die Summe der chemischen Potentiale μ_i gewichtet mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i wird als Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie bezeichnet und ist im chemischen Gleichgewicht gleich null:

$$\sum \nu_i \mu_i = \Delta_r G = 0. \quad (2.13)$$

Das chemische Potential einer Komponente i des flüssigen Reaktionsgemisches kann als Summe des chemischen Potentials im Bezugszustand μ_i^* und eines Terms zur Berücksichtigung der Konzentration der Komponente im Gemisch berechnet werden:

$$\mu_i = \mu_i^* + R_m T \ln a_i. \quad (2.14)$$

Das chemische Potential im Bezugszustand μ_i^* ist dabei das chemische Potential, das die Komponente als Reinstoff bei der gleichen Temperatur, dem gleichen Druck und dem gleichen Aggregatzustand wie im Gemisch besitzen würde. Die Aktivität a_i wird in Gleichung 2.14 als allgemeines Konzentrationsmaß verwendet und wird je nach Charakter der Mischphase unterschiedlich definiert. Im Fall eines idealen flüssigen Gemisches entspricht die Aktivität a_i exakt dem Stoffmengenanteil x_i der Komponente. Für reale flüssige Mischungen wird der Unterschied zwischen der Aktivität a_i und dem Stoffmengenanteil x_i durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i beschrieben:

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (2.15)$$

In realen gasförmigen Mischphasen wird die Fugazität f_i als Konzentrationsmaß verwendet. In einem idealen Gasgemisch ist die Fugazität einer Komponente gleich ihrem Partialdruck. Der Unterschied zwischen der Fugazität f_i und dem Partialdruck p_i in einem realen Gasgemisch wird durch den Fugazitätskoeffizienten φ_i berücksichtigt. Der Partialdruck p_i der Komponente ergibt sich aus ihrem Stoffmengenanteil in der Gasphase y_i und dem Gesamtdruck p :

$$f_i = \varphi_i p_i = \varphi_i y_i p. \quad (2.16)$$

Die Aktivität a_i der Komponente i eines realen Gasgemisches ist eine dimensionslose Form der Fugazität. Zur Entdimensionierung wird die Fugazität mit der Einheit eines Drucks durch den Druck des Bezugszustandes des chemischen Potentials p^* geteilt:

$$a_i = \frac{f_i}{p^*}. \quad (2.17)$$

Analog zu Gleichung 2.13 wird auf Basis der chemischen Potentiale im Bezugszustand die Gibbssche freie Reaktionsenthalpie im Bezugszustand $\Delta_r G^*$ definiert:

$$\Delta_r G^* = \sum v_i \mu_i^*. \quad (2.18)$$

Für den chemischen Gleichgewichtszustand gilt dann

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^* + \sum v_i R_m T \ln a_i = 0 \\ \Delta_r G^* &= -R_m T \ln \left(\underbrace{\prod a_i^{v_i}}_K \right). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Über die Berücksichtigung des Einflusses der Gemischzusammensetzung auf die chemischen Potentiale ergibt sich in Gleichung 2.19 die gesuchte Möglichkeit zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionsgemisches aus den thermodynamischen Zustandsgrößen. Zur Beschreibung der Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen wird die Gleichgewichtskonstante K definiert. Im Fall der betrachteten allgemeinen Reaktionsgleichung eines LOHC-Systems gemäß Gleichung 2.4 lautet die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{|a_B|^{v_B} |a_{H_2}|^{v_{H_2}}}{|a_A|^{v_A}}. \quad (2.20)$$

Mit der allgemeinen Definition der Gibbsschen freien Enthalpie nach Gleichung 2.8 kann die Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^*$ und -entropie $\Delta_r S^*$ im Bezugszustand berechnet werden:

$$\Delta_r H^* - T \Delta_r S^* = -R_m T \ln K. \quad (2.21)$$

Die Reaktionsenthalpie und -entropie im Bezugszustand ergeben sich aus den Bildungsenthalpien $\Delta_f H_i^*$ und -entropien $\Delta_f S_i^*$ der Reaktanden i im Bezugszustand mit Gewichtung durch die stöchiometrischen Koeffizienten v_i gemäß

$$\Delta_r H^* = \sum v_i \Delta_f H_i^* \quad (2.22)$$

$$\Delta_r S^* = \sum v_i \Delta_f S_i^*. \quad (2.23)$$

Energetische und entropische Zustandsgrößen von Reinstoffen werden meist bei Standardwerten von Druck und Temperatur und dem bei diesen Bedingungen

herrschenden Aggregatzustand bestimmt und tabelliert. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante K aus den Zustandsgrößen der Reinstoffe ist somit eine Anpassung der Bildungsenthalpien und -entropien von den Standardbedingungen an den Druck, die Temperatur und den Aggregatzustand des Reaktionsgemisches erforderlich.

Die Temperatur- und Druckkorrektur der Bildungsenthalpie $\Delta_f H_i$ einer Komponente von der Standardtemperatur $T_{298} = 298,15 \text{ K}$ und dem Standarddruck $p^\ominus = 1,013 \text{ bar}$ auf die Bezugstemperatur T^* und den Bezugsdruck p^* erfolgt gemäß

$$\Delta_f H_i^* = \Delta_f H_{298,i}^\ominus + \int_{p^\ominus}^{p^*} \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right) \right] dp + \int_{T_{298}}^{T^*} C_p^\ominus dT \quad (2.24)$$

mit dem molaren Volumen \bar{V} und der molaren isobaren Wärmekapazität bei Standarddruck C_p^\ominus . Findet zwischen den beiden Zuständen ein Phasenwechsel des Reinstoffes statt, so muss zusätzlich die entsprechende Schmelz- oder Verdampfungsenthalpie berücksichtigt werden. Die Temperatur- und Druckkorrektur der Bildungsentropie $\Delta_f S_i$ erfolgt nach

$$\Delta_f S_i^* = \Delta_f S_{298,i}^\ominus - \int_{p^\ominus}^{p^*} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right) dp + \int_{T_{298}}^{T^*} \frac{C_p^\ominus}{T} dT, \quad (2.25)$$

wobei analog zur Druck- und Temperaturkorrektur der Enthalpie im Fall von Phasenübergängen zwischen den Zuständen die Schmelz- oder Verdampfungsentropie berücksichtigt werden muss.

2.2.2 Phasengleichgewicht von Gemischen

Das betrachtete allgemeine LOHC-System gemäß Gleichung 2.4 besteht aus einer Gas- und einer Flüssigphase. Sofern keine vereinfachenden Annahmen getroffen werden, liegen in beiden Phasen sowohl die be- und entladenen Spezies des Trägerstoffes als auch molekularer Wasserstoff vor. Befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht, so liegt nicht nur das Mengenverhältnis zwischen den einzelnen Komponenten gemäß des chemischen Gleichgewichtes fest, sondern auch die Verteilung der Komponenten auf die beiden Phasen. Dieser Aspekt des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes wird als *Phasengleichgewicht* bezeichnet.

Als Basis für die Berechnung der Zusammensetzungen von Gas und Flüssigkeit im Phasengleichgewicht dient die generell für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand notwendige Bedingung einer Nullstelle der differenti-

ellen Gibbschen freien Enthalpie gemäß Gleichung 2.8. Die Gibbsche freie Enthalpie ist eine Eigenschaft der Materie im betrachteten System und kann daher als Summe der Gibbschen freien Enthalpie der Materie in der Gasphase G' und der Materie in der Flüssigphase G'' betrachtet werden:

$$G = G' + G'' . \quad (2.26)$$

Daraus folgt, dass sich auch die Änderung der gesamten Gibbschen freien Enthalpie dG aus den jeweiligen Änderungen in der Gas- und in der Flüssigphase zusammensetzt. Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand gilt mit Gleichung 2.8 somit

$$\begin{aligned} dG &= dG' + dG'' = 0 \\ dG' &= -dG'' . \end{aligned} \quad (2.27)$$

Für die Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung der Komponenten eines Gemisches auf verschiedene Phasen werden chemische Reaktionen zwischen den Komponenten zunächst ausgeschlossen. Die Gesamtstoffmenge n_i jeder Komponente i im System ist somit konstant und die Änderung der Stoffmenge einer Komponente in der Flüssigphase dn_i' verläuft genau entgegengesetzt der Stoffmengenänderung dieser Komponente in der Gasphase dn_i'' :

$$\begin{aligned} dn_i &= dn_i' + dn_i'' = 0 \\ dn_i' &= -dn_i'' . \end{aligned} \quad (2.28)$$

Für das betrachtete allgemeine LOHC-System gemäß Gleichung 2.4 lauten im isothermen und isobaren Fall die totalen Differentiale der Gibbschen freien Enthalpien der Flüssigkeit G' und der Gasphase G''

$$dG' = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)'_{n_B', n_{H_2}'} dn_A' + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)'_{n_A', n_{H_2}'} dn_B' + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{H_2}} \right)'_{n_A', n_B'} dn_{H_2}' \quad (2.29)$$

und

$$\begin{aligned} dG'' &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)''_{n_B'', n_{H_2}''} dn_A'' + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)''_{n_A'', n_{H_2}''} dn_B'' + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{H_2}} \right)''_{n_A'', n_B''} dn_{H_2}'' \\ &= - \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)''_{n_B'', n_{H_2}''} dn_A' - \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)''_{n_A'', n_{H_2}''} dn_B' - \left(\frac{\partial G}{\partial n_{H_2}} \right)''_{n_A'', n_B''} dn_{H_2}' . \end{aligned} \quad (2.30)$$

Aus Gleichung 2.27 ergibt sich unter Verwendung des chemischen Potentials μ_i der Komponenten i nach Gleichung 2.11 für den Gleichgewichtszustand

$$dG = (\mu'_A - \mu''_A) dn'_A + (\mu'_B - \mu''_B) dn'_B + (\mu'_{\text{H}_2} - \mu''_{\text{H}_2}) dn'_{\text{H}_2} = 0. \quad (2.31)$$

Zur Erfüllung dieser Gleichung müssen alle Terme in Klammern gleich Null sein. Als notwendige Voraussetzung für das Phasengleichgewicht gilt somit, dass für jede Komponente i das chemische Potential in der Flüssigphase μ'_i gleich dem chemischen Potential der Komponente in der Gasphase μ''_i sein muss:

$$\mu'_i = \mu''_i. \quad (2.32)$$

Im Zusammenhang des chemischen Gleichgewichtes wurde gemäß Gleichung 2.14 das chemische Potential einer Gemischkomponente als Summe des chemischen Potentials der Komponente als Reinstoff in einem bestimmten Bezugszustand und eines Terms zur Berücksichtigung des Mengenanteils der Komponente an dem Gemisch dargestellt. Die Darstellung der chemischen Potentiale im Phasengleichgewicht gemäß Gleichung 2.32 erfolgt analog:

$$\mu_i^{*'} + R_m T \ln a_i' = \mu_i^{*''} + R_m T \ln a_i''. \quad (2.33)$$

Die Aktivitäten a_i' in der Flüssig- und a_i'' in der Gasphase werden durch die Aktivitätsdefinitionen für reale flüssige Gemische nach Gleichung 2.15 und für reale Gasgemische nach Gleichung 2.17 ersetzt:

$$\mu_i^{*'} + R_m T \ln (\gamma_i x_i) = \mu_i^{*''} + R_m T \ln \left(\frac{f_i}{p^{*''}} \right). \quad (2.34)$$

Für den Fall, dass die Flüssigphase ausschließlich aus der Komponente i besteht gilt

$$\mu_i^{*'} = \mu_i^{*''} + R_m T \ln \left(\frac{f_i^*}{p^{*''}} \right). \quad (2.35)$$

Die Fugazität f_i^* ist hierbei proportional zum Dampfdruck $p_{s,i}$ der Komponente i als Reinstoff. Durch die Kombination von Gleichung 2.33 und Gleichung 2.35 können die chemischen Potentiale im Bezugszustand eliminiert werden und es

ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen den Stoffmengenanteilen der Komponente i in der Flüssigphase x_i und in der Gasphase y_i :

$$\begin{aligned} \mu_i^{*''} + R_m T \ln \left(\frac{f_i^*}{p^{*''}} \right) + R_m T \ln (\gamma_i x_i) &= \mu_i^{*''} + R_m T \ln \left(\frac{f_i}{p^{*''}} \right) \\ R_m T \ln (\gamma_i x_i) &= R_m T \ln \left(\frac{f_i}{p^{*''}} \right) - R_m T \ln \left(\frac{f_i^*}{p^{*''}} \right) \\ \ln (\gamma_i x_i) &= \ln \left(\frac{f_i}{p^{*''}} \right) - \ln \left(\frac{f_i^*}{p^{*''}} \right) \\ \gamma_i x_i &= \frac{f_i}{f_i^*}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Handelt es sich sowohl bei der Flüssig- als auch der Gasphase um ideale Mischungen, so vereinfacht sich Gleichung 2.36 zu

$$x_i = \frac{y_i p}{p_{s,i}}. \quad (2.37)$$

Diese als *Raoult'sches Gesetz* bekannte Gleichung ermöglicht für ideale Mehrphasengemische die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung beider Phasen auf Basis der Reinstoffdampfdrücke $p_{s,i}$.

2.3 MAKROKINETIK HETEROGEN KATALYSierter REAKTIONEN

Der maximale Umsatz einer chemischen Reaktion wird durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt und ist bei konstanten Werten von Druck und Temperatur unveränderlich. Die Geschwindigkeit, mit der sich ein reaktives Gemisch seiner Gleichgewichtszusammensetzung annähert, ist hingegen von zahlreichen Faktoren abhängig und kann gezielt beeinflusst werden. Die Mikrokinetik beschreibt ausschließlich den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion, während die Makrokinetik auch den Einfluss von Wärme- und Stofftransportprozessen auf die Rate einer chemischen Reaktion berücksichtigt [69].

Bei der chemischen Reaktion zweier Moleküle durchlaufen diese einen Übergangszustand, der energetisch höher liegt als die Edukte und die Produkte. Die Differenz zwischen der mittleren Energie der Edukte und der Energie des Übergangszustandes wird als Aktivierungsenergie bezeichnet. Je höher die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion ist, umso geringer ist die Reaktionsrate

bei einer bestimmten Temperatur [70]. Wird die Energie des Übergangszustandes durch die Bindung an einen Hilfsstoff verringert, sinkt die Aktivierungsenergie und die Reaktionsrate wird erhöht. Ein solcher Hilfsstoff, der durch die reversible Bildung eines energetisch günstigen Übergangszustandes die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion senkt ohne dabei selbst verbraucht zu werden, wird als Katalysator bezeichnet [70]. Liegen der Katalysator und die Edukte in unterschiedlichen Phasen vor, spricht man von heterogener Katalyse. Zur Steigerung der Reaktionsraten von LOHC-Wasserstoffspeichern bei der chemischen Be- und Entladung des Trägerstoffes werden nahezu ausschließlich [59] Feststoffe als heterogene Katalysatoren eingesetzt. Obwohl durch den Einsatz von Katalysatoren die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts einer chemischen Reaktion nicht beeinflusst wird, können durch die unterschiedliche Wirkung auf die Aktivierungsenergien paralleler Teilreaktionen unerwünschte Nebenreaktionen begünstigt oder gehemmt werden.

Bei der Dehydrierungsreaktion des Wasserstoffspeichers NEC basierend auf *N*-Ethylcarbazol wurden mit Palladium [47, 52, 58, 71] und Platin [45] als Katalysatormaterial die höchsten Reaktionsraten erzielt [56]. Amende et al. [29, 72] stellten für Pd(111)-Einkristalle im Vergleich zu Pt(111)-Einkristallen eine höhere katalytische Aktivität bezüglich der Dealkylierung fest, einer unerwünschten Nebenreaktion bei der Dehydrierung von NEC. Eine vergleichbare Studie zum Einfluss der Morphologie von Platin auf die katalytische Aktivität zeigte, dass eine hohe Anzahl an Defektstellen in der Struktur von Platin-Nanopartikeln die Bildung von Nebenprodukten begünstigt [22, 48]. Durch Kustov et al. [60] wurde erstmals nachgewiesen, dass bimetallische Katalysatoren das Potential besitzen, eine höhere Aktivität bei der Dehydrierung von NEC zu erzielen als jedes der eingesetzten Metalle allein. Dies wurde von Jiang et al. [51] durch den direkten Vergleich eines reinen Palladiumkatalysators mit einem Palladium-Gold-Katalysator bestätigt. Der bimetallische Katalysator erzielte eine wesentlich höhere Dehydrierungsaktivität, wobei als optimales Stoffmengenverhältnis von Palladium zu Gold der Faktor 3 bestimmt wurde. Als preisgünstige Alternative zu Edelmetallkatalysatoren untersuchten Ali et al. [73] den Einsatz von Raney-Nickel zur Katalyse der Hydrierung und Dehydrierung des Wasserstoffspeichers NEC.

Neben der Anwesenheit eines Katalysators wird die Mikrokinetik einer chemischen Reaktion auch dadurch bestimmt, wie viele Eduktmoleküle in einem Reaktionsvolumen mit einer ausreichenden Stoßenergie aufeinandertreffen. Die Mikrokinetik besteht somit aus einem Konzentrations- und als Maß für die Stoßenergie einem temperaturabhängigen Anteil. Da jede chemische Reaktion grundsätzlich reversibel ist und zu einem bestimmten Teil auch Rückreaktionen

der gebildeten Produkte zu den eigentlichen Edukten stattfinden, sind für die Mikrokinetik die Konzentrationen sowohl der Edukte als auch der Produkte relevant. Auf Grund der wesentlich höheren Reaktionsrate an der Oberfläche des Katalysators als in der Kernströmung des Reaktionsgemisches wird die Reaktionsrate einer heterogen katalysierten Reaktion nur durch die Bedingungen direkt am Katalysator bestimmt. Daher wird die Makrokinetik heterogen katalysierter Reaktionen auch maßgeblich durch den Wärme- und Stofftransport zwischen der Kernströmung des Reaktionsgemisches und der Katalysatoroberfläche bestimmt [70].

Da bei heterogener Katalyse die chemische Reaktion überwiegend an der Grenzfläche zwischen dem festen Katalysator und den flüssigen oder gasförmigen Reaktanden stattfindet, muss zur optimalen Wirkung des Katalysators seine freie Oberfläche maximiert werden. Hierfür wird der Katalysator in möglichst kleinen Clustern auf einem Trägermaterial fixiert, das selbst meist nicht katalytisch wirksam ist. Als Katalysatorträger werden oft feinporige Feststoffe mit großen spezifischen Oberflächen von mehreren hundert m^2/g verwendet, die makroskopisch als ungeordnete Partikelschüttungen oder als Beschichtung einer unporösen Trägerstruktur in den Reaktor eingebracht werden [74]. Obwohl der Katalysatorträger primär dazu dient, das aktive Katalysatormaterial stabil auf einer möglichst großen und zugänglichen Oberfläche zu fixieren, kann das Trägermaterial auch Einfluss auf die Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators nehmen [74]. Als Katalysatorträger für die Dehydrierungsreaktion des Wasserstoffspeichers NEC wird überwiegend Al_2O_3 verwendet. Von Wang et al. [30, 50, 71, 75] wurde ein Trägermaterial aus reduziertem Graphenoxid entwickelt, das mit Palladium als aktivem Katalysator eine wesentlich höhere Aktivität bei der Dehydrierung des Wasserstoffspeichers NEC zeigte als Pd auf Al_2O_3 als Referenzkatalysator. Auch Kohlenstoffnanoröhren wurden in Kombination mit Palladium für die Katalyse der Dehydrierung von NEC eingesetzt [52]. Neben der hohen katalytischen Aktivität dieses Materials konnte in fünf aufeinanderfolgenden Be- und Entladungszyklen auch die Stabilität des Katalysators nachgewiesen werden. Mit TiO_2 wurde von Kustov et al. [60], Jiang et al. [45] und Gong et al. [55] eine alternative Keramik zu Al_2O_3 als Katalysatorträger verwendet. In einem Vergleich von Pt/ TiO_2 zu kommerziellem Pd/ Al_2O_3 zeigte der Katalysator auf TiO_2 eine deutlich höhere Aktivität und Selektivität [45].

Abbildung 2.4 nach [76] zeigt das Schema eines porösen Katalysatorträgers mit Katalysatorclustern auf der inneren Oberfläche. Das skizzierte Beispiel der Hydrierungsreaktion eines flüssigen Edukts E mit Wasserstoff H_2 zu einem flüssigen Produkt P entspricht der Beladung eines LOHC mit Wasserstoff. Die Reaktanden durchlaufen hierbei seriell die folgenden Schritte:

- Stoffübergang von Wasserstoff aus der Gasphase in die Flüssigphase (Lösung),
- Diffusion von Wasserstoff durch die laminare Grenzschicht an der Phasengrenze von Gas und Flüssigkeit,
- konvektiver Stofftransport in der Kernströmung der Flüssigphase,
- Diffusion von Wasserstoff und dem Edukt E durch die laminare Flüssigkeitsgrenzschicht an der äußeren Oberfläche des Katalysatorträgers,
- Diffusion von Wasserstoff und dem Edukt E durch die Poren des Katalysatorträgers,
- chemische Reaktion an der Oberfläche des Katalysatorclusters,
- Diffusion des Produkts P durch die Poren des Katalysatorträgers,
- Diffusion des Produkts P durch die laminare Flüssigkeitsgrenzschicht an der äußeren Oberfläche des Katalysatorträgers.

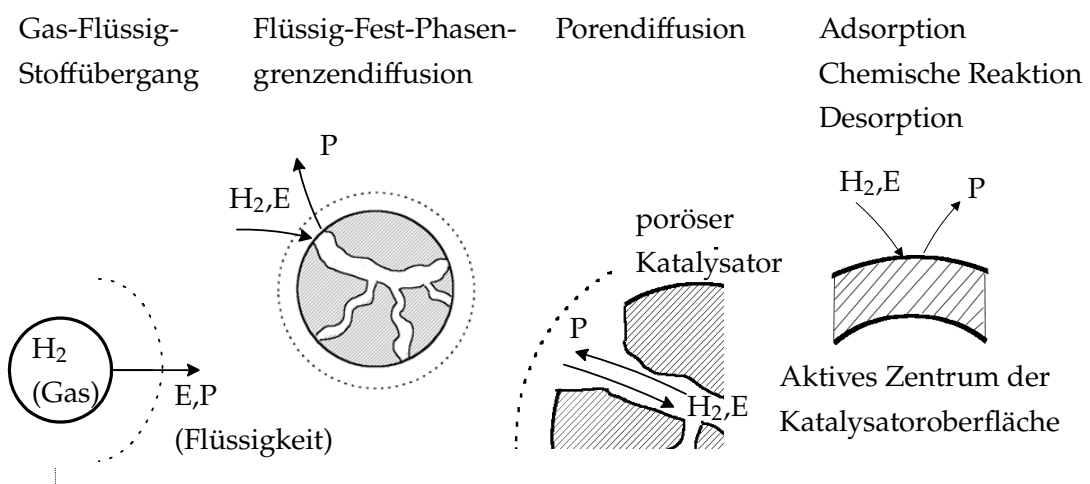


ABBILDUNG 2.4: Transportschritte bei der heterogen katalysierten Hydrierung eines flüssigen Edukts nach [76].

Bei der heterogen katalysierten Wasserstofffreisetzung aus LOHCs finden analoge Transportschritte des beladenen Edukts $LOHC^+$ und des unbeladenen Produkts $LOHC^-$ zwischen der Kernströmung der Flüssigphase und den aktiven Katalysatorzentren statt. Auf Grund des Kapillardrucks herrscht in den Poren des Katalysatorträgers ein höherer Druck als in der flüssigen Kernströmung, wodurch sich ein Gradient der Wasserstoffkonzentration in der Flüssigkeit zwischen der äußeren Oberfläche des Katalysatorträgers und den aktiven Katalysatorzentren auf der inneren Oberfläche des Katalysatorträgers bilden kann. Bei

seiner Bildung an der Katalysatoroberfläche liegt der Wasserstoff in Lösung vor und wird zunächst diffusiv in Richtung des Konzentrationsgradienten in den Katalysatorporen transportiert [77]. Überschreitet die Wasserstoffkonzentration in der Flüssigkeit die Sättigungskonzentration, können sich an Keimstellen des Katalysatorträgers Gasblasen bilden. Bei der Ablösung gebildeter Gasblasen von der Katalysatoroberfläche und ggf. ihrem Entweichen aus den Poren wird der Wärme- und Stofftransport durch die Flüssigkeitsschicht massiv beeinflusst [77].

Ist die Rate einer der genannten Transportschritte bei der heterogenen Katalyse wesentlich geringer als die mikrokinetische Reaktionsrate am Katalysatorcluster, so wird die Makrokinetik der Stoffumsetzung nicht durch die Rate der chemischen Reaktion, sondern durch die des Stofftransports dominiert. Generell hat die serielle Folge mehrerer Stofftransportschritte bei der heterogenen Katalyse jedoch die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten der Komponenten eines Reaktionsgemisches zwischen der Kernströmung und den aktiven Katalysatorzentren auf der inneren Oberfläche des Trägermaterials zur Folge. Die für die Mikrokinetik einer chemischen Reaktion maßgeblichen Konzentrationen sind bei der heterogenen Katalyse somit stets geringer als die messtechnisch erfassbaren Konzentrationen in der Kernströmung. Das Ausmaß der Beeinträchtigung der Mikrokinetik durch den Stofftransport ist hierbei von zahlreichen Faktoren abhängig:

- Fläche der Phasengrenzen zwischen Gas und Flüssigkeit, sowie zwischen Flüssigkeit und Oberfläche des Katalysatorträgers,
- Dicke der laminaren Grenzschichten an den Phasengrenzen,
- Geometrie und Porosität des Katalysatorträgers,
- Geometrie der Poren des Katalysatorträgers,
- Diffusionskoeffizienten der Reaktanden.

Auf Grund der relativ hohen molaren Masse von flüssigen organischen Wasserstoffträgern kann bei der katalytischen Dehydrierung von LOHCs die Makrokinetik durch die geringe Diffusionsrate des Trägerstoffs durch die Poren des Katalysatorträgers beeinträchtigt werden. Für den Wasserstoffspeicher NEC untersuchten Peters et al. [54] den Einfluss des Stofftransports auf die Makrokinetik der Dehydrierung, indem sie unporöse Al_2O_3 -Kugeln mit unterschiedlichen Schichtdicken eines porösen Al_2O_3 -Katalysatorträgers beschichteten und diesen mit Platin als Katalysator aktivierten. Relativ zur eingesetzten Masse an Platin wurde eine umso höhere Dehydrierungsaktivität der Katalysatoren erzielt, je

dünnere die Schicht des porösen Katalysatorträgers war. Bei der Entwicklung von Katalysatorträgern für die Dehydrierung von LOHCs kann durch eine Berücksichtigung des Diffusionsverhaltens der Trägerstoffe somit eine erhebliche Steigerung der Katalysatoraktivität erzielt werden. Für eine detaillierte makrokinetische Modellierung der Dehydrierung von chemischen Wasserstoffspeichern sind jedoch umfangreiche Daten der Diffusionskoeffizienten des Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur erforderlich. Bislang wurden lediglich für das LOHC Dibenzyltoluol umfangreiche Messungen der Diffusionskoeffizienten durchgeführt [38].

2.4 REAKTORDESIGN

Sowohl bei der Hydrierung als auch bei der Dehydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern ist der Reaktor ein dreiphasiges System aus festem Katalysator, flüssigem Trägerstoff und gasförmigem Wasserstoff. Im Folgenden werden die Grundlagen des Designs von Mehrphasenreaktoren mit Fokus auf den Einsatz in LOHC-Anlagen zusammengefasst. Obwohl die Prozesse der Hydrierung und der Dehydrierung von flüssigen Wasserstoffträgern jeweils spezifische Anforderungen an den Katalysator und das Reaktordesign besitzen, ist die Nutzung eines einzigen entsprechend konzipierten Reaktors für beide Reaktionen prinzipiell möglich [78–81].

2.4.1 Hydrierreaktoren

Für die Auslegung von Reaktoren für die Hydrierung von LOHCs kann auf die umfangreiche Erfahrung der petrochemischen Industrie mit dem Bau von Anlagen für ähnliche Prozesse zurückgegriffen werden. So werden beim Hydrocracken schwere Rohölfraktionen kontinuierlich unter Wasserstoffatmosphäre bei hohem Druck (bis 140 bar) und hoher Temperatur (bis 385 °C) mit heterogenen Katalysatoren in leichtere Kohlenwasserstoffe gespalten [82]. Als Reaktoren werden hierbei in der Regel vertikale Rieselbettreaktoren verwendet, in denen wie in Abbildung 2.5a skizziert das flüssige Reaktionsgemisch von oben nach unten über eine Katalysatorschüttung rieselt und das Gas eine kontinuierliche Phase im Zwischenraum der Schüttung bildet [82].

Die Hydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern erfolgt unter ähnlichen Bedingungen und wird daher abgesehen von absatzweise betriebenen Laborreaktoren ebenfalls überwiegend in vertikalen Rieselbettreaktoren durchgeführt [84]. Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, wird die Reaktionsrate heterogen

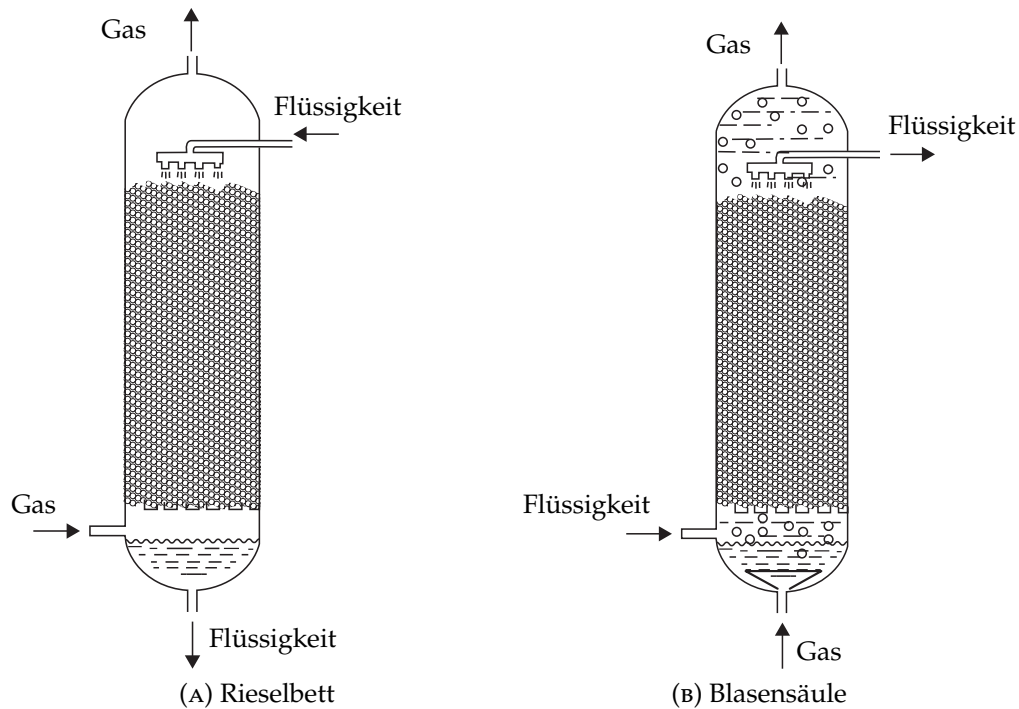


ABBILDUNG 2.5: Strömungsführung in vertikalen Mehrphasenreaktoren nach [83].

katalysierter Reaktionen auch von Stofftransportprozessen beeinflusst. Im Fall der Hydrierung von flüssigen Trägerstoffen ist der Transport von Wasserstoff aus der Gas- in die Flüssigphase der potentiell limitierende Transportschritt. Um die Mikrokinetik der chemischen Reaktion am Katalysator nicht zu beeinträchtigen, muss im Reaktor eine große Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit für den Stofftransport zur Verfügung stehen. In vertikalen Rieselbettreaktoren ist dies der Fall, da die Flüssigkeit in einem Film über die Partikel der Katalysatorschüttung fließt. Die Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit entspricht somit näherungsweise der Oberfläche der Katalysatorschüttung und kann durch eine Verringerung des Partikeldurchmessers vergrößert werden. Allerdings ist in Rieselbettreaktoren die Fließgeschwindigkeit der Flüssigphase relativ gering, sodass es zu einer Limitierung der Reaktionskinetik durch den Stofftransport zwischen dem Flüssigkeitsfilm und der Katalysatoroberfläche kommen kann [84]. Zudem ist in Rieselbettreaktoren durch die geringe Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigphase und die geringe Wärmeleitfähigkeit der kontinuierlichen Gasphase der radiale Wärmetransport zwischen der exothermen Reaktionszone und der Reaktorhülle stark eingeschränkt [85].

Bildet in den Zwischenräumen der Katalysatorschüttung eines Mehrphasenreaktors die Flüssigkeit die kontinuierliche Phase, so spricht man von einem Blasensäulenreaktor. Im Gegensatz zu Rieselbetten können vertikale Blasensäulen in beiden Richtungen von der Flüssigphase durchströmt werden, in der Regel werden Blasensäulenreaktoren jedoch wie in Abbildung 2.5b skizziert mit aufwärts gerichteter Flüssigkeitsströmung betrieben [86]. Im Vergleich zu Rieselbetten ermöglichen Blasensäulen höhere Raten des radialen Wärmetransports [85] und des Stofftransports zwischen der Flüssigkeit und der Katalysatoroberfläche [86], da die Flüssigkeit aktiv durch das Katalysatorbett gepumpt werden kann und die Katalysatorschüttung vollständig benetzt ist [87]. Der Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase ist in Blasensäulen jedoch nicht so intensiv wie in Rieselbetten. Somit eignen sich Blasensäulenreaktoren vor allem für Reaktionen, deren Makrokinetik durch den Stofftransport zwischen der Flüssigkeit und der Katalysatoroberfläche limitiert wird, während Rieselbettreaktoren für Reaktionen mit kinetischer Limitierung durch den Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase besser geeignet sind [87].

Während Rieselbett- und Blasensäulenreaktoren jeweils nur zur Intensivierung eines einzigen Transportschrittes geeignet sind, bietet das in 2.6a skizzierte Konzept des *Presaturated One Liquid Flow*-Reaktors (POLF) die Möglichkeit, sowohl den Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase als auch zwischen Flüssigkeit und Katalysatoroberfläche zu intensivieren [88, 89]. Hierfür werden die beiden Transportschritte räumlich voneinander getrennt und in zwei unterschiedlichen Apparaten durchgeführt. In einem sogenannten Vorsättiger werden Gas und Flüssigkeit ohne Anwesenheit des Katalysators intensiv miteinander in Kontakt gebracht, sodass sich das Gas ohne chemische Reaktion bis zur Sättigungskonzentration in der Flüssigkeit löst. Die gesättigte Flüssigkeit wird anschließend mit vergleichsweise hoher Geschwindigkeit durch den eigentlichen Reaktor mit der Katalysatorschüttung gepumpt, wodurch hohe Stofftransportraten zwischen der Flüssigkeit und der Katalysatoroberfläche erzielt werden können. Da bei Hydrierungsreaktionen in der Regel wesentlich mehr Wasserstoff chemisch gebunden wird als physikalisch in der Flüssigkeit löslich ist, muss bei POLF-Reaktoren für einen vollständigen Reaktionsumsatz jedoch ein großer Teil des Produkts rezirkuliert werden.

Von Fochler [90] wurde der in Abbildung 2.6b skizzierte Schlaufenreaktor nach dem POLF-Konzept für die Hydrierung des LOHC *N*-Ethylcarbazol eingesetzt. Durch die Auslagerung der Kontaktierung von Gas und Flüssigkeit konnte der Hydrierreaktor wesentlich kompakter gestaltet werden, als dies in Form eines Blasensäulen- oder Rieselbettreaktors möglich gewesen wäre. Da ein POLF-Reaktor flexibler gestaltet werden kann als Blasensäulen- oder Rieselbettreaktoren, eignet

sich das POLF-Konzept in besonderem Maß für den Einsatz in LOHC-Anlagen, in denen ein einziger Reaktor sowohl für die Dehydrierung als auch für die Hydrierung des Trägerstoffes genutzt werden soll [78–81].

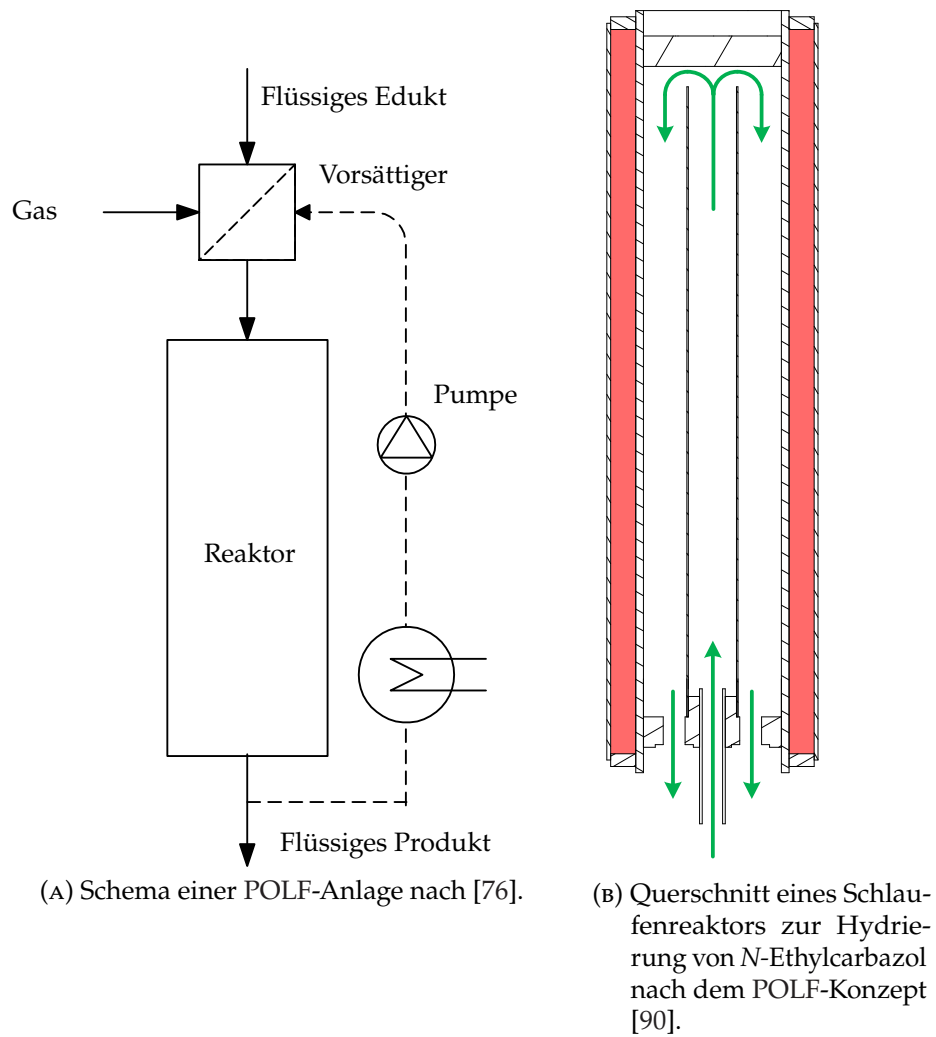


ABBILDUNG 2.6: Alternatives Konzept für Mehrphasenreaktoren: Presaturated One-Liquid Flow (POLF).

2.4.2 Dehydrierreaktoren

Im Gegensatz zur Hydrierung gibt es im Fall der heterogen katalysierten Dehydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern keine bereits industriell umgesetzten Prozesse, die in allen relevanten Eigenschaften denen der LOHC-Dehydrierung ähneln [91]. Aus diesen speziellen Eigenschaften resultieren die folgenden Anforderungen an das Design von Reaktoren für die Dehydrierung von LOHCs:

- **Stark endothermer Verlauf der Reaktion:**
Um eine gleichmäßig hohe Reaktionsrate im gesamten Reaktor zu erzielen, dürfen trotz hoher Wärmeströme keine großen radialen Temperaturgradienten entstehen. Der Wärmeeintrag muss somit über eine große spezifische Übertragungsfläche erfolgen und auch innerhalb des Reaktors muss eine gute Wärmeübertragung gewährleistet sein. Zudem kann auf Grund der Endothermie der Dehydrierungsreaktion die Lage des chemischen Gleichgewichtes durch Temperaturerhöhung in Richtung der Produkte verschoben werden. Durch einen axialen Temperaturgradienten mit Anstieg in Strömungsrichtung des Trägerstoffes kann bei gleicher mittlerer Temperatur der Umsatz gesteigert werden [92].
- **Niedrige Zersetzungstemperatur des Trägerstoffes:**
Auf Grund der niedrigen Zersetzungstemperatur organischer Wasserstoffträger darf der Wärmeeintrag nicht mit zu hohen Wandtemperaturen erzielt werden. Folglich ist eine große spezifische Übertragungsfläche erforderlich. Je länger die Verweilzeit des vollständig dehydrierten LOHC im Reaktor ist, umso höher ist die Bildungsrate unerwünschter Zerfallsprodukte. Zur Maximierung der Zyklenstabilität des LOHC sollte daher eine Rezirkulation des flüssigen Produkts vermieden und eine enge Verweilzeitverteilung sichergestellt werden.
- **Bildung von Wasserstoff nur an Kontaktstellen von Flüssigkeit und festem Katalysator:**
Zur Maximierung des Katalysatorwirkungsgrades muss stets eine Kontaktierung der gesamten Katalysatorschüttung mit Flüssigkeit gewährleistet sein.
- **Diffusiver Stofftransport zwischen der Katalysatoroberfläche und der Flüssigkeit:**
Zur Vermeidung einer flüssigkeitsseitigen Stofftransportlimitierung der

Dehydrierungskinetik sollte die laminare Grenzschicht an der Katalysatoroberfläche so dünn wie möglich sein.

- Hohes Volumenverhältnis von freigesetztem Gas zu flüssigem Trägerstoff: Da die Mikrokinetik und die Lage des chemischen Gleichgewichtes der Dehydrierungsreaktion neben der Temperatur auch vom Druck abhängen, sollte der Druckgradient im Reaktor auf Grund des Druckverlustes der Zweiphasenströmung durch das Katalysatorbett gering gehalten werden. Zudem muss eine mögliche Beeinflussung des Katalysatorwirkungsgrades durch den Gasanteil der Zweiphasenströmung beim Design des Reaktors berücksichtigt werden.
- Flüssiges Edukt hat höheren Dampfdruck als flüssiges Produkt: Auch bei geringen Dampfdrücken geht auf Grund des hohen Volumenverhältnisses zwischen gebildetem Wasserstoffgas und flüssigem Trägerstoff eine signifikante Menge des Trägerstoffes in die Gasphase über. Da das hydrierte Edukt einen höheren Dampfdruck besitzt als das dehydrierte Produkt, sinkt der Reaktionsumsatz, wenn der Eduktanteil der Gasphase nicht intern oder extern rezirkuliert wird.

LIMITIERUNG BEI HOHEM GASANTEIL

Bezüglich der Auswirkung des hohen Volumenanteils des gebildeten Gases auf die Makrokinetik der Dehydrierung wurden bislang keine gesicherten Erkenntnisse publiziert. Zenner et al. [63] führten in dem in Abbildung 2.7 dargestellten vertikalen Rohrbündelreaktor mit unterschiedlichen Katalysatorträgergeometrien Messungen zur Dehydrierungskinetik des Wasserstoffspeichers NEC basierend auf *N*-Ethylcarbazol durch. Die hierbei gemessene Abnahme des Reaktionsumsatzes mit steigendem LOHC-Durchfluss führen die Autoren auf eine Verringerung der aktiven Katalysatoroberfläche mit zunehmendem Gasanteil in der Zweiphasenströmung durch den Reaktor zurück.

Peters et al. [46] stellten in einer Folgestudie unter Verwendung eines ähnlichen Reaktordesigns ebenfalls eine Abnahme des Umsatzes mit steigendem LOHC-Durchfluss fest, erklärten dies jedoch durch die abnehmende Verweilzeit der Flüssigkeit im Reaktor bei steigendem Gasanteil. Auch Preuster [31] folgert aus Messungen der Dehydrierungskinetik in einem horizontalen Rohrreaktor, dass ein zunehmender Gasanteil der Zweiphasenströmung durch das Katalysatorbett zu einer Abnahme des Umsatzes durch die Verringerung der Verweilzeit der Flüssigkeit im Reaktor führt. Incedag [91] leitet aus bestehendem Wissen zu physikalisch ähnlichen Prozessen mögliche Interaktionsmechanis-

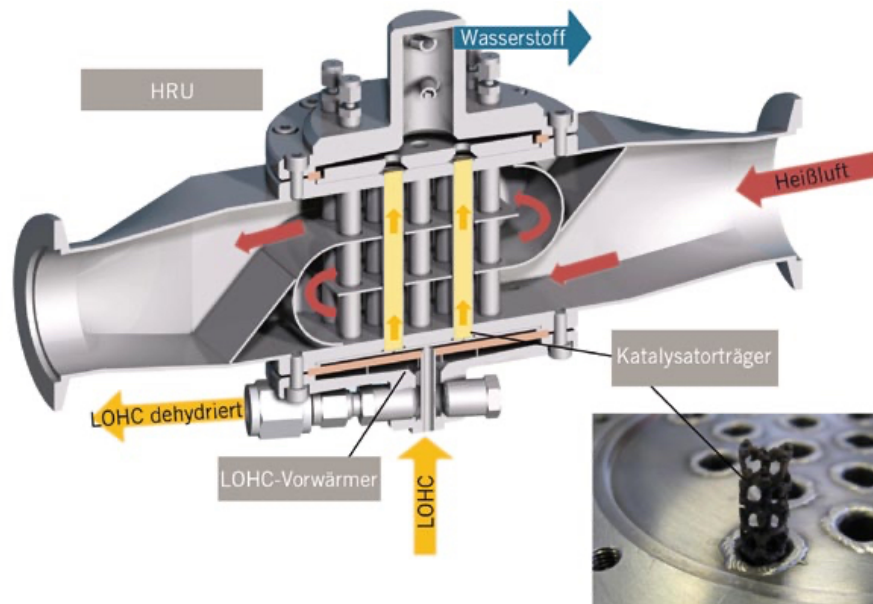


ABBILDUNG 2.7: Schema eines in den Abgasstrahl eines PKW integrierten Dehydrierreaktors HRU (Hydrogen release unit) [63].

men zwischen dem bei der Dehydrierung von LOHCs gebildeten Gas und dem Katalysatorwirkungsgrad ab:

- **Dampfentwicklung beim Sieden:**
Der beim Sieden einer Flüssigkeit an einer beheizten Oberfläche übertragene Wärmestrom kann als Analogon zur Reaktionsrate bei der heterogen katalysierten Dehydrierung von LOHCs betrachtet werden. Die beim Sieden gebildeten Dampfblasen nehmen durch Anlagerung an die Heizfläche, Induktion von Konvektion und Turbulenz beim Ablösen von der Heizfläche und Koaleszenz zu einem geschlossenen Dampffilm an der Heizfläche bei Überschreitung einer kritischen Wärmestromdichte erheblichen Einfluss auf die Wärmeübertragung [93]. Beim Design von Apparaten zur Wärmeübertragung an eine siedende Flüssigkeit (Analogon eines Dehydrierreaktors) wird das Verständnis dieser Mechanismen zur Maximierung der übertragbaren Wärmestromdichte genutzt.
- **Gasentwicklung bei der Elektrolyse:**
Bei der elektrolytischen Bildung von Gas behindern Gasblasen an der Elektrodenoberfläche die Kontaktierung der Elektrode durch die Flüssigphase, wodurch eine höhere Spannung zur Erzielung einer bestimmten Stromstärke erforderlich ist (Überspannung) [94]. Die an einer Elektrode erzielbare

Stromdichte kann als Analogon der Reaktionsrate bei der Dehydrierung von LOHCs betrachtet werden. Neben einer inhibierenden Wirkung wurde bei der Elektrolyse auch ein Mechanismus nachgewiesen, durch den das gebildete Gas die Überspannung reduziert: Bei der Ablösung von der Elektrode und dem Aufsteigen im Elektrolyt wird durch Gasblasen eine konvektive Durchmischung induziert, die zu einer Störung des Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche und somit einer Verringerung der Überspannung führt [95].

Die potentiellen Interaktionsmechanismen zwischen dem Gasanteil der Zweiphasenströmung durch einen Dehydrierreaktor und dem Katalysatorwirkungsgrad können sowohl eine Förderung als auch eine Hemmung der Makrokinetik bewirken und zeitgleich auftreten. Daher ist davon auszugehen, dass in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen des Dehydrierreaktors entweder die förderlichen oder die hemmenden Interaktionsmechanismen dominieren. Für ein optimales Design von Reaktoren zur Dehydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern ist ein umfassendes und quantitatives Verständnis der Interaktionsmechanismen zwischen dem Gasanteil im Katalysatorbett und dem Katalysatorwirkungsgrad erforderlich, das auf dem derzeitigen Stand der Forschung noch nicht gegeben ist.

WÄRMETRANSPORT

Der Gasanteil der Zweiphasenströmung durch das Katalysatorbett kann bei der stark endothermen Dehydrierung von LOHCs auch indirekt durch eine Beeinflussung des radialen Wärmetransports die Freisetzungsrates von Wasserstoff erhöhen oder verringern. Zur Untersuchung des Einflusses des gebildeten Wasserstoffes auf den Wärmeeintrag in einen Dehydrierreaktor führte Preuster [31] Messungen des Wärmeübergangs an einem inerten Modell eines Rohrreaktors durch. Ein über den Mantel beheiztes und mit einer inerten Glaskugelschüttung gefülltes Rohr wurde hierfür in horizontaler und vertikaler Orientierung mit dem LOHC Dibenzyltoluol sowie unterschiedlichen Volumenanteilen von Stickstoff durchströmt. Sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Orientierung zeigte sich mit zunehmendem Gasanteil der Zweiphasenströmung eine deutliche Intensivierung des Wärmeeintrags. In der vertikalen Lage steigerte sich der Wärmeübergangskoeffizient durch Gaseindüsung um etwa 470 % gegenüber der einphasigen Flüssigkeitsströmung, während sich unter ansonsten identischen Bedingungen in horizontaler Lage lediglich eine Steigerung von etwa 50 % einstellte.

Abbildung 2.8 zeigt qualitativ das radiale Temperaturprofil am Querschnitt eines über die Mantelfläche beheizten Rohrreaktors. Für den Transport des Wärmestroms \dot{Q} entgegen des gesamten Wärmedurchgangswiderstands R_{ges} zwischen der Kernströmung des zur Beheizung genutzten Wärmeträgeröls und dem Zentrum der Reaktionszone ist die Temperaturdifferenz $T_{\text{heiz}} - T_{\text{R}}$ erforderlich [96]:

$$\dot{Q} = \frac{T_{\text{heiz}} - T_{\text{R}}}{R_{\text{ges}}}. \quad (2.38)$$

Der gesamte Wärmedurchgangswiderstand R_{ges} ist hierbei die Summe der Teilwiderstände des Wärmeübergangs vom Wärmeträgeröl an die Außenfläche des Reaktormantels, der Wärmeleitung durch den Reaktormantel, des Wärmeübergangs von der Innenfläche des Mantels an das Reaktionsgemisch sowie des radialen Wärmetransports innerhalb der Reaktionszone.

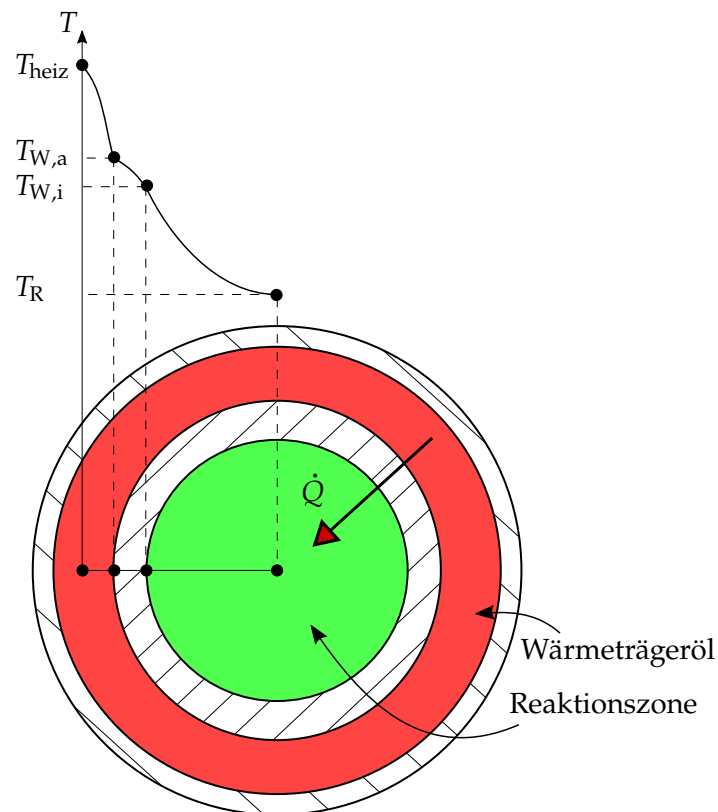


ABBILDUNG 2.8: Radiales Temperaturprofil zwischen der Kernströmung des Wärmeträgeröls (rot) und dem Zentrum der Reaktionszone (grün) in einem Rohrreaktor mit Doppelmantel.

METHODEN

Auf Basis der in Abschnitt 2.2.1 zusammengefassten Grundlagen des chemischen Gleichgewichts reversibler Reaktionen und des Phasengleichgewichtes wurde der Wasserstoffspeicher NEC basierend auf dem Trägerstoff *N*-Ethylcarbazol thermodynamisch modelliert. Im folgenden Abschnitt wird erläutert, welche Annahmen im Rahmen der Modellierung getroffen wurden und wie das Modell zur Berechnung der Gleichgewichtslage des Wasserstoffspeichers in Abhängigkeit von Druck und Temperatur implementiert wurde. Im Anschluss wird der Aufbau der Versuchsanlage dokumentiert, die zur Gewinnung der in Kapitel 4 präsentierten Messdaten zur Gleichgewichtszusammensetzung, Zyklusstabilität und Dehydrierungskinetik des Wasserstoffspeichers NEC genutzt wurde. Nach einer Beschreibung der verwendeten Analyseverfahren zur Bestimmung des Hydrierungsgrades von flüssigen Proben des Wasserstoffspeichers folgt eine Übersicht der durchgeführten Messreihen.

3.1 MODELLIERUNG DES THERMODYNAMISCHEN GLEICHGEWICHTS

Ein zweiphasiges LOHC-System befindet sich nur dann im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn sich alle Teilreaktionen der Komponenten des Reaktionsgemisches im chemischen Gleichgewicht befinden und auch zwischen der Flüssigkeits- und der Gasphase Gleichgewicht herrscht. Zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung in einem solchen mehrphasigen Reaktionsgleichgewicht wird zunächst das chemische Gleichgewicht in einer Phase berechnet und im Anschluss das Phasengleichgewicht [97].

Der Wasserstoffspeicher NEC wird für die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts als stoffliches Zweiphasensystem gemäß Abbildung 3.1 modelliert. Es werden die folgenden Annahmen getroffen:

- Die Flüssigphase ist eine ideale Mischung der NEC-Spezies *N*-Ethylcarbazol ($0\text{H-NEC}_{\text{fl}}$), Tetrahydro-*N*-Ethylcarbazol ($4\text{H-NEC}_{\text{fl}}$), Octahydro-*N*-Ethylcarbazol ($8\text{H-NEC}_{\text{fl}}$) und Dodecahydro-*N*-Ethylcarbazol ($12\text{H-NEC}_{\text{fl}}$),
- die Gasphase ist ein Gemisch idealer Gase aus Wasserstoff $\text{H}_{2,\text{g}}$ und den NEC-Spezies 0H-NEC_{g} , 4H-NEC_{g} , 8H-NEC_{g} und $12\text{H-NEC}_{\text{g}}$,
- chemische Reaktionen finden ausschließlich in der Flüssigphase und gemäß des seriellen Reaktionsmechanismus nach Abbildung 2.2 statt.
- Der Stoffmengenanteil gelösten Wasserstoffs in der Flüssigphase $\text{H}_{2,\text{fl}}$ wird vernachlässigt.

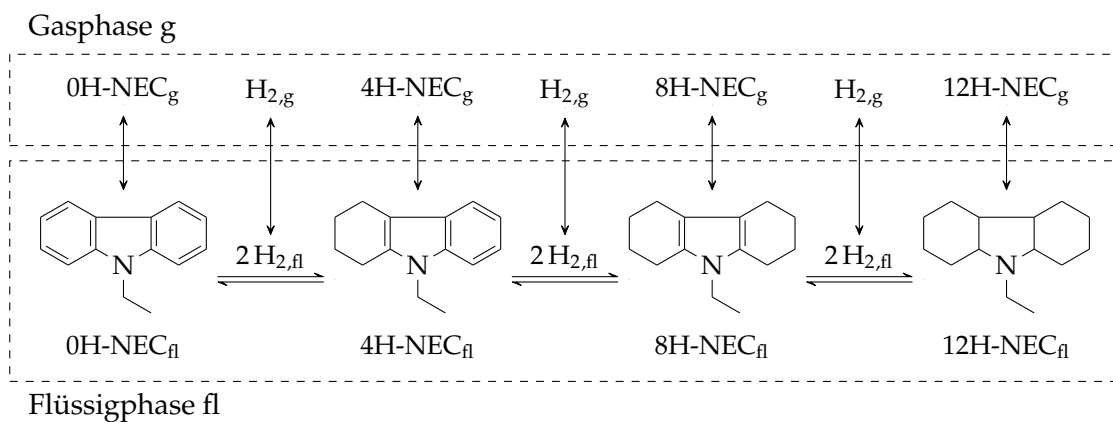


ABBILDUNG 3.1: Schema des Gleichgewichtsmodells des Wasserstoffspeichers NEC. Das chemische Gleichgewicht ist horizontal dargestellt, das Phasengleichgewicht vertikal.

Wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert, wird das reale Mischungsverhalten in der Flüssigphase durch die Aktivitätskoeffizienten γ_i und in der Gasphase durch die Fugazitätskoeffizienten φ_i der Komponenten berücksichtigt. Durch die Annahme von idealem Mischungsverhalten beider Phasen sind die Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten der Komponenten i des modellierten Wasserstoffspeichers gleich eins und es ergibt sich für die Aktivitäten in der Flüssigphase a'_i nach Gleichung 2.15 und in der Gasphase a''_i nach Gleichung 2.16:

$$a'_i = x_i \quad (3.1)$$

$$a''_i = y_i \frac{p}{p^*}. \quad (3.2)$$

Die Gleichgewichtskonstanten der drei Teilreaktionen des Wasserstoffspeichers NEC zwischen 0H-NEC und 4H-NEC K_{04} , zwischen 4H-NEC und Octahydro-*N*-Ethylcarbazol (8H-NEC) K_{48} und zwischen 8H-NEC und 12H-NEC K_{812} lauten somit nach Gleichung 2.20:

$$K_{04} = \frac{x_{4H}}{x_{0H} \left(y_{H_2} \frac{p}{p^*} \right)^2} \quad (3.3)$$

$$K_{48} = \frac{x_{8H}}{x_{4H} \left(y_{H_2} \frac{p}{p^*} \right)^2} \quad (3.4)$$

$$K_{812} = \frac{x_{12H}}{x_{8H} \left(y_{H_2} \frac{p}{p^*} \right)^2}. \quad (3.5)$$

Gleichung 2.19 bildet die Verbindung zwischen den Gleichgewichtskonstanten und den thermodynamischen Zustandsgrößen der Reaktanden. Nach Gleichung 2.21 basiert die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten auf den Reaktionsenthalpien $\Delta_r H_j^*$ und -entropien $\Delta_r S_j^*$ der Teilreaktionen j bei den Bedingungen des Bezugszustandes. Da für die Komponenten des Wasserstoffspeichers NEC die Werte der Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_{298,i}^\circ$ bekannt sind (siehe Tabelle 3.1), werden die Reaktionsenthalpien der Teilreaktionen j im Bezugszustand über Gleichung 2.22 und Gleichung 2.24 aus den Standardbildungsenthalpien der Komponenten i berechnet. Hierbei wird der Term zur Druckkorrektur der Bildungsenthalpie vernachlässigt, da dieser nach Wedler [68] bei Reaktionen zwischen kondensierten Stoffen sehr gering ist. Für ideale Gase ist die Enthalpie vom Druck unabhängig, sodass der Term zur Druckkorrektur der Bildungsenthalpie von Wasserstoff ebenfalls entfällt. Die Berechnung der Reaktionsenthalpien im Bezugszustand $\Delta_r H_j^*$ der Teilreaktionen j des Wasserstoffspeichers NEC mit den Reaktanden i erfolgt somit gemäß

$$\Delta_r H_j^* = \sum v_i \left(\Delta_f H_{298,i}^\circ (\text{fl/f}) + \int_{298\text{K}}^T C_{p,i}^\circ dT \left(+\Delta_f^{\text{fl}} H_{298,i}^\circ \right) \right). \quad (3.6)$$

Bei Komponenten, deren Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H_{298,i}^\circ$ sich auf den Feststoff bezieht, muss hierbei noch die Standardschmelzenthalpie $\Delta_f^{\text{fl}} H_{298}^\circ$ addiert werden. Die für die NEC-Spezies verfügbaren Standardenthalpien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Die molare isobare Wärmekapazität $C_{p,i}^\ominus$ in Gleichung 3.6 wird für die NEC-Spezies durch eine lineare Funktion in Abhängigkeit der Temperatur T in der Einheit Kelvin modelliert:

$$C_{p,i}^\ominus = \alpha_i + \beta_i T \quad \text{mit} \quad [T] = \text{K}. \quad (3.7)$$

Die Parameter α_i und β_i sind in Tabelle 3.1 gegeben.

TABELLE 3.1: Standardbildungsenthalpien, Schmelzenthalpien und Parameter zur Berechnung der temperaturabhängigen Wärmekapazität der NEC-Spezies.

Komponente	$\Delta_f H_{298}^\ominus$ kJ/mol	$\Delta_f^{\text{fl}} H_{298}^\ominus$ kJ/mol	$C_{p,298}^\ominus$ J/(mol K)	α J/(mol K)	β J/(mol K ²)
0H-NEC	70,6 (f) [40]	13,0 [44]	301,7	202,58 [44]	0,3326 [44]
4H-NEC	-25,3 (fl) [44]		359,5 [44]	218,49	0,4732 [†]
8H-NEC	-150,3 (f) [44]	19,4 [44]	387,7 [44]	204,82	0,6137 [†]
12H-NEC	-219,8 (fl) [42]		351,9 [44]	127,16 [44]	0,7543 [44]

[†] Geschätzt durch lineare Interpolation zwischen den Werten von 0H-NEC und 12H-NEC

Die molare isobare Wärmekapazität von Wasserstoff C_{p,H_2}^\ominus wird durch

$$C_{p,\text{H}_2}^\ominus = A + B t + C t^2 + D t^3 + \frac{E}{t^2} \quad (3.8)$$

mit $t = \frac{T(\text{K})}{1000}$ berechnet [98]. Die Parameter A bis E sind in Tabelle 3.2 gegeben.

TABELLE 3.2: Parameter für die Berechnung der temperaturabhängigen Wärmekapazität von Wasserstoff nach Gleichung 3.8 [98].

Parameter	Wert [98]	Einheit
A	33,066 178	J/(mol K)
B	-11,363 417	J/(mol K ²)
C	11,432 816	J/(mol K ³)
D	-2,772 874	J/(mol K ⁴)
E	-0,158 558	JK/mol

Neben den Reaktionsenthalpien sind nach Gleichung 2.21 für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_j auch die Reaktionsentropien im Bezugszu-

stand $\Delta_r S_j^*$ der Teilreaktionen j erforderlich. Nach Gleichung 2.23 können die Reaktionsentropien aus den Bildungsentropien $\Delta_f S_i^*$ der Reaktanden i im Bezugszustand mit Gewichtung durch deren stöchiometrische Faktoren ν_i berechnet werden. Analog zur Bildungsenthalpie wird der Term zur Druckkorrektur der Bildungsentropie in Gleichung 2.23 vernachlässigt, sodass die Bildungsentropien im Bezugszustand gemäß

$$\Delta_f S_i^* = \Delta_f S_{298,i}^\ominus + \int_{298\text{ K}}^T \frac{C_{p,i}^\ominus}{T} dT \left(+\Delta_f^{\text{fl}} S_{298,i}^\ominus \right) \quad (3.9)$$

aus den Standardbildungsentropien $\Delta_f S_{298,i}^\ominus$ und den Standardwärmekapazitäten $C_{p,i}^\ominus$ der Reaktanden berechnet werden können. Findet zwischen dem Standard- und dem Bezugszustand ein Phasenwechsel der Komponente i als Reinstoff statt, so muss in Gleichung 3.9 die Schmelzentropie $\Delta_f^{\text{fl}} S_{298,i}^\ominus$ der Komponente i gemäß

$$\Delta_f^{\text{fl}} S_{298,i}^\ominus = \frac{\Delta_f^{\text{fl}} H_{298,i}^\ominus}{T_{m,i}} \quad (3.10)$$

berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu den Bildungsenthalpien sind für die verschiedenen Spezies des Wasserstoffspeichers NEC keine Werte der Standardbildungsentropien $\Delta_f S_{298,i}^\ominus$ verfügbar. Daher werden die Reaktionsentropien $\Delta_r S^*$ der Teilreaktionen j im Bezugszustand gemäß

$$\Delta_r S_j^* = \Delta_r S_{298,j}^\ominus + \sum \nu_i \int_{298\text{ K}}^T \frac{C_{p,i}^\ominus}{T} dT \left(+\Delta_f^{\text{fl}} S_{298,i}^\ominus \right) \quad (3.11)$$

in die Standardreaktionsentropie $\Delta_r S_{298,j}^\ominus$ und einen Term zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Bildungsentropien und der Schmelzentropien getrennt. Das thermodynamische Modell des Wasserstoffspeichers NEC beinhaltet somit die Standardreaktionsentropien der drei Teilreaktionen als unbekannte Zustandsgrößen. Diese drei Unbekannten werden bei der Simulation des thermodynamischen Gleichgewichtes in Abhängigkeit von Druck und Temperatur als Anpassungsparameter des Modells an experimentelle Daten der Gleichgewichtszusammensetzung verwendet. In Abschnitt 4.2 wird diese Methode durch einen Vergleich der resultierenden Reaktionsentropien mit Referenzdaten validiert und diskutiert.

Durch die vereinfachenden Annahmen eines idealen Mischungsverhaltens sowohl der Flüssig- als auch der Gasphase kann zur Beschreibung des Phasengleichgewichts der NEC-Spezies das Raoult'sche Gesetz gemäß Gleichung 2.37 verwendet werden. Somit können die Stoffmengenanteile y_i der Komponenten i in Abhängigkeit von den Stoffmengenanteilen in der Flüssigphase x_i , den Dampfdrücken bei Reaktionstemperatur $p_{s,i}$ und dem Gesamtdruck p berechnet werden:

$$y_i = x_i \frac{p_{s,i}}{p}. \quad (3.12)$$

Die Dampfdrücke $p_{s,i}$ der NEC-Spezies als Reinstoffe werden gemäß

$$\ln(p_{s,i}) = \frac{A_i^*}{R_m} - \frac{B_i^*}{R_m T} - \frac{C_i^*}{R_m} \ln\left(\frac{T}{298,15 \text{ K}}\right) \quad \text{mit} \quad (3.13)$$

$$[p_{s,i}] = \text{Pa} \quad \text{und} \quad [T] = \text{K} \quad (3.14)$$

in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur T berechnet. Die Parameter A_i^* , B_i^* und C_i^* sind in Tabelle 3.3 [42–44] zusammengefasst.

TABELLE 3.3: Parameter zur Berechnung des Dampfdrucks der NEC-Spezies gemäß Gleichung 3.13.

Komponente	A^*		B^*		C^*	
	J/(mol K)		J/mol		J/(mol K)	
0H-NEC	336,33	[43]	109843,93	[43]	87,0	[43]
4H-NEC	354,31	[44]	113845,09	[44]	104,1	[44]
8H-NEC	364,27	[44]	115153,32	[44]	111,4	[44]
12H-NEC	335,23	[42]	98766,68	[42]	101,8	[42]

Da die Zusammensetzung der reaktiven Flüssigphase durch das Phasengleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphase beeinflusst wird, muss zur Bestimmung einer globalen Lösung von chemischem und Phasengleichgewicht ein iteratives Verfahren eingesetzt werden. Stelzner [99] beschreibt die Anwendung eines solchen Verfahrens nach Walas [97] auf das erläuterte Modell des Wasserstoffspeichers NEC.

3.2 AUFBAU DER VERSUCHSANLAGE

Die eingesetzte Versuchsanlage wurde mit dem Ziel geplant, mehrere Messreihen zur Dehydrierungskinetik des Wasserstoffspeichers NEC trotz der langen Dauer der Messreihen unter vergleichbaren Bedingungen durchführen zu können. Voraussetzung hierfür ist, dass sich die Zusammensetzung des LOHC und die Aktivität des Katalysators im Verlauf der Messreihen nicht ändern. Um das Risiko einer chemischen Veränderung von LOHC und Katalysator zu minimieren, wurde die Versuchsanlage als ein halboffenes System konzipiert. Wie in Abbildung 3.2 skizziert, wird das LOHC in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert. Der Versuchsanlage wird lediglich gasförmiger Wasserstoff zu- oder abgeführt. Der Doppelmantel des Reaktors wird von einem Wärmeträgeröl durchströmt, das im geschlossenen Temperierkreislauf TK zirkuliert und temperiert wird.

Die Versuchsanlage ist dafür konzipiert, den enthaltenen Trägerstoff periodisch zu hydrieren und zu dehydrieren, ohne dass eine Öffnung gegenüber der Umgebung erforderlich ist. Daher konnten alle in Kapitel 4 präsentierten Messungen zur Dehydrierungskinetik mit einer einzigen Charge von LOHC und Katalysator durchgeführt werden. In Tabelle 3.4 sind die wichtigsten Daten der Versuchsanlage und des Katalysators zusammengefasst. Die essentiellen Apparate und Messgrößen der Versuchsanlage sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

TABELLE 3.4: Daten der Versuchsanlage, des verwendeten LOHC und des Katalysators.

Maximale Betriebstemperatur	300 °C
Maximaler Betriebsdruck	70 bar bei 200 °C
Verwendeter Trägerstoff	N-Ethylcarbazol
LOHC-Kapazität	3,5 L
LOHC-Volumenstrom	0,01 L/min bis 1 L/min
Maximaler H ₂ Massenstrom	20 nL/min Zu- und Abfuhr
Verwendeter Katalysator	Pd/Al ₂ O ₃ Schalenkatalysator
Pd Massenanteil des Katalysators	0,5 %
Form des Katalysatorträgers	Zylindrische Pellets
Maße der Katalysatorpellets	Durchmesser 3,2 mm, Länge 3,6 mm

Um sowohl einen flexiblen Messbetrieb während der Dehydrierungsphasen als auch stets gleiche Bedingungen zu Beginn der Dehydrierung zu ermöglichen, wird die Versuchsanlage auf zwei unterschiedliche Arten betrieben:

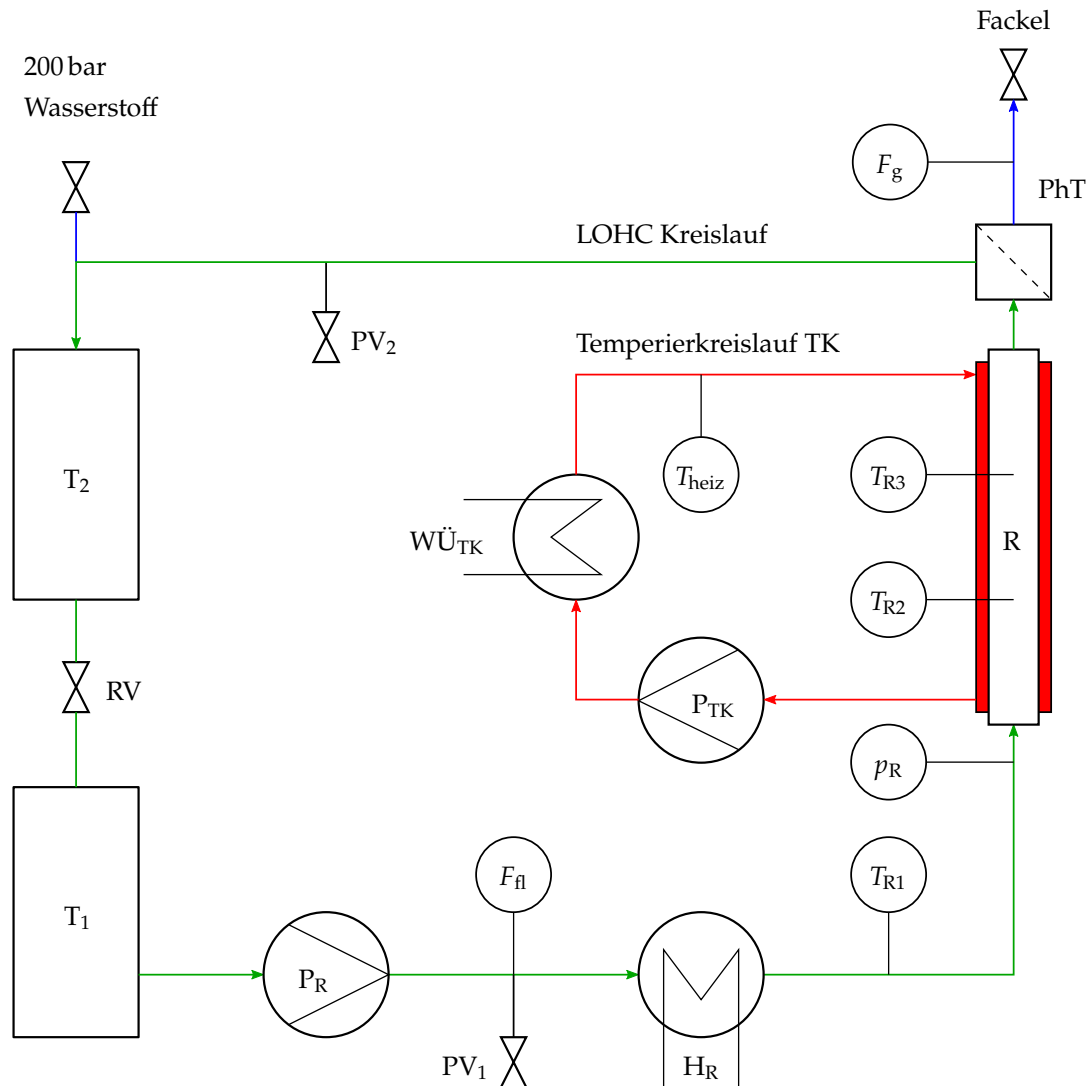


ABBILDUNG 3.2: Schema der Versuchsanlage zur periodischen Hydrierung und Dehydrierung des Wasserstoffträgers NEC. Grün: LOHC-Kreislauf. Rot: Temperierkreislauf durch den Doppelmantel des Reaktors. Blau: Zu- und Abfuhr von gasförmigem Wasserstoff.

- **Absatzweiser Betrieb zur Hydrierung:**
 Hierbei wird das Rückflussventil RV geöffnet und der flüssige Trägerstoff mit konstantem Volumenstrom in der Versuchsanlage zirkuliert. Der Druck wird durch Zufuhr von gasförmigem Wasserstoff auf 40 bar geregelt. Über den Temperierkreislauf TK wird die Temperatur im Reaktor R auf etwa

180 °C geregelt. Unter diesen Bedingungen wird der flüssige Trägerstoff hydriert und der Hydrierungsgrad des Reaktionsgemisches nimmt kontinuierlich zu, bis bei einer Beladung zu etwa 98 % das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist.

Wie in Abschnitt 3.4.3 erläutert, wurde der Reaktor sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Lage betrieben. In vertikaler Lage wurde der Reaktor in den Hydrierungsphasen gemäß des in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Konzepts eines Rieselbettreaktors betrieben. Zwischen den Messungen der Dehydrierungskinetik im horizontal montierten Reaktor wurde die Hydrierung gemäß des in Abbildung 2.6a dargestellten POLF-Konzeptes durchgeführt. Hierfür wurde durch die Integration eines Begasungsrührers der Behälter T₁ zur Vorsättigung des flüssigen Trägerstoffes mit Wasserstoff genutzt.

- Kontinuierlicher Betrieb zur Dehydrierung:
Die kinetischen Messungen werden bei kontinuierlichem Reaktorbetrieb durchgeführt. Hierfür wird das vollständig hydrierte LOHC in den Behälter T₁ gepumpt und anschließend das Rücklaufventil RV geschlossen. Zur Dehydrierung wird das LOHC mit konstantem Volumenstrom durch den Reaktor R in den Behälter T₂ gepumpt. Im Reaktor herrschen während einer Messung somit näherungsweise stationäre Bedingungen. Aus dem freigesetzten Gasstrom werden im Phasentrenner PhT kondensierbare Anteile abgeschieden und in den Behälter T₂ geleitet. Der Druck wird durch eine geregelte Abfuhr von gasförmigem Wasserstoff konstant gehalten.

Im Betrieb der Versuchsanlage werden der Druck und die Temperatur an verschiedenen Stellen, sowie die Massenströme des flüssigen Trägerstoffs und des zu- und abgeführten gasförmigen Wasserstoffs gemessen. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des flüssigen Reaktionsgemisches können an mehreren Stellen der Versuchsanlage über Probenahmeventile PV Proben der Flüssigphase entnommen werden.

3.3 ANALYSE VON PROBEN DES WASSERSTOFFTRÄGERS

Ziel der chemischen Analyse von Proben des Reaktionsgemisches ist die Bestimmung der Menge gespeicherten Wasserstoffs und die Überwachung der Stabilität des Trägerstoffs. Die Identifikation und quantitative Analyse der in den Proben vorliegenden Zwischen- und Nebenprodukte erfolgt durch eine Kombination aus Gaschromatographie (GC), Massenspektroskopie (MS) und Flammenionisationsdetektion (FID). Für die Auftrennung der in den Proben enthaltenen Komponenten erwies sich Gaschromatographie mit einer polaren Trennsäule als optimale Lösung. Die Detektion der Komponenten erfolgte zunächst durch ein gekoppeltes Massenspektrometer, um eine exakte Identifikation der einzelnen Komponenten zu ermöglichen. Für die Kalibrierung und regelmäßige Probenanalyse wurde ein Flammenionisationsdetektor in Kombination mit einem Gaschromatographen eingesetzt. Abbildung 3.3 zeigt die GC-Temperaturprofile der GC-MS und GC-FID Analysen. Für eine optimale Auftrennung der Komponenten zur erstmaligen Identifikation wurde im GC-MS ein Programm relativ langer Laufzeit gewählt. In Lösung zeigte sich eine signifikante Instabilität des Zwischenprodukts 8H-NEC, weshalb für die regelmäßige Probenanalyse mittels GC-FID ein Programm kürzerer Laufzeit gewählt wurde. In Tabelle 3.5 sind die Details der entwickelten GC-Methoden zur optimalen Auftrennung der Komponenten zusammengefasst.

TABELLE 3.5: Details der Analysemethoden mittels Gaschromatographie.

	GC-FID	GC-MS
Gerät	Agilent 7890B	Agilent 7890B
Säule	VF-200ms	VF-200ms
Säulengeometrie	25 m · 250 μ m · 0,25 μ m	30 m · 250 μ m · 0,25 μ m
Injektionsvolumen	1 μ L	1 μ L
Split-Verhältnis	25	30
Volumen des Liners	900 μ L	900 μ L
Trärgas	Stickstoff	Helium
Trärgasvolumenstrom	0,6 mL/min	1,2 mL/min

Auf Grund der geringen Stabilität von 8H-NEC wurden die entnommenen Proben gekühlt gelagert und innerhalb von fünf Tagen analysiert. Wie bereits von Obesser [58] berichtet, nimmt die Zerfallsrate von 8H-NEC bei Kontakt mit einem Lösungsmittel stark zu. Als optimales Lösungsmittel hat sich Ethylacetat erwie-

sen, wobei Tridecan als interner Standard verwendet wurde. Lediglich 8H-NEC und ein Isomer von 12H-NEC waren nicht als Reinstoffe verfügbar, sodass keine Kalibrierung der GC-FID Analyse möglich war. Da sich lediglich geringe Unterschiede zwischen den Kalibrierparametern der verschiedenen NEC-Spezies zeigten, wurden die Kalibrierparameter eines anderen 12H-NEC-Isomers für die fehlenden Werte verwendet. Eine ausführliche Beschreibung der Kalibrierung des GC-FID und der Identifikation der verschiedenen NEC-Spezies und Nebenprodukte, die bei der reversiblen Wasserstoffspeicherung in *N*-Ethylcarbazol auftreten, wurde von Stelzner [99] angefertigt.

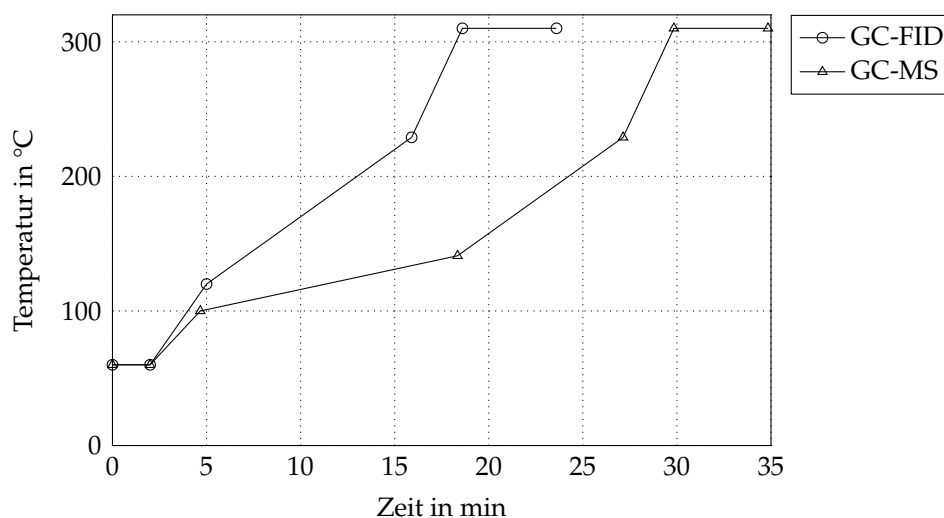


ABBILDUNG 3.3: Temperaturprogramme der GC-FID und GC-MS Analysen.

Durch die Kalibrierung der GC-FID Analysen können die Konzentrationen der verschiedenen NEC-Spezies und Nebenprodukte in den Proben des flüssigen Reaktionsgemisches bestimmt werden. Vor dem Hintergrund der Anwendung von LOHCs als reversible Wasserstoffspeicher wird über die Anteile der verschiedenen Hydrierungsstufen von *N*-Ethylcarbazol in einer Probe der *Hydrierungsgrad* DoH als Maß für den Speicherzustand definiert. Der Hydrierungsgrad DoH entspricht dem Verhältnis zwischen der Stoffmenge reversibel gebundenen Wasserstoffes n_{H_2} und der maximal reversibel speicherbaren Stoffmenge von Wasserstoff $n_{H_2,max}$:

$$DoH = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2,max}}. \quad (3.15)$$

Der Hydrierungsgrad eines LOHC-Wasserstoffspeichers bewegt sich somit zwischen den Werten $DoH = 0$ und $DoH = 1$. Im Fall des Wasserstoffspeichers NEC

mit den Hydrierungsstufen 0H-NEC, 4H-NEC, 8H-NEC und 12H-NEC ergibt sich

$$DoH = \frac{2 n_{4H-NEC} + 4 n_{8H-NEC} + 6 n_{12H-NEC}}{\underbrace{6 (n_{0H-NEC} + n_{4H-NEC} + n_{8H-NEC} + n_{12H-NEC})}_{n_{NEC}}}. \quad (3.16)$$

Unter der Annahme, dass das flüssige Reaktionsgemisch ausschließlich aus den verschiedenen NEC-Spezies des in Abbildung 2.2 dargestellten seriellen Reaktionsmechanismus besteht, kann der Hydrierungsgrad DoH aus den Stoffmengenanteilen x_i der Hydrierungsstufen i berechnet werden:

$$DoH = \frac{x_{4H-NEC} + 2 x_{8H-NEC} + 3 x_{12H-NEC}}{3}. \quad (3.17)$$

Die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen in Abschnitt 4.1 zeigen, dass im Fall des Wasserstoffspeichers NEC der Anteil von Nebenprodukten im Reaktionsgemisch so gering ist, dass durch diese Annahme kein signifikanter Fehler entsteht.

3.4 DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG DER MESSUNGEN

Im Folgenden wird die Methodik der durchgeführten Messungen sowie die Ableitung von Kenngrößen für die Bewertung der Zyklenstabilität des Wasserstoffspeichers NEC, der Dehydrierungskinetik und des Wärmeeintrags erläutert.

3.4.1 Zersetzungsprodukte und Katalysatoraktivität

Für die Messungen zur Gleichgewichtszusammensetzung und zur Kinetik der Dehydrierung des Wasserstoffspeichers NEC waren Messkampagnen von mehrwöchiger Dauer ohne Tausch von Trägerstoff und Katalysator erforderlich. Um trotz der hohen Anzahl an Speicherzyklen im Verlauf einer Messreihe die Vergleichbarkeit der generierten Daten gewährleisten zu können, muss eine ausreichende Stabilität sowohl der Grundstruktur des Trägerstoffes *N*-Ethylcarbazol als auch der Katalysatoraktivität bei den Messbedingungen nachgewiesen werden. Hierfür wurden in der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Versuchsanlage vor Beginn der Messungen von Gleichgewichtszusammensetzung und Dehydrierungskinetik über einen Zeitraum von etwa einem Monat 3 kg *N*-Ethylcarbazol ohne Unterbrechung periodisch hydriert und dehydriert. Als Katalysator kamen hierbei 1468 g des in Tabelle 3.4 beschriebenen Katalysators zum Einsatz.

Während der Voruntersuchung zur Zyklenstabilität von Trägerstoff und Katalysator wurde die Versuchsanlage durchgehend wie in Abschnitt 3.2 beschrieben mit kontinuierlicher Zirkulation des Trägerstoffs durch den Reaktor und die beiden Tanks betrieben. Zur Hydrierung wurden nachts in der Regel 40 bar Druck und 170 °C Temperatur eingestellt, während die Dehydrierung tagsüber bei 1 bar Druck und einer im Verlauf der Messreihe in drei Stufen gesteigerten Temperatur durchgeführt wurde. Morgens und abends wurde jeweils eine Probe des Reaktionsgemisches genommen und gemäß der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Methodik analysiert. Während der Wochenenden wurden die Ventile von Gasein- und -auslass geschlossen und der Trägerstoff bei konstanter Temperatur in der Anlage zirkuliert, sodass sich Druck und Hydrierungsgrad gemäß des thermodynamischen Gleichgewichts einstellten. Abbildung 3.4 zeigt den Verlauf des Hydrierungsgrades und der Dehydrierungstemperatur über die Dauer der Voruntersuchung zur Zyklenstabilität. Der Trägerstoff wurde insgesamt 15 Mal hydriert und bei Temperaturen T_{heiz} zwischen 220 °C und 270 °C wieder dehydriert.

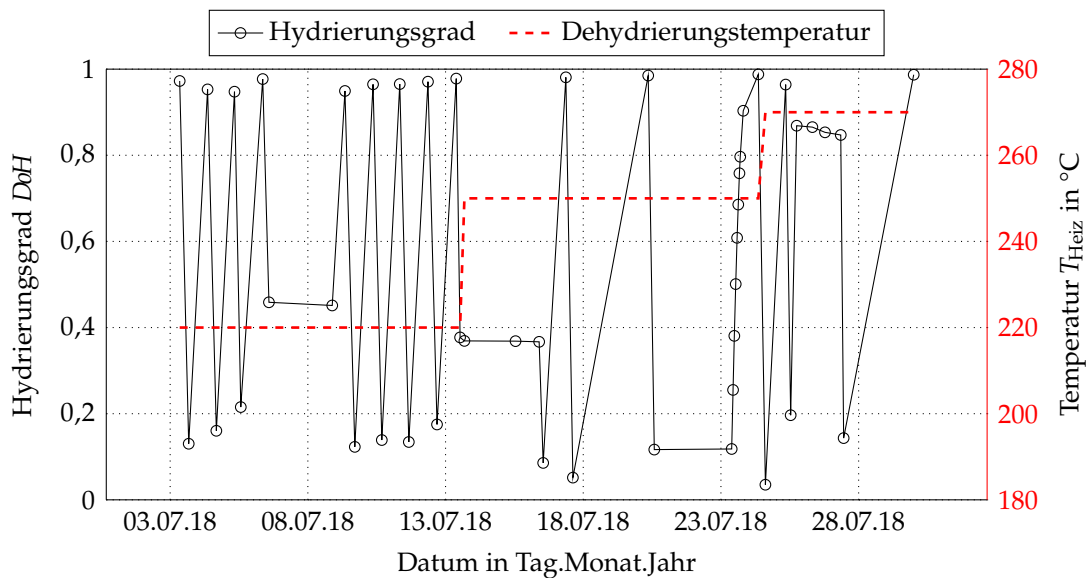


ABBILDUNG 3.4: Profile von Hydrierungsgrad und Dehydrierungstemperatur während der Voruntersuchung zur Zyklenstabilität des Wasserstoffspeichers NEC.

Nach Abschluss der Voruntersuchung zur Zyklenstabilität wurde die Versuchsanlage mit 2,8 kg frischem *N*-Ethylcarbazol befüllt, die Katalysatorschüttung wurde nicht erneuert. Im Verlauf der anschließenden Messreihen wurde durch regelmäßige Bestimmung des Anteils von Nebenprodukten im Reaktionsgemisch

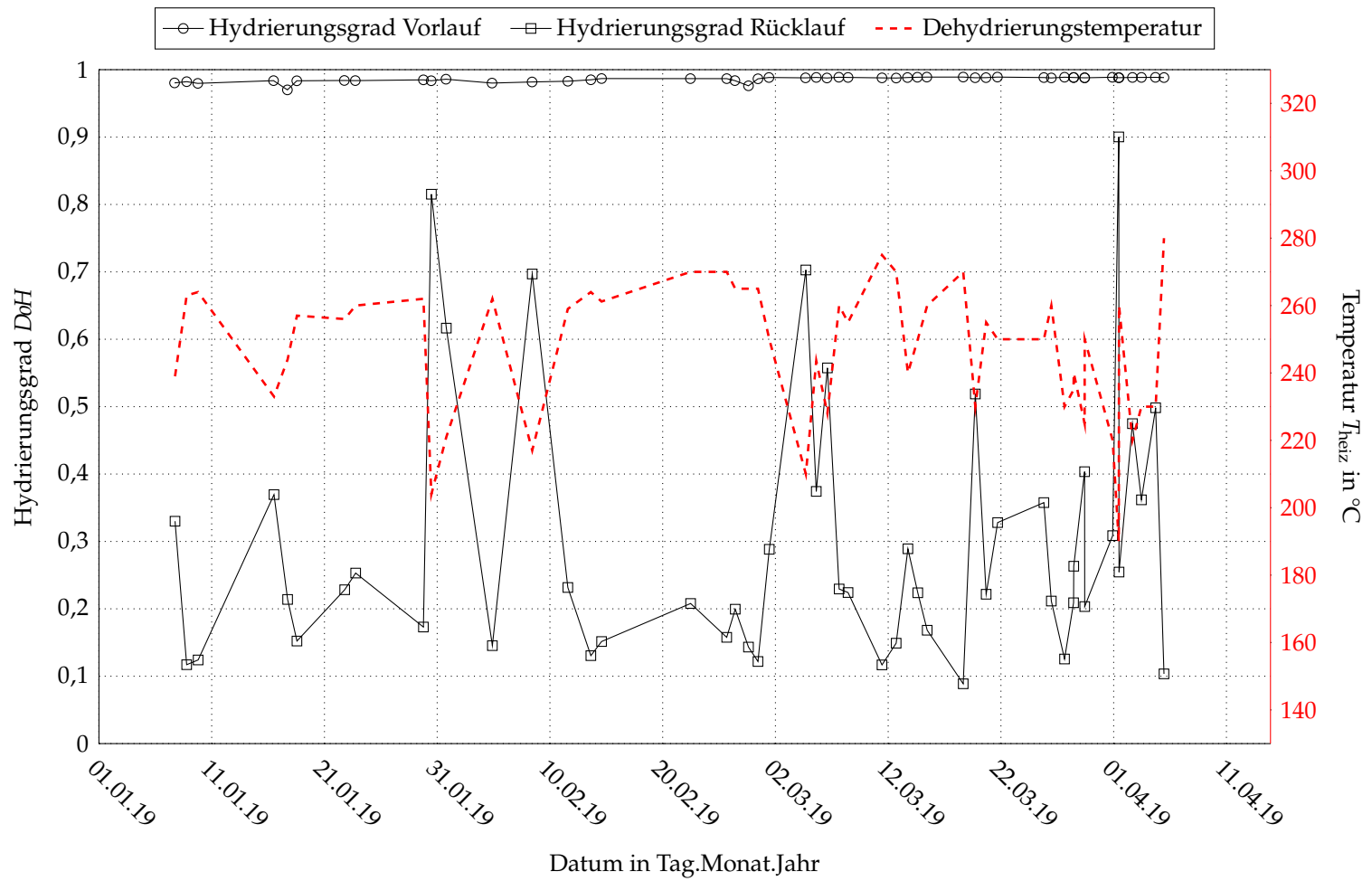
die Stabilität des Trägerstoffs weiterhin kontrolliert. Im Rahmen der Messungen zur Gleichgewichtslage und zur Dehydrierungskinetik des Wasserstoffspeichers NEC wurden zwischen November 2018 und Juni 2019 insgesamt 94 Hydrierungs- und Dehydrierungszyklen durchgeführt. Hierbei wurden durchschnittlich 62 % der Speicherkapazität genutzt. Die Heiztemperatur während der Dehydrierung wurde im Bereich von 180 °C bis 320 °C mit einem Mittelwert von 240 °C variiert. Abbildung 3.5 zeigt den zeitlichen Verlauf von Hydrierungsgrad und Dehydrierungstemperatur während einer Messkampagne von Januar bis April 2019.

Neben der Stabilität des Trägerstoffs ist für die Reproduzierbarkeit der kinetischen Messungen zur Dehydrierung des Wasserstoffspeichers NEC eine konstante Aktivität des Katalysators erforderlich. Die Voruntersuchung zur Stabilität des Wasserstoffspeichers NEC mit dem in Abbildung 3.4 dargestellten zyklischen Wechsel von Hydrierung und Dehydrierung wurde auch zur Beurteilung der Stabilität der Katalysatoraktivität genutzt. Hierfür wurde aus den Zusammensetzungen der Flüssigphase vor und nach der Dehydrierung sowie dem zeitlichen Verlauf der Wasserstofffreisetzung während der Dehydrierung der zeitliche Verlauf des Hydrierungsgrades bestimmt. Als Maß für die Katalysatoraktivität dient der freigesetzte Wasserstoffstrom in Abhängigkeit vom Hydrierungsgrad DoH nach Gleichung 3.17.

Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, wird in vielen Anwendungen der LOHC-Technologie der freigesetzte Wasserstoff als Brennstoff für Wärme-Kraft-Maschinen oder Brennstoffzellen verwendet und somit zur Gewinnung von mechanischer Leistung genutzt. Die Messungen der Dehydrierungskinetik werden daher in Kapitel 4 teilweise in der Form von Enthalpieströmen präsentiert. Der Reaktionsenthalpiestrom \dot{H}_{H_2} des freigesetzten Wasserstoffs wird durch Multiplikation des Wasserstoffmassenstroms \dot{m}_{H_2} mit dem spezifischen Heizwert von Wasserstoff $H_{\text{heiz},H_2} = 119,972 \text{ MJ/kg}$ berechnet und ist ein Maß für die mechanische Leistung, die aus dem Wasserstoffstrom maximal gewonnen werden kann:

$$\dot{H}_{H_2} = H_{\text{heiz},H_2} \dot{m}_{H_2}. \quad (3.18)$$

Vereinfachend wird der Reaktionsenthalpiestrom nach Gleichung 3.18 im Folgenden als Enthalpiestrom \dot{H}_{H_2} bezeichnet.



Typische Mechanismen der Katalysatordeaktivierung sind Vergiftung durch Chemisorption von Zerfallsprodukten, Fouling durch Ablagerung von Koks oder festen Fremdstoffen im Reaktionsgemisch, sowie Austrag von zerriebenem Katalysatormaterial aus dem Reaktor [100]. Resultat dieser Deaktivierungsmechanismen ist eine Verringerung der Anzahl aktiver Katalysatorzentren. Somit sind im Fall der periodischen Wasserstoffspeicherung in *N*-Ethylcarbazol sowohl die Dehydrierung als auch die Hydrierung von einer möglichen Katalysatordeaktivierung betroffen. Zur Ergänzung der geringen Anzahl an Messpunkten zur Katalysatorstabilität bei der Dehydrierung werden daher auch die Messdaten der Hydrierungsphasen während der Voruntersuchung in Hinblick auf die Stabilität der Katalysatoraktivität ausgewertet.

Während der anschließenden Messungen zur Gleichgewichtslage und zur Dehydrierungskinetik des Wasserstoffspeichers NEC wurde die Hydrierung stets bei gleichbleibenden Bedingungen von 178 °C und 40 bar bis zur Gleichgewichtslage von $DoH = 98\%$ durchgeführt. Durch die Variation der Dehydrierungsbedingungen ergeben sich zu Beginn der Hydrierungsphasen zwar unterschiedliche Anteile der Hydrierungsstufen von *N*-Ethylcarbazol, im Verlauf der Hydrierung erfolgt aber eine asymptotische Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung. Daher kann trotz Variation der Dehydrierungsbedingungen die Stabilität der Katalysatoraktivität auch im Verlauf der Messreihen zur Dehydrierungskinetik an Hand der Hydrierungskinetik beurteilt werden.

3.4.2 Gleichgewichtszusammensetzung

Ziel der durchgeführten Messungen der Gleichgewichtszusammensetzung des Wasserstoffspeichers NEC in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ist die Bereitstellung eines breiten Datensatzes zur Bestimmung der fehlenden Reaktionsentropien des in Abschnitt 3.1 erläuterten Gleichgewichtsmodells. Es wurden daher Messungen in den typischen Betriebsbereichen sowohl der Hydrierung als auch der Dehydrierung durchgeführt.

Zur Messung der Gleichgewichtszusammensetzung wurde die Versuchsanlage wie in Abschnitt 3.2 beschrieben absatzweise mit stationärer Zirkulation des LOHC durch den Reaktor betrieben. Sind die Ventile am Gasein- und -auslass der Versuchsanlage geschlossen, so bewirkt die Hydrierungs- oder Dehydrierungsreaktion eine starke Änderung des Drucks in der Anlage. Als Kriterium zur Entscheidung, ob sich der Wasserstoffspeicher im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet, wurde daher die Druckänderungsrate bei vollständig geschlossener Anlage und konstanter Temperatur T_{heiz} des Tem-

perierkreislaufs TK herangezogen (siehe Anlagenschema in Abbildung 3.2). Bei einer Änderung des Drucks p_R am Einlass des Reaktors von weniger als 10 mbar innerhalb von 10 min wurde über das Probenahmeventil PV_1 eine Probe der Flüssigphase entnommen. Die gemäß der in Abschnitt 3.3 erläuterten Methodik bestimmte Probenzusammensetzung wird als Gleichgewichtszusammensetzung des Wasserstoffspeichers NEC bei dem Druck $p_{GGW} = p_R$ und der Temperatur $T_{GGW} = 0,5(T_{R2} + T_{R3})$ definiert. Mit Gleichung 3.17 werden Datenpunkte der Gleichgewichtslage aus dem Hydrierungsgrad im Gleichgewicht DoH_{GGW} und den korrespondierenden Werten von Druck p_{GGW} und Temperatur T_{GGW} gebildet.

3.4.3 Kinetik der Dehydrierung

Ziel der kinetischen Messungen war der direkte Vergleich unterschiedlicher Konfigurationen eines Rohrreaktors hinsichtlich ihrer Eignung für die Dehydrierung von LOHCs. Der Versuchsreaktor und die Messmethodik wurden daher so gestaltet, dass eine maximale Vergleichbarkeit der Messungen in unterschiedlichen Reaktorkonfigurationen gewährleistet ist. Alle in den Abschnitten 4.4 und 4.5 präsentierten Ergebnisse der kinetischen Messungen wurden mit einer einzigen Charge des LOHC *N*-Ethylcarbazol und des in Tabelle 3.4 beschriebenen Katalysators durchgeführt. Während der Messreihen wurde die Versuchsanlage wie in Abschnitt 3.2 erläutert periodisch absatzweise und kontinuierlich betrieben. Die Hydrierung im absatzweisen Betrieb wurde stets unter den gleichen Bedingungen von 40 bar Druck und 180 °C Temperatur bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts bei einem Hydrierungsgrad von etwa 98 % durchgeführt. Zur Dehydrierung wurde die Versuchsanlage kontinuierlich betrieben, sodass es sich bei den Messergebnissen um Werte während des näherungsweise stationären Anlagenbetriebs handelt. Sowohl für die Hydrierung als auch für die Dehydrierung wurde stets der in Abbildung 3.6 skizzierte Reaktor R verwendet, wobei der Reaktor für die Dehydrierung in unterschiedlichen räumlichen Orientierungen und Strömungskonfigurationen betrieben wurde.

Wie in Abbildung 3.2 skizziert, wird das flüssige Reaktionsgemisch zur Dehydrierung mit einem konstanten Massenstrom durch den Reaktor R gepumpt. Um im Katalysatorbett eine möglichst einheitliche Temperatur zu erzielen, wird das LOHC vor dem Eintritt in den Reaktor durch eine elektrische Rohrbegleitheizung H_R auf etwa 100 °C vorgeheizt. Um eine verstärkte Bildung von Nebenprodukten durch zu hohe Wandtemperaturen im Bereich der Vorwärmung zu vermeiden, wird das Reaktionsgemisch erst nach Eintritt in den Reaktor auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Hierfür ist der bereits beheizte Eintrittsbereich des Reaktors

mit einer inerten Glaskugelschüttung gefüllt. Die Temperierung des Reaktors erfolgt wie in Abbildung 3.6 dargestellt über einen Doppelmantel, der von Wärmeträgeröl durchströmt wird. Der Rohrreaktor ist in zwei Segmente unterteilt, die durch ein Segment aus Quarzglas verbunden sind. Das Glassegment besitzt den selben Innendurchmesser wie die metallischen Reaktorsegmente, sodass ein optischer Zugang zum Katalysatorbett gewährleistet ist, ohne dass die Strömung durch den Reaktor beeinflusst wird. Die Daten des Versuchsreaktors sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

TABELLE 3.6: Daten des Reaktors R zur periodischen Hydrierung und Dehydrierung während der kinetischen Messungen.

Gesamtlänge	2072 mm
Innendurchmesser	29,7 mm
Länge der Katalysatorschüttung	1876 mm
Volumen der Katalysatorschüttung	1300 mL
Masse der Katalysatorschüttung	1468 g
Masse Palladium	7,34 g

Wie in Abbildung 3.6 dargestellt, verfügt der Reaktor R an sechs über die Länge verteilten Positionen über Brückenblöcke, die einen radialen Zugang zum Katalysatorbett ermöglichen. Über die Brückenblöcke werden zum Einen die in Abbildung 3.2 dargestellten Temperatursensoren T_{R2} und T_{R3} in das Zentrum des Katalysatorbetts eingebracht, zum Anderen besteht die Möglichkeit, über externe Abscheider Gas aus dem Katalysatorbett abzuführen und Kondensat oder mitgerissene Flüssigkeit zurückzuführen. Dies ermöglicht eine lokale Verringerung des Gasanteils der Zweiphasenströmung durch den Reaktor. Abbildung 3.7 zeigt eine Skizze der verwendeten Gasabscheider.

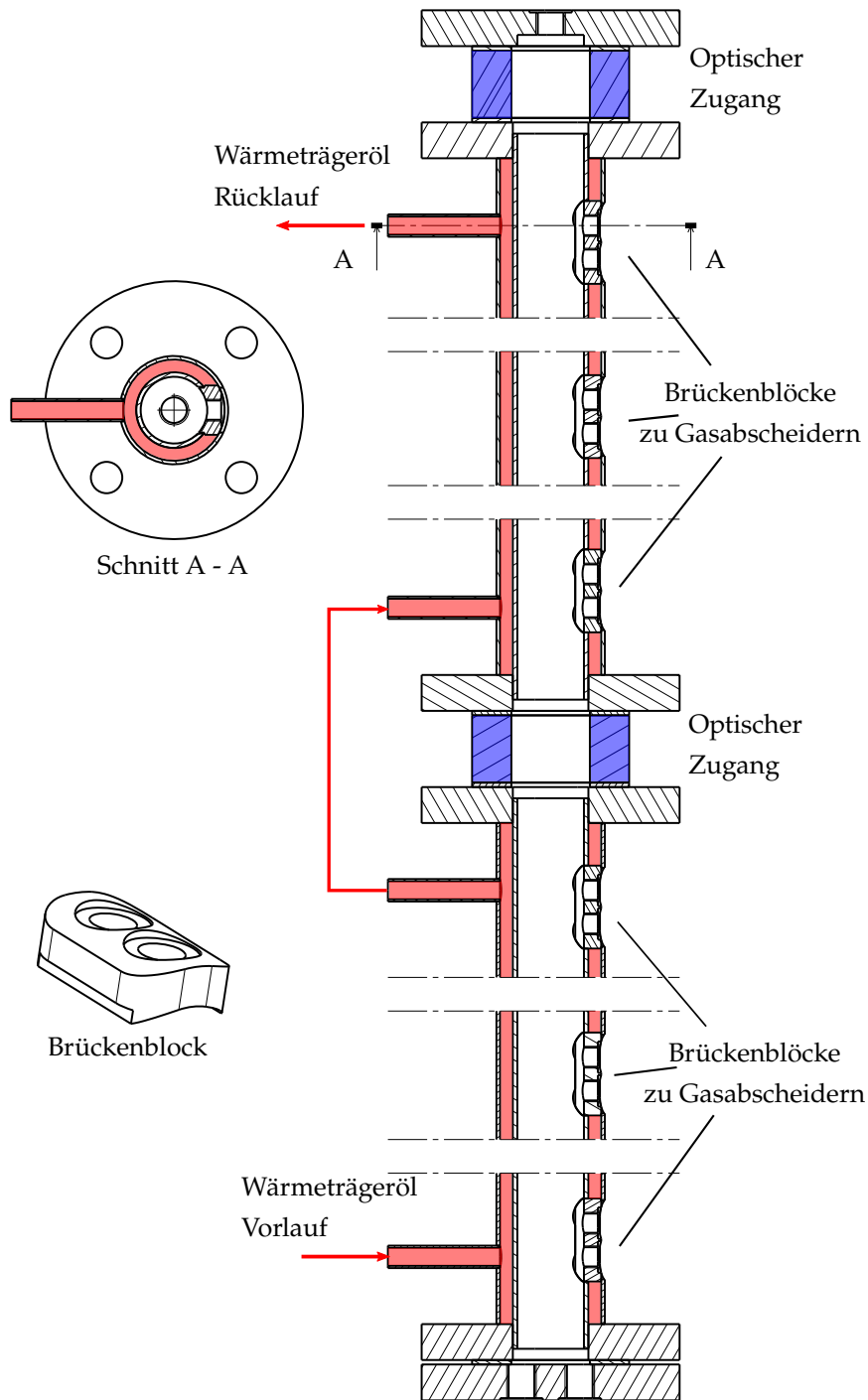


ABBILDUNG 3.6: Technische Zeichnung des für die Experimente verwendeten Rohrreaktors.

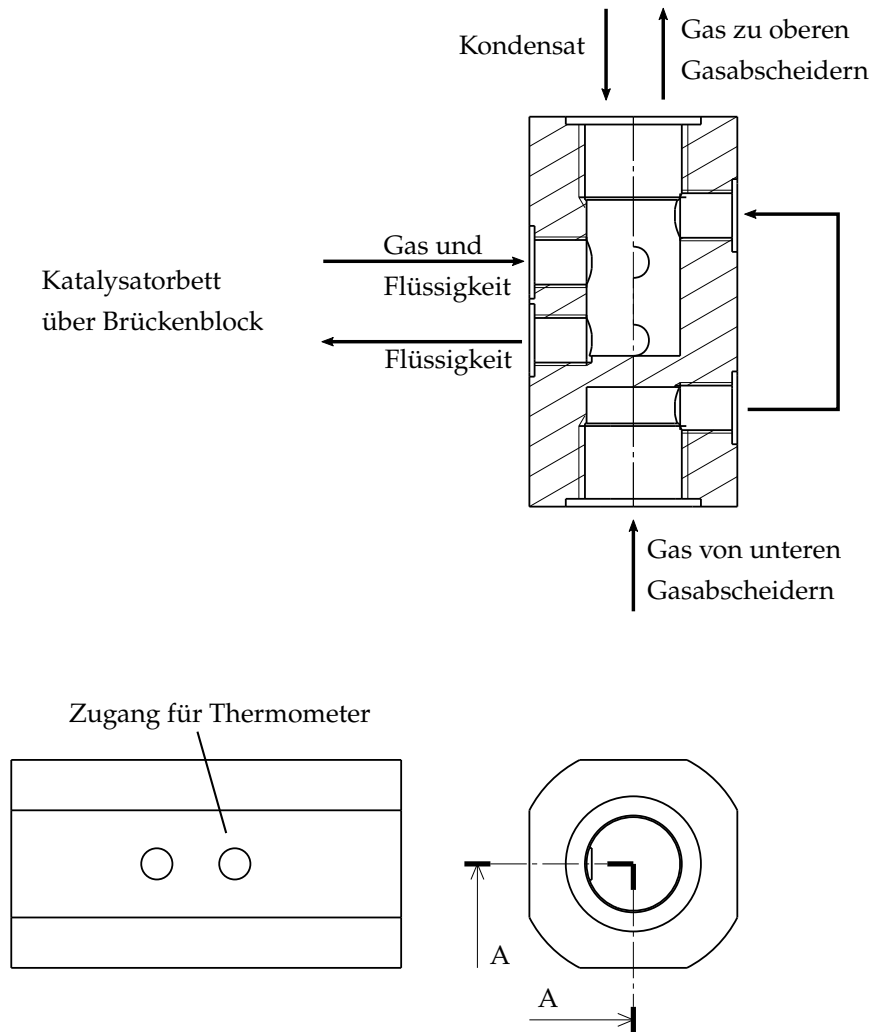


ABBILDUNG 3.7: Skizze der Gasabscheider.

Während der Dehydrierung wird der Reaktor R in unterschiedlichen Orientierungen und Strömungskonfigurationen betrieben. Abbildung 3.8 zeigt die hinsichtlich ihrer Eignung für die Dehydrierung von LOHCs verglichenen Reaktorkonfigurationen. In der vertikalen Reaktorkonfiguration mit Gleichstromführung (v-Gls) tritt das mit Wasserstoff beladene Reaktionsgemisch am unteren Ende (Sumpf) in den Reaktor ein und am oberen Ende (Kopf) gemeinsam mit der gebildeten Gasphase wieder aus. Durch die Dehydrierungsreaktion nimmt der Gasanteil im Katalysatorbett somit von unten nach oben kontinuierlich zu. Der Phasentrenner PhT besteht aus einem Kondensator und einem Tropfenabscheider. In der vertikalen Gleichstromkonfiguration wird das aus der Gasphase

abgetrennte LOHC zusammen mit dem flüssigen Produktstrom in den Behälter T_2 geleitet und somit lediglich in der Versuchsanlage rezirkuliert, nicht aber im Reaktor R. Eine Abtrennung von Gas aus dem Katalysatorbett ist in der vertikalen Gleichstromkonfiguration des Dehydrierreaktors mit den in Abbildung 3.7 skizzierten Gasabscheidern nicht möglich, da sich in diesem Fall auch für die Flüssigphase ein unerwünschter Bypass um das Katalysatorbett ergeben würde.

In der vertikalen Reaktorkonfiguration mit Gegenstromführung (v-Ggs) wird das hydrierte LOHC am Kopf des Reaktors eingespeist und das flüssige Produkt im Sumpf abgezogen. Die gebildete Gasphase steigt in entgegengesetzter Richtung auf und tritt am Kopf des Reaktors aus. Das im Phasentrenner PhT abgeschiedene LOHC wird dem Speisestrom beigemischt und somit im Reaktor R rezirkuliert. Je nachdem, ob in der Zweiphasenströmung durch das Katalysatorbett die Flüssigkeit oder das Gas die kontinuierliche Phase bildet, entspricht die vertikale Gegenstromkonfiguration des Dehydrierreaktors einem Blasensäulen- oder Rieselbettreaktor (siehe Abschnitt 2.4).

Die vertikale Reaktorkonfiguration mit Gegenstromführung und Gasabtrennung (v-Ggs-GA) unterscheidet sich durch die lokale Verringerung des Gasanteils im Katalysatorbett durch die in Abbildung 3.7 skizzierten Gasabscheider von der vertikalen Gegenstromkonfiguration v-Ggs. Durch Kühlung der vertikalen Verbindungsrohre zwischen den Gasabscheidern wird aus den abgetrennten Gasströmen ein unbekannter Teil des verdampften LOHC noch vor dem Eintritt in den Phasentrenner PhT kondensiert und über die Gasabscheider wieder an der Stelle der Gasentnahme in den Reaktor zurückgeführt. Ein weiterer Unterschied zwischen der vertikalen Gleich- und Gegenstromkonfiguration besteht darin, dass das Wärmeträgeröl stets wie in Abbildung 3.2 skizziert von unten nach oben durch den Doppelmantel des Reaktors strömt. Die höchste Temperatur des Wärmeträgeröls liegt somit in der vertikalen Gleichstromkonfiguration v-Gls an der Speisestelle vor, in den Gegenstromkonfigurationen v-Ggs und v-Ggs-GA an der Entnahmestelle des dehydrierten LOHC.

In der horizontalen Konfiguration des Dehydrierreaktors wurden keine Messungen in Gegenstromkonfiguration durchgeführt, da die vorangegangenen Messungen im vertikalen Gegenstromreaktor keinen stabilen Betrieb mit horizontaler Gegenstromführung erwarten ließen. Die horizontale Gleichstromkonfiguration des Dehydrierreaktors (h-Gls) entspricht bis auf die Drehung des Reaktors in die Horizontale exakt der vertikalen Gleichstromkonfiguration. Auf Grund der quer zur Strömungsrichtung wirkenden Erdbeschleunigung findet im horizontalen Reaktor jedoch eine Phasentrennung über den Querschnitt des Reaktors statt, die eine Gasabtrennung mit den in Abbildung 3.7 skizzierten Gasabscheidern ermöglicht (h-Gls-GA).

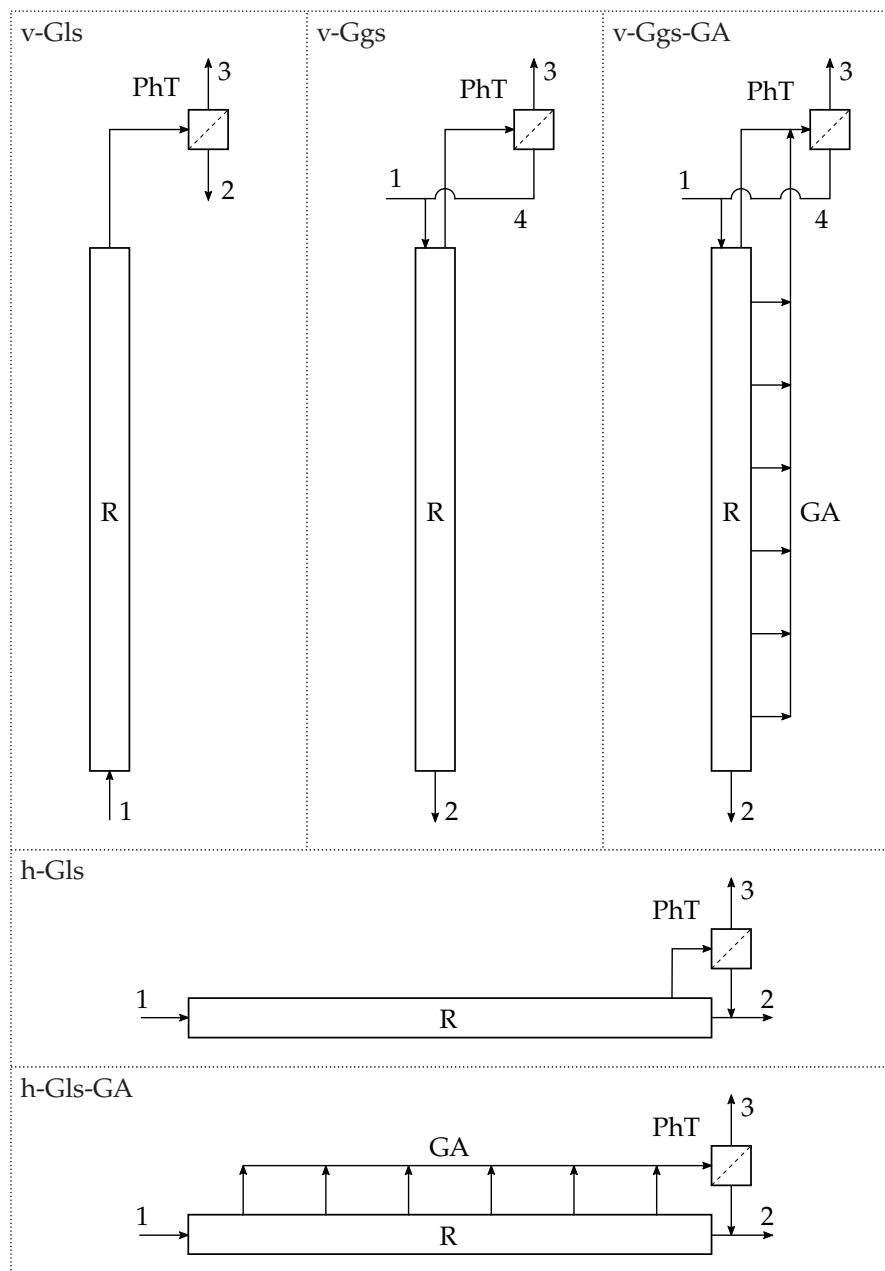


ABBILDUNG 3.8: Untersuchte Konfigurationen des Dehydrierreaktors R mit den Stoffströmen 1 – Feed, 2 – flüssiges Produkt, 3 – Wasserstoff, 4 – Kondensat.

Die Kinetik der Wasserstofffreisetzung wird durch die Verwendung von zwei voneinander unabhängigen Messgrößen bestimmt. Zum Einen werden zur Bestimmung der Dehydrierungskinetik im stationären Betrieb der Versuchsanlage

Proben des flüssigen Reaktionsgemisches vor und nach dem Durchlaufen des Reaktors entnommen und gemäß der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Methodik analysiert. Aus den Hydrierungsgraden am Eintritt DoH_e und am Austritt des Reaktors DoH_a sowie dem Stoffmengenstrom des Wasserstoffträgers NEC \dot{n}_{NEC} wird der im Reaktor freigesetzte Stoffmengenstrom von Wasserstoff \dot{n}_{H_2} berechnet:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = 6 \dot{n}_{\text{NEC}} (DoH_e - DoH_a). \quad (3.19)$$

Zum Anderen wird der freigesetzte Wasserstoffmassenstrom \dot{m}_{H_2} auch direkt mit einem thermischen Massendurchflusssensor gemessen.

Als Maß für die Dehydrierungskinetik wird über die Stoffmengenströme des freigesetzten Wasserstoffs \dot{n}_{H_2} und des flüssigen Reaktionsgemisches \dot{n}_{NEC} sowie den Hydrierungsgrad am Reaktoreintritt DoH_e die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} definiert:

$$\begin{aligned} Y_{\text{H}_2} &= \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}}{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{max}}} \\ &= \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}}{6 \dot{n}_{\text{NEC}} DoH_e}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Der Stoffmengenstrom des flüssigen Reaktionsgemisches \dot{n}_{NEC} wird mit der mittleren molaren Masse M_{NEC} aus dem am Eintritt des Reaktors gemessenen Massenstrom \dot{m}_{NEC} berechnet:

$$\dot{n}_{\text{NEC}} = \frac{\dot{m}_{\text{NEC}}}{M_{\text{NEC}}}. \quad (3.21)$$

Die mittlere molare Masse des Reaktionsgemisches am Eintritt des Reaktors wird aus den analytisch bestimmten Stoffmengenanteilen x_i der Komponenten i und deren molaren Massen M_i berechnet:

$$M_{\text{NEC}} = \sum x_i M_i. \quad (3.22)$$

Hierbei wird angenommen, dass das flüssige Reaktionsgemisch ausschließlich aus den NEC-Spezies 0H-NEC, 4H-NEC, 8H-NEC und 12H-NEC besteht:

$$x_{0\text{H-NEC}} + x_{4\text{H-NEC}} + x_{8\text{H-NEC}} + x_{12\text{H-NEC}} = 1. \quad (3.23)$$

Die molaren Massen der NEC-Spezies sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

TABELLE 3.7: Molare Massen der NEC-Spezies.

Komponente	Molare Masse g/mol
0H-NEC	195,27
4H-NEC	199,30
8H-NEC	203,33
12H-NEC	207,36

3.4.4 Radialer Wärmeeintrag

Wie in Abschnitt 2.4.2 erläutert, haben bei chemischen Reaktionen mit stark endothermem Charakter der Wärmeübergang zwischen der beheizten Reaktorhülle und dem Reaktionsgemisch sowie der radiale Wärmetransport in der Reaktionszone einen großen Einfluss auf die erzielbare Reaktionsrate. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Konfigurationen eines Rohrreaktors zur Dehydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern werden deshalb auch unter dem Aspekt des Wärmeeintrags verglichen.

Da in der Versuchsanlage nach Abschnitt 3.2 keine Messung lokaler Wandtemperaturen möglich ist und auch der über den Reaktormantel übertragene Wärmestrom nicht direkt bestimmt werden kann, ist eine exakte Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten an der Innenfläche des Reaktormantels nicht möglich. Auch die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit im Katalysatorbett kann nicht bestimmt werden, da die in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Sensorpositionen keine Erfassung des radialen Temperaturprofils im Reaktor ermöglichen. Auf Basis der Messungen des freigesetzten Wasserstoffstroms und der Temperaturdifferenz $T_{\text{heiz}} - T_{\text{R}}$ zwischen dem Wärmeträgeröl des Temperierkreislaufts TK und dem Zentrum des Katalysatorbetts können die untersuchten Reaktorkonfigurationen jedoch in Hinblick auf den gesamten radialen Wärmedurchgangswiderstand R_{ges} nach Gleichung 2.38 verglichen werden.

Hierfür wird das Katalysatorbett im Dehydrierreaktor als ein näherungsweise isothermes und isobares System der Temperatur $T_{\text{R}} = 0,5(T_{\text{R}2} + T_{\text{R}3})$ betrachtet, das stationär durchströmt und wie in Abbildung 3.6 dargestellt über die Mantelfläche des Reaktors beheizt wird. Nachdem das Wärmeträgeröl des in Abbildung 3.2 dargestellten Temperierkreislaufts TK mit hohem Volumenstrom durch den Doppelmantel des Reaktors fließt, wird das Wärmeträgeröl im Doppelmantel ebenfalls als isotherm mit der konstanten Temperatur T_{heiz} betrachtet.

Unter diesen Bedingungen ist der über die Mantelfläche des Reaktors übertragene Wärmestrom \dot{Q} direkt proportional zur Reaktionsrate der Dehydrierungsreaktion. Wie in Abschnitt 3.4.1 erläutert, wird im Rahmen dieser Arbeit die Reaktionsrate in Form des Wasserstoff-Enthalpiestroms \dot{H}_{H_2} nach Gleichung 3.18 angegeben. Für die Bewertung des Wärmeeintrags über den Reaktormantel wird somit

$$\dot{Q}_{\text{zu}} \propto \dot{H}_{\text{H}_2} \quad (3.24)$$

angenommen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Messreihen präsentiert und diskutiert. Eine ausreichende Stabilität von Wasserstoffträger und Katalysatoraktivität ist Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit der mehrwöchigen Messkampagnen zur Gleichgewichtszusammensetzung und zur Dehydrierungskinetik des Wasserstoffspeichers NEC. Daher werden zunächst die Ergebnisse der Messungen zur Zyklenstabilität des Wasserstoffspeichers bewertet. Im Anschluss werden die Ergebnisse von Simulation und Messung der Gleichgewichtszusammensetzung eines Reaktionsgemisches von NEC-Spezies präsentiert. Da der radiale Wärmetransport in Dehydrierungsreaktoren die Kinetik der Wasserstofffreisetzung stark beeinflusst, müssen für die korrekte Interpretation der kinetischen Messungen die Wärmedurchgangswiderstände der untersuchten Reaktorkonfigurationen berücksichtigt werden. Hierfür werden die kinetischen Messungen zunächst gemäß Abschnitt 3.4.4 in Hinblick auf die Wärmeübertragung zwischen dem Reaktormantel und dem Kern des Katalysatorbetts ausgewertet. Die anschließende Diskussion der Dehydrierungskinetik ist unterteilt in eine Interpretation der Messdaten hinsichtlich einer ungewöhnlichen Limitierung der Reaktionsrate durch Entnetzung des Katalysators und einen Vergleich der untersuchten Reaktorkonfigurationen in Bezug auf die erreichbare Leistungsdichte, Betriebsstabilität und Flexibilität.

4.1 ZYKLENSTABILITÄT DES WASSERSTOFFSPEICHERS

Das Vorgehen bei der Bestimmung von Zersetzungsprodukten im Reaktionsgemisch des Wasserstoffspeichers NEC und der Katalysatoraktivität ist im Abschnitt 3.4.1 erläutert. Neben den verschiedenen Hydrierungsstufen von *N*-Ethylcarbazol konnten durch das in Abschnitt 3.3 erläuterte Analyseverfahren in den Proben die in Abbildung 4.1 dargestellten Nebenprodukte Carbazol und Bicyclohexyl nachgewiesen und quantifiziert werden. Abbildung 4.2 zeigt den zeitlichen

Verlauf der Stoffmengenanteile von Carbazol und Bicyclohexyl im flüssigen Reaktionsgemisch während der periodischen Hydrierung und Dehydrierung. Beide Zersetzungsprodukte von *N*-Ethylcarbazol sind bereits nach der ersten Hydrierung im Reaktionsgemisch vorhanden. Bei Erhöhung der Dehydrierungstemperatur von 220 °C über 250 °C auf 270 °C nehmen die Anteile von Carbazol und Bicyclohexyl leicht zu, bleiben in Summe aber unter 3%. Im untersuchten Zeitraum von etwa einer Woche auf jedem der drei Temperaturniveaus ist keine signifikante Anreicherung der Zersetzungsprodukte erkennbar.

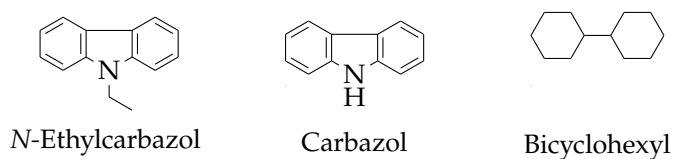


ABBILDUNG 4.1: Strukturformeln von *N*-Ethylcarbazol und den Zersetzungsprodukten Carbazol und Bicyclohexyl.

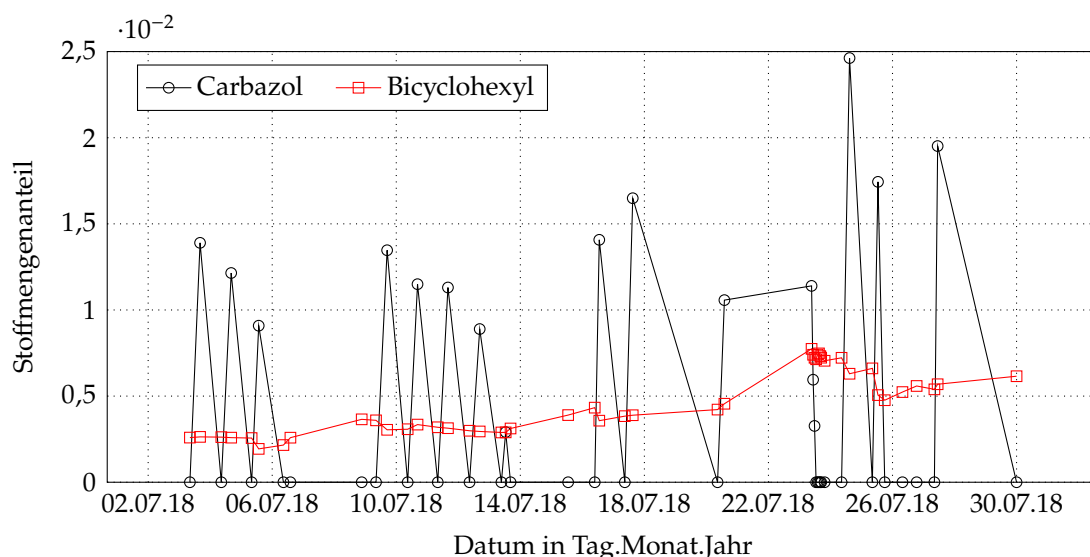


ABBILDUNG 4.2: Stoffmengenanteil der Zersetzungsprodukte im Verlauf der Voruntersuchung zur Zyklenstabilität (siehe Abbildung 3.4).

Abbildung 4.2 zeigt, dass der Stoffmengenanteil von Bicyclohexyl im Reaktionsgemisch unabhängig von dessen Hydrierungsgrad ist. Im Gegensatz dazu ist Carbazol während der periodischen Hydrierung und Dehydrierung nur in Proben des Reaktionsgemisches vorhanden, die im Anschluss an die Dehydrierung genommen wurden. Während Bicyclohexyl bei der Nutzung von *N*-Ethylcarbazol

als Wasserstoffspeicher ein Zersetzungsprodukt ohne Anwendungsnutzen ist, wird das Zersetzungsprodukt Carbazol unter den Bedingungen der zyklischen Hydrierung und Dehydrierung von *N*-Ethylcarbazol ebenfalls hydriert und dehydriert und partizipiert somit am Anwendungsziel der reversiblen Wasserstoffspeicherung. In den Proben des Reaktionsgemisches, die im Anschluss an die Hydrierung genommen wurden, müssen sich somit auch die verschiedenen Hydrierungsstufen von Carbazol befinden. Mangels Referenzmaterial konnten die Stoffmengenanteile der hydrierten Carbazolspezies jedoch nicht quantifiziert werden.

Die in Abbildung 4.3 dargestellten Stoffmengenanteile der Zersetzungsprodukte Carbazol und Bicyclohexyl während dieser Messkampagne bestätigen die Ergebnisse der Voruntersuchung zur Zyklusstabilität des Wasserstoffspeichers NEC. Über den gesamten Zeitraum von etwa drei Monaten bleibt der Stoffmengenanteil beider Zersetzungsprodukte nahezu konstant und in Summe unter 4 %. Carbazol nimmt an den periodischen Hydrierungen und Dehydrierungen teil, während Bicyclohexyl nicht partizipiert. Eine analoge Auswertung der übrigen Messungen ergab ähnliche Ergebnisse, die im Anhang in Abbildung A.1, Abbildung A.2, Abbildung A.3 und Abbildung A.4 dargestellt sind.

Da keine stetige Anreicherung der Zersetzungsprodukte im Reaktionsgemisch stattfindet, scheinen sich die Anteile von Carbazol und Bicyclohexyl unter den Bedingungen der periodischen Hydrierung und Dehydrierung in einem quasi-stationären Gleichgewichtszustand zu befinden. Für die Reproduzierbarkeit der Messungen der Gleichgewichtszusammensetzung und der Dehydrierungskinetik des Wasserstoffspeichers NEC spielt die thermische Zersetzung des Trägerstoffes somit keine Rolle und wird im Folgenden vernachlässigt. Auf Grund des geringen Anteils der Zersetzungsprodukte am Reaktionsgemisch und der Partizipation von Carbazol an der reversiblen Wasserstoffspeicherung stellt die relativ geringe chemische Stabilität von *N*-Ethylcarbazol keinen wesentlichen Hinderungsgrund für die Anwendung als Wasserstoffspeicher dar.

Abbildung 4.4 zeigt, dass auf keinem der drei Temperaturniveaus von 220 °C, 250 °C und 270 °C eine zeitliche Abnahme der Katalysatoraktivität messbar ist. Ungewöhnlich ist die Abnahme des freigesetzten Wasserstoffstroms bei Temperaturerhöhung von 250 °C auf 270 °C. Ursache hiervon ist das Einsetzen einer Entnetzung des Katalysators bei hoher Dehydrierungstemperatur, die in Abschnitt 4.4 diskutiert wird. Auffällig ist in Abbildung 4.4 außerdem, dass die Reaktionsrate bei der ersten Dehydrierung der Messreihe deutlich erhöht ist. Die Aussagekraft dieser Messreihe ist jedoch begrenzt, da nur wenige Messpunkte pro Temperaturniveau vorliegen.

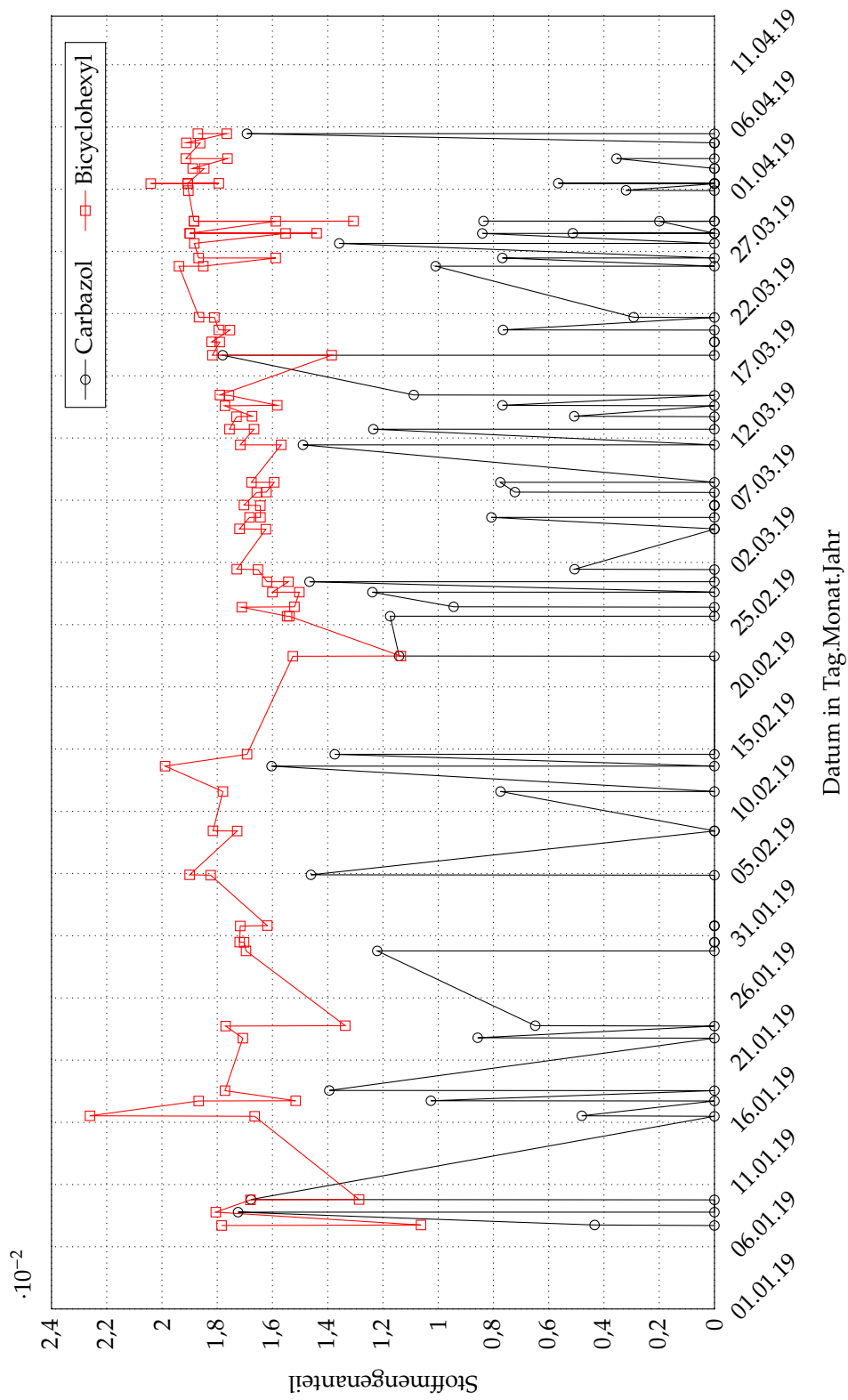


ABBILDUNG 4.3: Stoffmengenanteile der Zersetzungsprodukte im Verlauf einer Messkampagne zur Dehydrierungskinetik (siehe Abbildung 3.5).

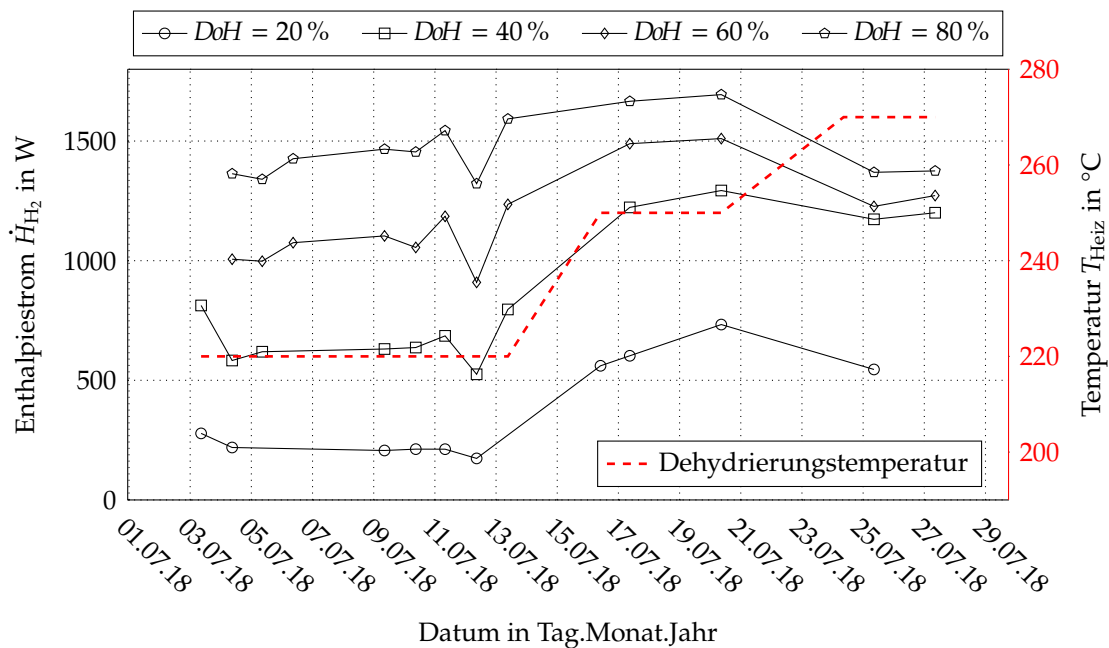


ABBILDUNG 4.4: Enthalpiestrom des freigesetzten Wasserstoffs als Maß der Katalysatoraktivität im Verlauf der Voruntersuchung zur Zyklenstabilität.

In Abbildung 4.5 ist der zeitliche Verlauf des zugeführten Enthalpiestroms \dot{H}_{H_2} in den Hydrierungsphasen der Voruntersuchung zur Zyklenstabilität des Wasserstoffspeichers NEC dargestellt. Die Hydrierung wurde stets bei einer Temperatur von 170 °C und 40 bar Druck durchgeführt. Bei den Hydrierungsgraden DoH von 50 %, 70 % und 90 % liegt ein nahezu konstanter Verlauf der Reaktionsrate über die gesamte Dauer der Messreihe vor. Lediglich während der ersten Hydrierung ist die Reaktionsrate deutlich erhöht.

Abbildung 4.6 zeigt als Maß für die Katalysatoraktivität den in Gleichung 3.18 definierten zugeführten Enthalpiestrom \dot{H}_{H_2} von Wasserstoff in Abhängigkeit vom Hydrierungsgrad DoH . Während der dargestellten 9-wöchigen Messkampagne bleiben die Reaktionsraten bei Hydrierungsgraden von 50 %, 70 % und 90 % konstant. Ein systematischer Fehler der Messungen zur Dehydrierungskinetik auf Grund von Katalysatordeaktivierung ist somit ausgeschlossen. Die erhöhten Reaktionsraten sowohl bei der ersten Hydrierung in Abbildung 4.5 als auch bei der ersten Dehydrierung in Abbildung 4.4 deuten allerdings darauf hin, dass die Katalysatoraktivität bereits bei der ersten Verwendung deutlich verringert wird, im Anschluss aber konstant bleibt.

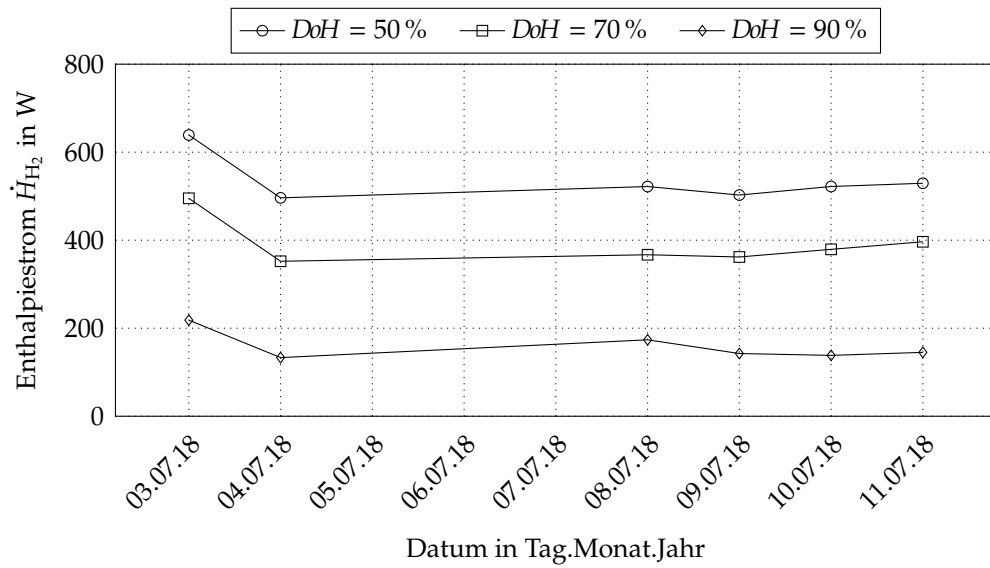


ABBILDUNG 4.5: Enthalpiestrom des eingespeicherten Wasserstoffs bei 170 °C und 40 bar als Maß der Katalysatoraktivität im Verlauf der Voruntersuchung zur Zyklenstabilität.

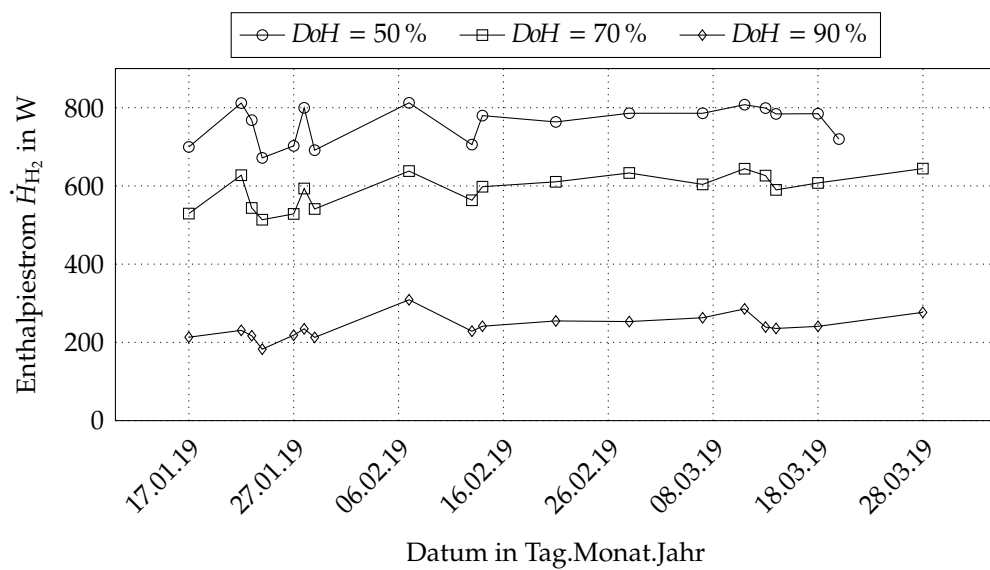


ABBILDUNG 4.6: Enthalpiestrom des eingespeicherten Wasserstoffs bei 178 °C und 40 bar als Maß der Katalysatoraktivität im Verlauf einer Messkampagne zur Dehydrierungskinetik.

4.2 GLEICHGEWICHTSZUSAMMENSETZUNG DES REAKTIONSGEMISCHES

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, wurden Messungen der Gleichgewichtszusammensetzung des Wasserstoffspeichers NEC zur Bestimmung der Parameter des entwickelten Gleichgewichtsmodells verwendet. Bei den angepassten Parametern handelt es sich um die Standardreaktionsentropien $\Delta_r S_{298}^\ominus(\text{fl})$ bei Reaktion unter Standardbedingungen in der Flüssigphase, die gemäß Gleichung 3.11 zur Berechnung der Reaktionsentropien $\Delta_r S^*$ der Teilreaktionen unter den Bedingungen des Bezugszustandes erforderlich sind. Die aus der Modellanpassung resultierenden Werte der Standardreaktionsentropien $\Delta_r S_{298}^\ominus(\text{fl})$ sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

TABELLE 4.1: Werte der Standardreaktionsentropien des Wasserstoffspeichers NEC in der Flüssigphase.

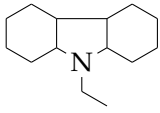
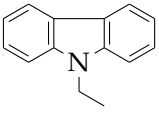


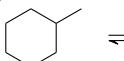

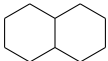
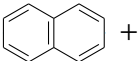
Reaktion	$\Delta_r S_{298}^\ominus(\text{fl})$ J/(mol K)
$12\text{H-NEC} \rightleftharpoons 8\text{H-NEC} + 2\text{H}_2$	220
$8\text{H-NEC} \rightleftharpoons 4\text{H-NEC} + 2\text{H}_2$	253
$4\text{H-NEC} \rightleftharpoons 0\text{H-NEC} + 2\text{H}_2$	239

Nachdem keine Literaturdaten zur Validierung der Standardreaktionsentropien der Teilreaktionen des Wasserstoffspeichers NEC zur Verfügung stehen, werden bekannte Literaturdaten chemisch ähnlicher Reaktionen als Referenz verwendet. Bei der Analyse der Standardreaktionsentropien der Dehydrierungsreaktionen von Cyclohexan zu Benzol, von Methylcyclohexan zu Toluol, sowie von Decalin zu Naphthalin zeigte sich, dass sich bei Division der Standardreaktionsentropien durch die jeweilige Anzahl gebildeter Doppelbindungen nahezu identische Werte ergeben. Die auf die Anzahl gebildeter Doppelbindungen bezogene normierte Standardreaktionsentropie scheint somit eine geeignete Kennzahl für die Plausibilitätsprüfung der Standardreaktionsentropien des Wasserstoffspeichers NEC zu sein.

In Tabelle 4.2 sind die globalen Reaktionsgleichungen der verglichenen Dehydrierungsreaktionen sowie die jeweiligen Werte der normierten Standardreaktionsentropie $n\Delta_r S_{298}^\ominus$ zusammengefasst. Der Unterschied zwischen der normierten Standardreaktionsentropie des Wasserstoffspeichers NEC und dem Mittelwert der drei Referenzreaktionen beträgt lediglich 2 %, was die Plausibilität

des durch Parameteranpassung des Gleichgewichtsmodells bestimmten Wertes der Standardreaktionsentropie belegt.

TABELLE 4.2: Normierte Standardreaktionsentropien $n\Delta_r S_{298}^\ominus$ zur Validierung des Gleichgewichtsmodells.

Reaktion		$n\Delta_r S_{298}^\ominus$ J/(mol _{H₂} K)
	\rightleftharpoons  + 6 H ₂	118,7
Perhydro- <i>N</i> -Ethylcarbazol	<i>N</i> -Ethylcarbazol	
	\rightleftharpoons  + 3 H ₂	120,5 ^a
Cyclohexan	Benzol	
	\rightleftharpoons  + 3 H ₂	121,7 ^b
Methylcyclohexan	Toluol	
	\rightleftharpoons  + 5 H ₂	121,2 ^c
Decalin	Naphthalin	

^a Aus den Bildungsentropien von Cyclohexan [101] und Benzol [102].

^b Aus den Bildungsentropien von Methylcyclohexan [35] und Toluol [34].

^c Aus den Bildungsentropien von Decalin [103] und Naphthalin [104].

Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 zeigen Konturdiagramme des simulierten Hydrierungsgrades *DoH* des Wasserstoffspeichers NEC im Gleichgewicht in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Die typischen Betriebsbereiche von Hydrierung und Dehydrierung sind jeweils als Detailausschnitte hervorgehoben. Messungen der Gleichgewichtszusammensetzung nach Unterabschnitt 3.4.2 sind als gefüllte Kreise dargestellt, wobei die Füllfarbe die absolute Abweichung ΔDoH des gemessenen vom simulierten Hydrierungsgrad anzeigt. Die Stoffmengenanteile der einzelnen NEC-Spezies im Gleichgewichtszustand sind in Abbildung A.5, Abbildung A.6, Abbildung A.7 und Abbildung A.8 im Anhang dargestellt.

Die Messungen der Gleichgewichtszusammensetzung sind über einen Druckbereich von 1 bar bis 50 bar und einen Temperaturbereich von 180 °C bis 250 °C verteilt, sodass die typischen Betriebsbereiche sowohl der Hydrierung als auch der Dehydrierung abgedeckt sind. Die absolute Abweichung der experimentell bestimmten Hydrierungsgrade im Gleichgewichtszustand von den simulierten

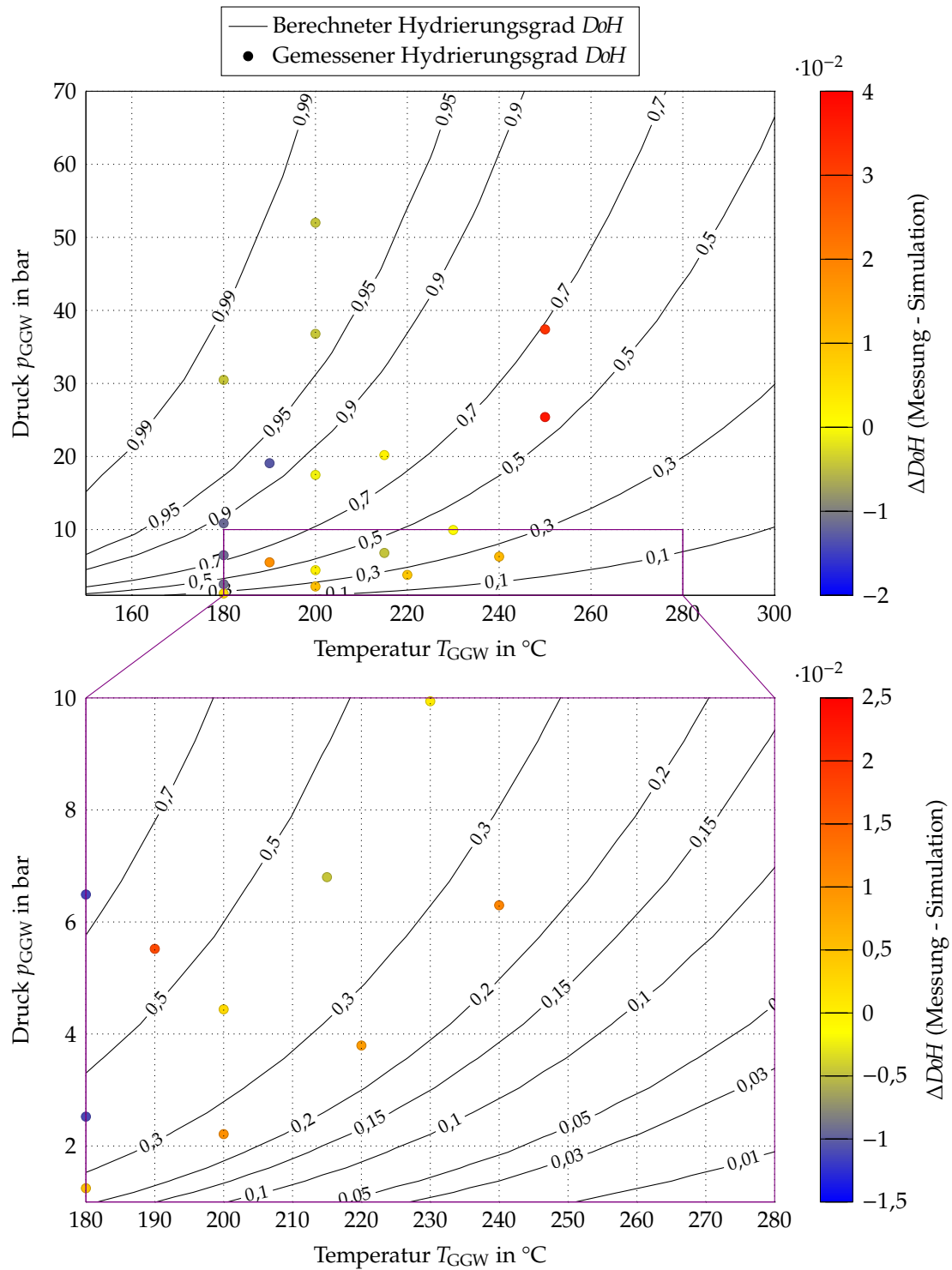


ABBILDUNG 4.7: Simulation und Messung des Hydrierungsgrades von NEC im Gleichgewicht mit Fokus auf den Betriebsbereich der Dehydrierung.

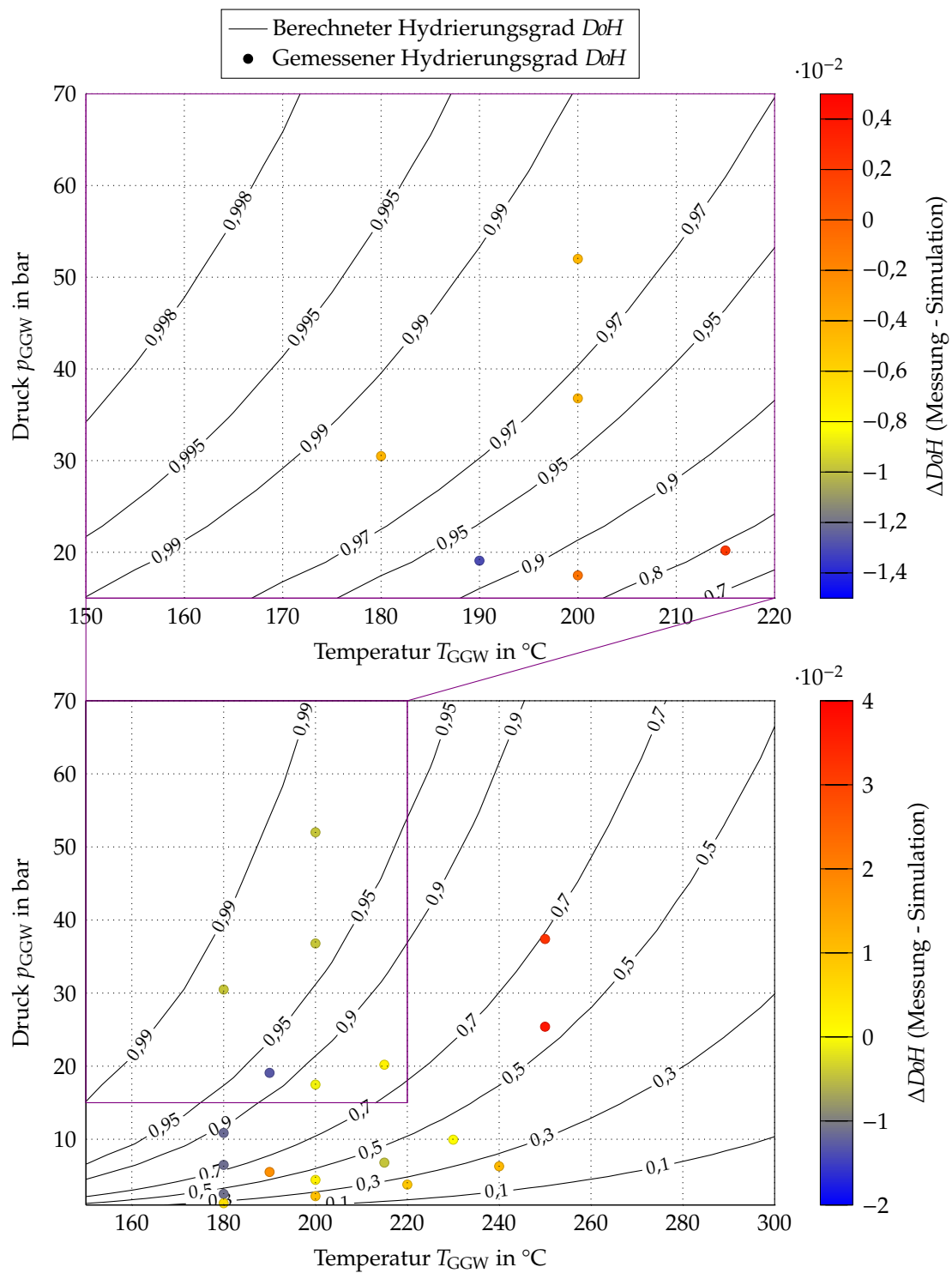


ABBILDUNG 4.8: Simulation und Messung des Hydrierungsgrades von NEC im Gleichgewicht mit Fokus auf den Betriebsbereich der Hydrierung.

Werten beträgt maximal 4 %. Durch die Kombination der geringen Abweichung zwischen Messwerten und Simulation mit der Tatsache, dass die Anpassungsparameter des Gleichgewichtsmodells physikalisch plausible Werte aufweisen, ist das entwickelte Gleichgewichtsmodell sowohl für Hydrierungs- als auch Dehydrierungsbedingungen validiert.

Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, bewirkt das Stickstoffatom im Grundgerüst von *N*-Ethylcarbazol eine Verringerung der Reaktionsenthalpie von Hydrierung bzw. Dehydrierung im Vergleich zu reinen Kohlenwasserstoffen ohne Heteroatom. Die technisch günstigen Auswirkungen der geringen Reaktionsenthalpie des Wasserstoffspeichers NEC auf die Dehydrierungsbedingungen zeigen sich in der Detailansicht von Abbildung 4.7. So ist bereits bei einer Temperatur von 180 °C eine Freisetzung von nahezu 80 % der maximalen Speicherkapazität möglich. Ab 250 °C können mehr als 99 % der maximalen Speicherkapazität freigesetzt werden. Der im Vergleich zu alternativen LOHCs niedrige Temperaturbereich der Dehydrierung ermöglicht die Nutzung von Wärmeströmen deutlich unterhalb von 300 °C zur Beheizung des Reaktors, wodurch die Realisierung von effizienten Anlagen mit Bereitstellung der gesamten Reaktionsenthalpie aus dem Abwärmestrom einer gekoppelten Maschine zur Verstromung des freigesetzten Wasserstoffes gemäß der Skizze in Abbildung 2.3 erleichtert wird. Auch bei Verfügbarkeit einer Wärmequelle höherer Temperatur ist die niedrige Dehydrierungstemperatur des LOHC *N*-Ethylcarbazol technisch vorteilhaft, da bei höherer Temperaturdifferenz zwischen dem Heizmedium und der reaktiven Zone eine geringere Fläche für die Wärmeübertragung erforderlich ist und der Dehydrierungsreaktor somit kompakter gestaltet werden kann.

Abbildung 4.7 zeigt, dass bei 270 °C auch noch bei einem stark erhöhten Druck von 10 bar bis zu 80 % der maximalen Wasserstoffspeicherkapazität des LOHC *N*-Ethylcarbazol freigesetzt werden kann. Somit können Downstreamprozesse des freigesetzten Wasserstoffes mit hohen Druckverlusten wie eine Feinreinigung [3] oder die Injektion in thermische Maschinen [62, 105] realisiert werden, ohne zusätzliche Energie für Kompressoren aufwenden zu müssen.

Bei Anwendungen der LOHC-Technologie wie dem Ausgleich von Leistungsspitzen einer Photovoltaikanlage wird periodisch zwischen der Einspeicherung elektrolytisch erzeugten Wasserstoffes bei hoher Sonneneinstrahlung und der Freisetzung und Verstromung gespeicherten Wasserstoffes bei Nacht oder geringer Sonneneinstrahlung gewechselt. Ein Nachteil der LOHC-Technologie ist, dass die endotherme Dehydrierung des Trägerstoffs zu Zeiten geringer Sonneneinstrahlung erfolgt und die erforderliche Reaktionsenthalpie somit nicht in Form von Solarwärme bereitgestellt werden kann. Die Wärmefreisetzung bei der exothermen Hydrierung erfolgt in Zeiten hoher Sonneneinstrahlung

und kann somit nicht gewinnbringend genutzt werden. Ein Konzept für solche Anwendungsfälle der LOHC-Technologie sieht daher eine thermische Kopplung der periodisch wechselnden Phasen von Wasserstoffein- und -ausspeicherung vor. Die exotherme Hydrierung wird hierbei bei höherer Temperatur als die endotherme Dehydrierung durchgeführt, sodass die während der Hydrierung freigesetzte Wärme thermisch gespeichert und anschließend zur Bereitstellung der Reaktionsenthalpie der Dehydrierung genutzt werden kann. Im lediglich theoretisch möglichen Idealfall erfolgt die Wärmeübertragung zwischen Hydrierung, thermischem Speicher und Dehydrierung isotherm und es wird die gesamte Reaktionsenthalpie rekuperiert. Hierbei könnte ein einziger Reaktor isotherm betrieben und nur durch den Wechsel des Wasserstoffdrucks sowohl für die Hydrierung als auch die Dehydrierung des LOHC genutzt werden. Das Konzept eines solchen Druckwechselreaktors wurde bereits von Jorschick et al. [78, 81] beschrieben.

Abbildung 4.8 zeigt den Hydrierungsgrad des Wasserstoffspeichers NEC im thermodynamischen Gleichgewicht mit Fokus auf das Betriebsfenster der Hydrierungsreaktion. Bei 220 °C ist ein Druck von 70 bar erforderlich, um den Trägerstoff zu 97 % mit Wasserstoff zu beladen. Bei 190 °C kann bei lediglich 30 bar der selbe Hydrierungsgrad erreicht werden. Durch die niedrige Dehydrierungstemperatur des Wasserstoffspeichers NEC ist somit über einen weiten Temperaturbereich der Betrieb eines Druckwechselreaktors mit thermischer Zwischenspeicherung der Reaktionsenthalpie möglich.

4.3 BEWERTUNG DES WÄRMEEINTRAGS

Im Bereich der kinetischen Limitierung von chemischen Reaktionen besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Reaktionsrate. Steht zur Beheizung des Dehydrierreaktors eines LOHC-Wasserstoffspeichers eine Wärmequelle definierter Temperatur zur Verfügung, wird die erzielbare Reaktionsrate somit maßgeblich durch die Temperaturdifferenz zwischen der Wärmequelle und der Reaktionszone bestimmt. Für die Bewertung verschiedener Konfigurationen eines Dehydrierreaktors ist daher auch der radiale Wärmetransport vom beheizten Reaktormantel ins Zentrum des Katalysatorbettes ein entscheidendes Kriterium.

Die in den Abschnitten 4.4 und 4.5 präsentierten Messungen zur Dehydrierungskinetik des Wasserstoffspeichers NEC wurden, wie in Abschnitt 3.4.4 erläutert, auch für eine Bewertung des radialen Wärmeeintrags in die verschiedenen Reaktorkonfigurationen genutzt. Nach Gleichung 3.24 und Gleichung 2.38 werden in

Abbildung 4.9 die Temperaturdifferenz zwischen dem Heizmedium und dem Zentrum des Katalysatorbetts und der freigesetzte Wasserstoff-Enthalpiestrom zur Darstellung des gesamten Wärmedurchgangswiderstands in Abhängigkeit vom radial übertragenen Wärmestrom verwendet. Je höher die erforderliche Temperaturdifferenz zwischen dem Heizmedium und dem Zentrum des Katalysatorbetts in Abhängigkeit vom freigesetzten Wasserstoff-Enthalpiestrom ist, umso größer ist der gesamte radiale Wärmedurchgangswiderstand.

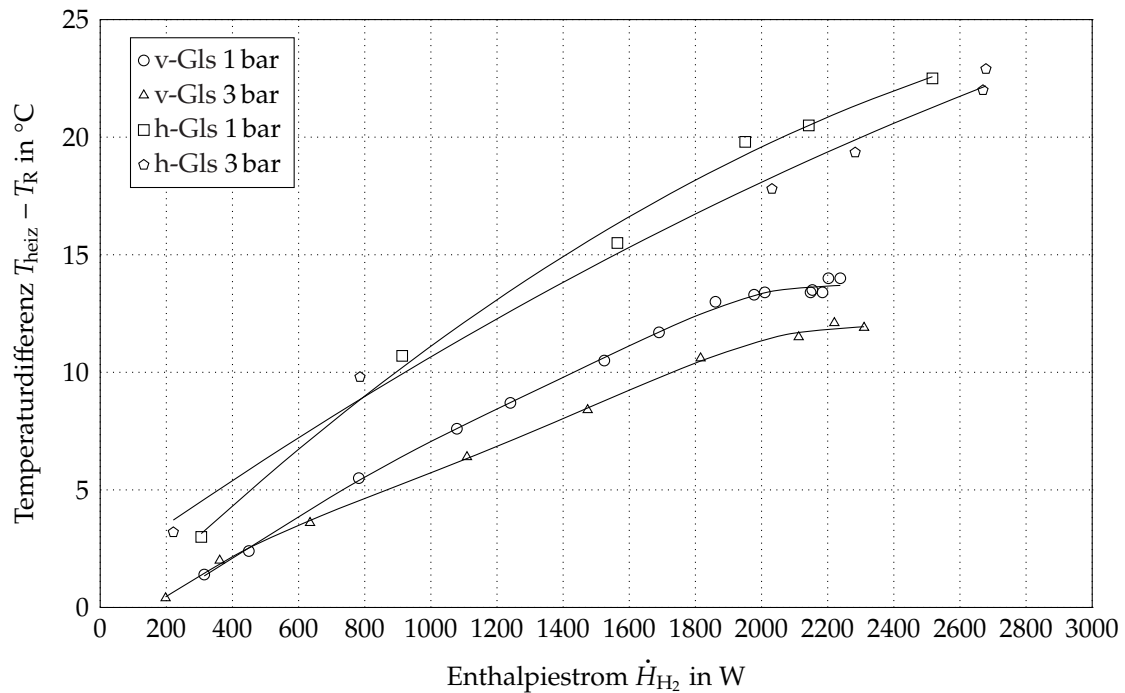


ABBILDUNG 4.9: Für den Wärmeeintrag erforderliche Temperaturdifferenz der vertikalen und horizontalen Reaktorkonfiguration mit 25 g/min LOHC-Massenstrom.

Sowohl bei 1 bar als auch bei 3 bar ist im vertikalen Reaktor eine um 30 % bis 40 % geringere Temperaturdifferenz zur Bereitstellung der Reaktionsenthalpie notwendig als im horizontalen Reaktor. Der radiale Wärmedurchgangskoeffizient des Reaktors ist somit unter ansonsten identischen Bedingungen im vertikalen Reaktor deutlich geringer als im horizontalen Reaktor. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Daten von Preuster [31] zum Wärmeeintrag in Dehydrierreaktoren unterschiedlicher Orientierung, die allerdings an Hand einer inerten Zweiphasenströmung ermittelt wurden.

Die Ursache der unterschiedlichen Wärmedurchgangswiderstände in horizontalen und vertikalen Reaktoren liegt im Ausmaß der Turbulenzerzeugung

durch das freigesetzte Wasserstoffgas. In horizontalen Reaktoren bildet sich durch den hohen Dichteunterschied zwischen Gas und Flüssigkeit ein über den Reaktorquerschnitt heterogenes Strömungsprofil. Im unteren Bereich des Reaktors bildet die Flüssigkeit die kontinuierliche Phase. Die durch die Dehydrierungsreaktion am Katalysator gebildeten Gasblasen besitzen auf Grund der Auftriebskraft auch eine vertikale Geschwindigkeitskomponente und werden somit in der horizontalen Hauptströmung nach oben getrieben. In der unteren Hälfte des zylindrischen Reaktors befindet sich somit nur Flüssigkeit und der Gasanteil nimmt in vertikaler Richtung kontinuierlich zu. Ab einem bestimmten Gasanteil findet ein Wechsel zwischen der kontinuierlichen und der diskreten Phase der Zweiphasenströmung statt, sodass sich an der Oberseite des Reaktors eine Tropfenströmung bildet.

Im vertikalen Dehydrierreaktor wirkt die Auftriebskraft hingegen parallel zur axialen Hauptströmungsrichtung. Es erfolgt somit keine Trennung von Gas und Flüssigkeit über den Reaktorquerschnitt und die Zweiphasenströmung ist abgesehen von Randeffekten homogen. An der gesamten Mantelfläche des Reaktors, über die der Wärmeeintrag erfolgt, liegt eine Zweiphasenströmung mit hohem Gasanteil vor.

Bei gleichen Volumenströmen von Gas und Flüssigkeit ergeben sich somit in vertikalen und horizontalen Dehydrierreaktoren unterschiedliche Strömungsregime mit starker Auswirkung auf den Wärmeübergang an der Reaktorinnenwand und den radialen Wärmetransport im Katalysatorbett. Im vertikalen Reaktor bewirkt der hohe Gasanteil in Wandnähe durch Turbulenzerzeugung eine Störung der laminaren Grenzschicht und intensiviert somit den Wärmeübergang. Im horizontalen Reaktor bewirkt der gleiche Gasanteil keine oder nur eine deutlich geringere Intensivierung des Wärmeübergangs, da Gas nur in der oberen Hälfte des Reaktormantels auch in Wandnähe vorliegt und dort bei Bildung einer kontinuierlichen Gasphase sogar einen negativen Einfluss auf den Wärmeübergang entwickelt.

In Abbildung 4.10 ist die Temperaturdifferenz $T_{\text{heiz}} - T_{\text{R}}$ zwischen dem Heizmedium und dem Katalysatorbett in Abhängigkeit des freigesetzten Wasserstoff-Enthalpiestroms \dot{H}_{H_2} nach Gleichung 3.18 bei Dehydrierung in der vertikalen Gegenstromkonfiguration mit und ohne Gasabtrennung aus dem Katalysatorbett dargestellt. Bis auf einzelne Messpunkte in instabilen Betriebsbereichen befinden sich alle Messungen im Bereich der statistischen Messunsicherheit. Ein Vergleich mit Abbildung 4.9 zeigt, dass die zur Freisetzung eines bestimmten Wasserstoffstroms benötigte Temperaturdifferenz im vertikalen Reaktor mit Gegenstromkonfiguration ähnlich hoch ist wie im horizontalen Reaktor mit Gleichstromkonfiguration. Ein direkter Vergleich zwischen Gleich- und

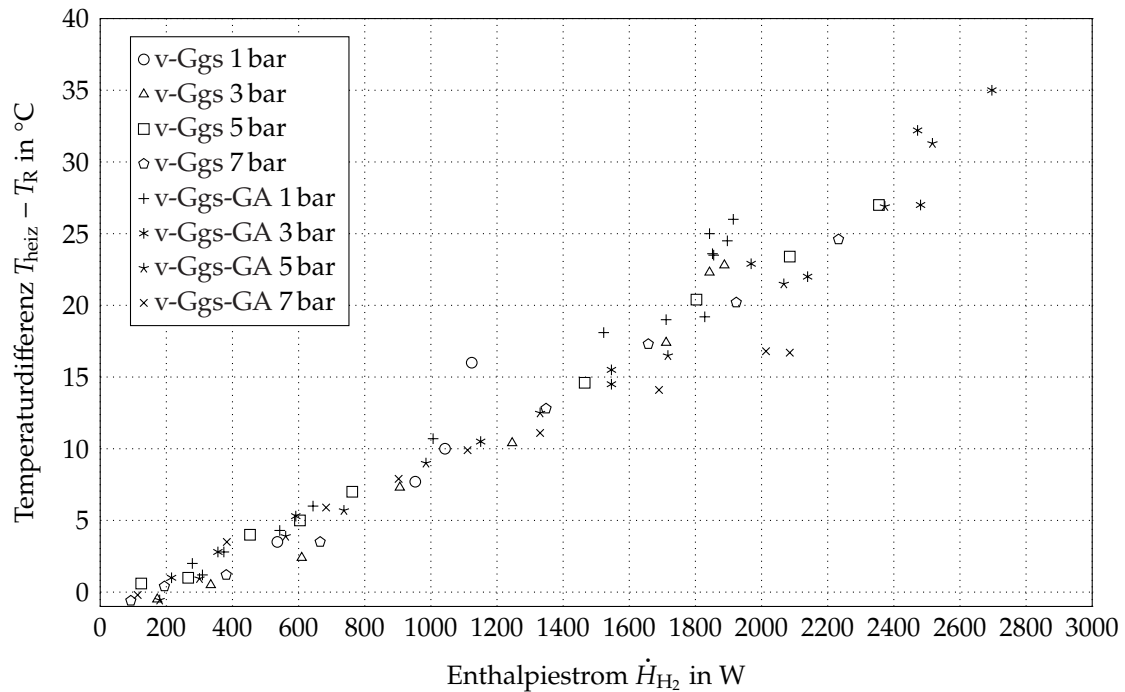


ABBILDUNG 4.10: Für den Wärmeeintrag erforderliche Temperaturdifferenz der vertikalen Gegenstromkonfiguration mit 25 g/min LOHC-Massenstrom.

Gegenstromkonfigurationen in Hinblick auf den radialen Wärmedurchgangswiderstand ist auf Basis der präsentierten Daten jedoch nicht möglich, da für die unterschiedlichen Strömungskonfigurationen kein einheitlicher Wärmeverlust gewährleistet werden konnte.

Auch zum Einfluss des Drucks und somit des volumetrischen Gasanteils der Zweiphasenströmung auf den radialen Wärmedurchgang kann auf Basis der in Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 präsentierten Daten keine klare Aussage getroffen werden. In der Gleichstromkonfiguration liegen die Temperaturdifferenzen bei 3 bar etwa 5 bis 15 % niedriger als bei 1 bar. Möglicherweise wird der positive Effekt des Gasanteils der Zweiphasenströmung auf den radialen Wärmedurchgang durch Turbulenzerzeugung von einem gegensätzlichen Effekt begleitet, der bei Abnahme des Gasvolumens durch Druckerhöhung zu einer Intensivierung des Wärmedurchgangs führt. In der Gegenstromkonfiguration zeigt sich sowohl mit als auch ohne Gasabtrennung kein Unterschied zwischen den Messungen bei 1 bar, 3 bar, 5 bar und 7 bar.

4.4 KINETISCHE LIMITIERUNG DURCH KATALYSATORENTNETZUNG

Im Rahmen der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Messungen zur Kinetik der Wasserstofffreisetzung aus hydriertem *N*-Ethylcarbazol trat eine Limitierung der Reaktionsrate durch einen ungewöhnlichen Mechanismus auf. Im Folgenden werden die Messdaten der Dehydrierungskinetik in Hinblick auf die Stofftransportlimitierung durch Katalysatorentnetzung bei hohem Gasanteil diskutiert.

ISOBARE MESSREIHEN

In Abbildung 4.11, Abbildung 4.12, Abbildung 4.13, Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 sind für die in Abbildung 3.8 dargestellten Konfigurationen des Dehydrierreaktors Messdaten der Wasserstoffausbeute Y_{H_2} nach Gleichung 3.20 in Abhängigkeit der Reaktortemperatur T_R aufgetragen. Die Messreihen wurden unter isobaren Bedingungen auf Druckniveaus von 1 bar, 3 bar, 5 bar und 7 bar in einem Temperaturbereich von 180 °C bis 250 °C durchgeführt.

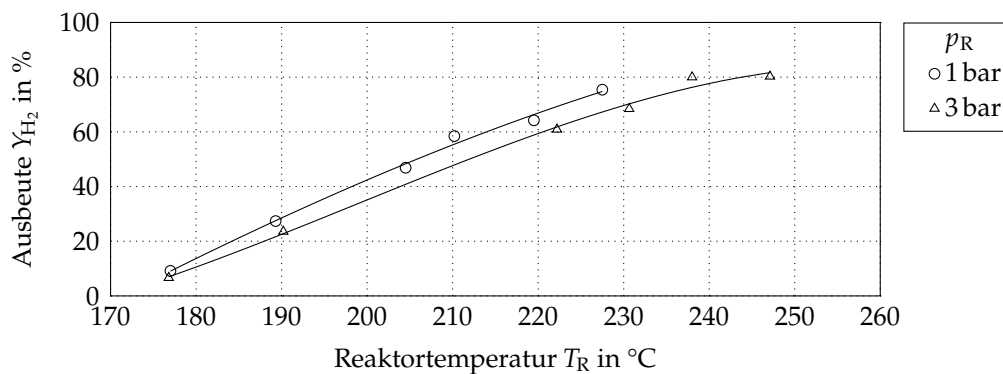


ABBILDUNG 4.11: Wasserstoffausbeute bei isobarer Dehydrierung in der horizontalen Gleichstromkonfiguration mit 25 g/min LOHC-Massenstrom.

Die isobaren Messreihen der vertikalen Reaktorkonfigurationen folgen einer typischen S-Kurve mit exponentiellem Anstieg der Reaktionsrate im unteren Temperaturbereich und Abflachung bei der Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung im oberen Temperaturbereich. Die Messreihen der horizontalen Konfigurationen weisen hingegen einen nahezu linearen Verlauf auf. In keiner der untersuchten Reaktorkonfigurationen wird über den gesamten Temperaturbereich eine durchgängig höhere Ausbeute erreicht als in den restlichen Konfigurationen. Im horizontalen Reaktor hat eine Druckerhöhung im untersuchten Temperaturbereich stets eine Verringerung der Ausbeute zur Folge. Im vertikalen Reaktor ist dies nur bei niedrigen Temperaturen bis zu 200 °C der Fall.

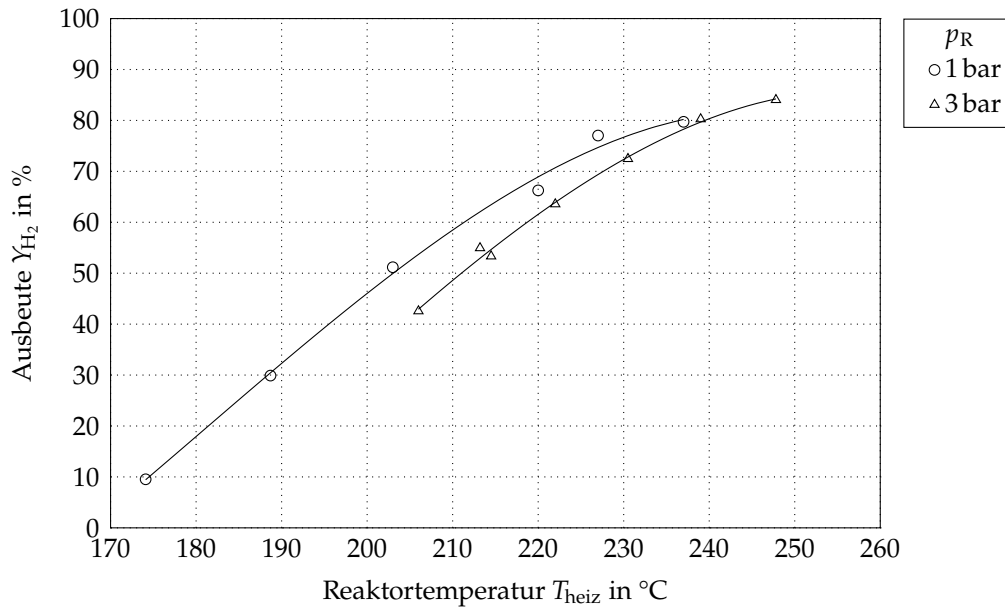


ABBILDUNG 4.12: Wasserstoffausbeute bei isobarer Dehydrierung in der horizontalen Gleichstromkonfiguration mit Gasabtrennung und 25 g/min LOHC-Massenstrom.

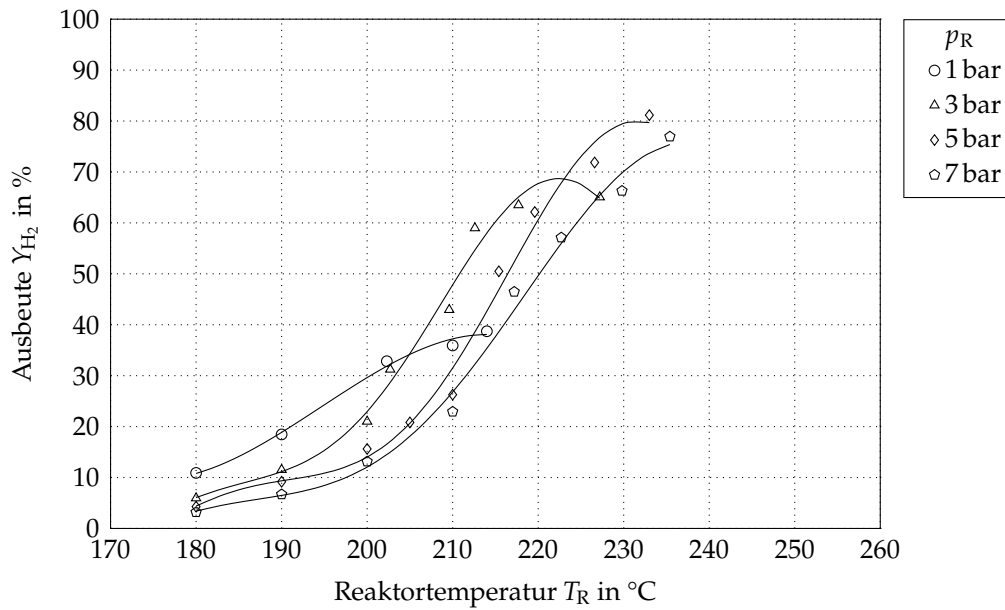


ABBILDUNG 4.13: Wasserstoffausbeute bei isobarer Dehydrierung in der vertikalen Gegenstromkonfiguration mit 25 g/min LOHC-Massenstrom.

Im vertikalen Reaktor mit Gegenstromkonfiguration (Abbildung 4.13) führt eine weitere Temperaturerhöhung bei 1 bar lediglich zu einer geringen Erhöhung der Ausbeute, während sich auf den höheren Druckstufen die exponentielle Zunahme der Ausbeute mit der Temperatur fortsetzt. In Folge ergeben sich ungewöhnliche Überschneidungen der isobaren Messreihen: Bei 215 °C und 7 bar wird die gleiche Ausbeute erreicht, wie bei 1 bar. Die Messreihe bei 3 bar beginnt bei 215 °C ebenfalls abzuflachen, während die Ausbeute bei 5 bar und 7 bar weiterhin mit der Temperatur steigt. Bei 230 °C und 7 bar wird die gleiche Ausbeute erreicht, wie bei 3 bar.

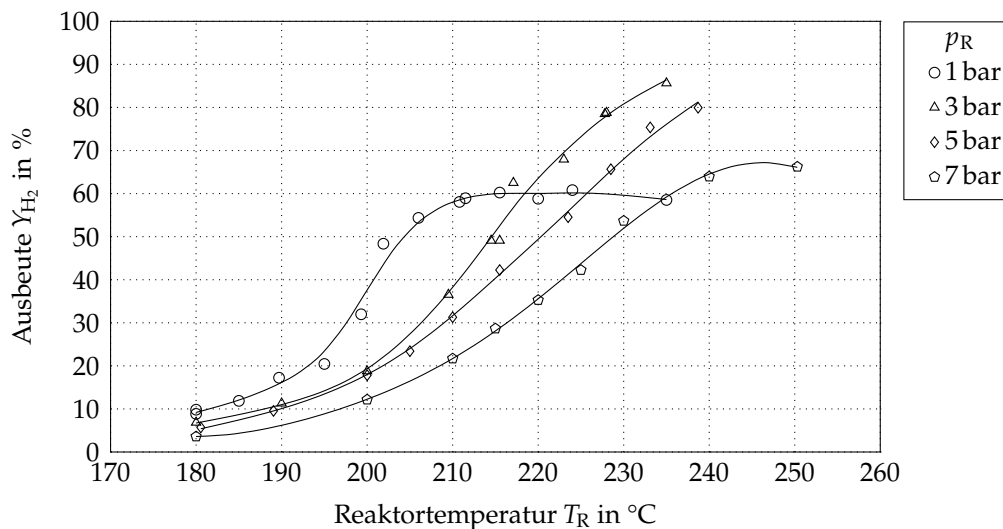


ABBILDUNG 4.14: Wasserstoffausbeute bei isobarer Dehydrierung in der vertikalen Gegenstromkonfiguration mit Gasabtrennung und 25 g/min LOHC-Massenstrom.

Die Messdaten des vertikalen Reaktors mit Gegenstromführung und Gasabtrennung (Abbildung 4.14) weisen bei 1 bar einen ähnlichen Verlauf auf. Die Wasserstoffausbeute steigt bis 205 °C exponentiell mit der Temperatur und bleibt zwischen 210 °C und 235 °C nahezu konstant. Auf den höheren Druckniveaus zeigt sich bei hohen Temperaturen jedoch lediglich eine Abflachung der Ausbeute auf Grund der Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung.

Auch in der vertikalen Gleichstromkonfiguration (Abbildung 4.15) tritt eine Kreuzung der 1 bar und 3 bar Isobaren auf, allerdings erst bei 240 °C. Die Isobaren der höheren Druckniveaus weisen bei hoher Temperatur nur eine leichte Abflachung auf Grund der Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung auf.

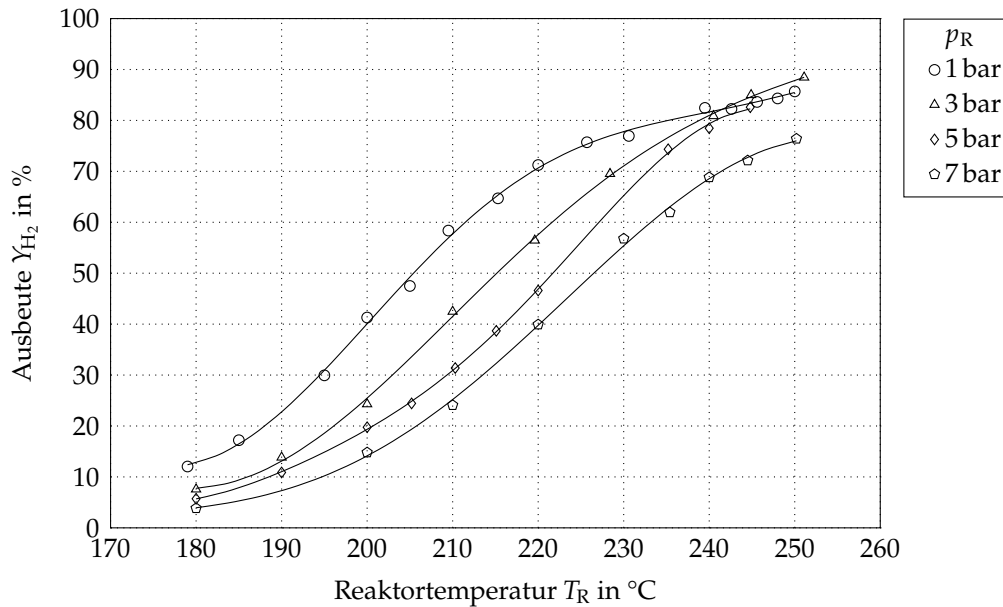


ABBILDUNG 4.15: Wasserstoffausbeute bei isobarer Dehydrierung in der vertikalen Gleichstromkonfiguration mit 25 g/min LOHC-Massenstrom.

ISOTHERME MESSREIHEN

Um die Vermutung zu bestätigen, dass sich der Beginn der Beeinträchtigung von Reaktionsrate und Betriebsstabilität mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen verschiebt, wurden weitere Messreihen bei konstanten Temperaturen und Druckvariation durchgeführt. In Abbildung 4.16, Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 ist die Ausbeute Y_{H_2} nach Gleichung 3.20 über den Druck p_R in den vertikalen Gegenstromkonfigurationen mit Gasabtrennung bei 25 g/min und 35 g/min LOHC-Massenstrom sowie in der vertikalen Gleichstromkonfiguration aufgetragen. Bei konstanten Temperaturen zwischen 210 °C und 250 °C wurde hierbei der Druck jeweils in dem Bereich variiert, in dem auf Grund der isobaren Messreihen das Einsetzen der Einschränkung von Reaktionskinetik und Betriebsstabilität vermutet wurde. In der vertikalen Reaktorkonfiguration ohne Gasabtrennung konnte diese Messreihe nicht durchgeführt werden, da bereits beim Einsetzen der Einschränkungen große Mengen an Flüssigkeit durch den gebildeten Gasstrom über den Kopf des Reaktors ausgetragen wurden. Im horizontalen Reaktor traten die im vertikalen Reaktor beobachteten Einschränkungen innerhalb des untersuchten Bereichs von Druck und Temperatur nicht auf. Die entsprechenden Messdaten sind in Abbildung A.10 und Abbildung A.11 dargestellt.

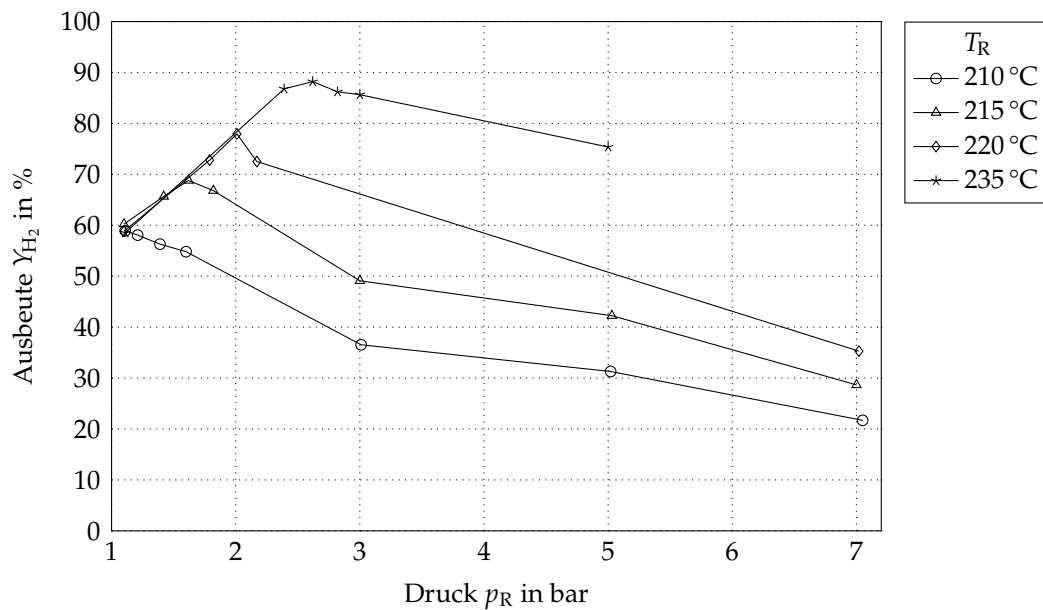


ABBILDUNG 4.16: Wasserstoffausbeute bei isothermer Dehydrierung in der vertikalen Gegenstromkonfiguration mit Gasabtrennung und 25 g/min LOHC-Massenstrom.

Im vertikalen Reaktor mit Gegenstromführung und Gasabtrennung (Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17) bilden die isothermen Messreihen ausgeprägte Maxima der Wasserstoffausbeute. Der Druck, bei dem die Maxima auftreten, verschiebt sich hierbei mit steigender Temperatur zu höherem Druck. Mit steigender Temperatur nimmt auch der Maximalwert der Ausbeute zu. Im Bereich links der Maxima führt eine Drucksenkung bei konstanter Temperatur zu einer Abnahme der Wasserstoffausbeute und einer Verringerung der Betriebsstabilität. In diesem Bereich weisen alle Isothermen einen nahezu deckungsgleichen und linearen Verlauf auf. Die Reaktionsrate ist im limitierten Bereich somit von der Temperatur unabhängig. Ein Vergleich der Isothermenverläufe bei 25 g/min LOHC-Massenstrom in Abbildung 4.16 und bei 35 g/min in Abbildung 4.17 zeigt, dass eine Erhöhung des Flüssigkeitsvolumenstroms bei konstanter Temperatur zu einer deutlichen Verschiebung der Maxima zu höheren Drücken führt.

Im vertikalen Reaktor mit Gleichstromführung (Abbildung 4.18) zeigt sich die Beeinträchtigung der Reaktionskinetik ebenfalls an der Bildung eines Maximums der Ausbeute bei erhöhtem Druck. Allerdings ist die Beeinträchtigung sowohl der Reaktionskinetik als auch der Betriebsstabilität deutlich geringer als in der Gegenstromkonfiguration.

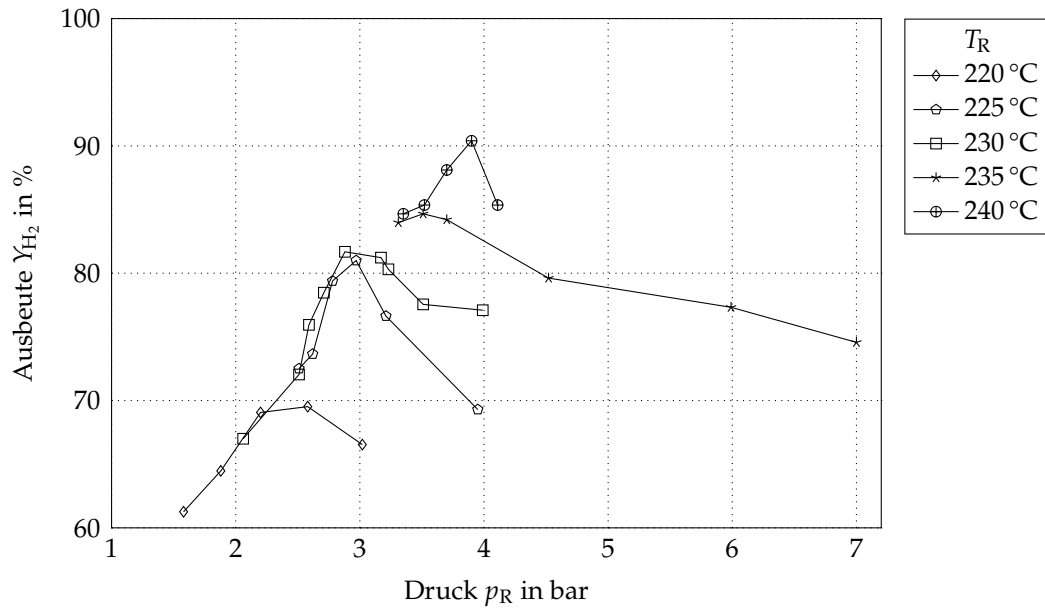


ABBILDUNG 4.17: Wasserstoffausbeute bei isothermer Dehydrierung in der vertikalen Gegenstromkonfiguration mit Gasabtrennung und 35 g/min LOHC-Massenstrom.

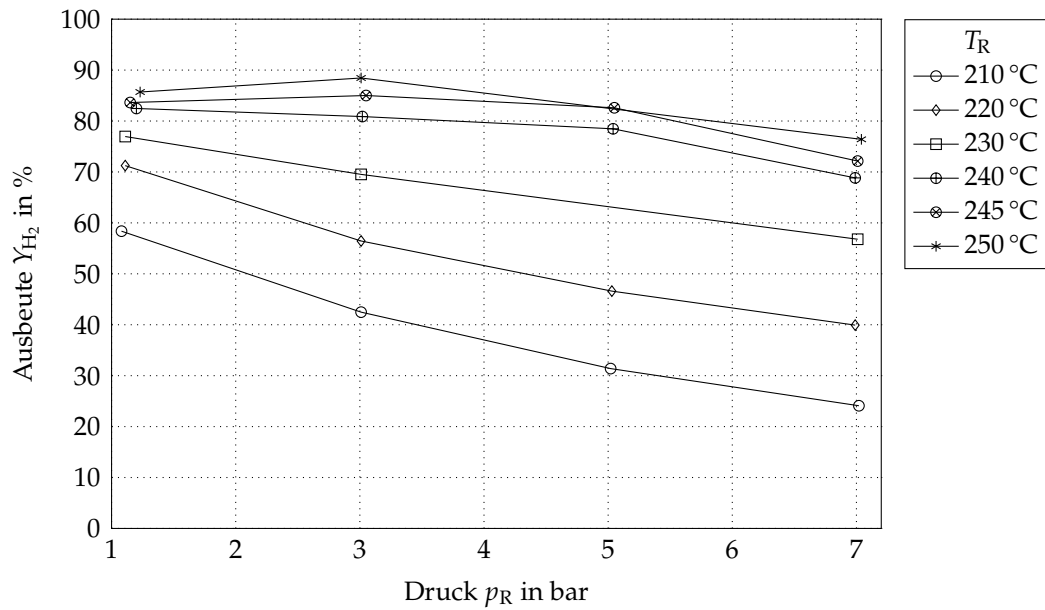


ABBILDUNG 4.18: Wasserstoffausbeute bei isothermer Dehydrierung in der vertikalen Gleichstromkonfiguration mit 25 g/min LOHC-Massenstrom.

DISKUSSION DER KATALYSATORENTNETZUNG

Zusammengefasst weisen die Verläufe der isobaren und isothermen Messreihen folgende ungewöhnliche Merkmale auf:

- Überschneidung von Isobaren und Maximalstellen der Isothermen: Bei hoher Temperatur und niedrigem Druck führt eine Druckerhöhung zu einer Erhöhung der Reaktionsrate.
- Mit steigender Temperatur wird die maximale Wasserstoffausbeute bei höherem Druck erreicht.
- Bei konstanter Temperatur nimmt der Druck, bei dem die maximale Ausbeute erreicht wird, mit steigendem LOHC-Massenstrom zu.
- Bei konstantem Druck ist die Temperatur, ab der es zu einer Beeinträchtigung der Reaktionskinetik kommt, stark von der Reaktorkonfiguration abhängig und nimmt in folgender Reihenfolge zu: v-Ggs, v-Ggs-GA, v-Gls, (h-Gls, h-Gls-GA). Die Intensität der Beeinträchtigung nimmt in der gleichen Reihenfolge ab. Diese Reihenfolge spricht dafür, dass der Beginn und das Ausmaß der Beeinträchtigung von der Interaktionsintensität zwischen der Gas- und der Flüssigphase abhängt. Diese ist im horizontalen Reaktor am geringsten, da durch die radiale Phasentrennung der lokale Gasgehalt in der kontinuierlichen Flüssigphase relativ gering ist. Die ungewöhnliche Beeinträchtigung der Dehydrierungskinetik tritt innerhalb des untersuchten Druck- und Temperaturbereichs nicht auf. Eine zusätzliche Gasabtrennung aus dem Katalysatorbett hat im horizontalen Reaktor keinen signifikanten Einfluss auf die Dehydrierungskinetik und die Betriebsstabilität. Im vertikalen Reaktor mit Gegenstromführung ist die Interaktion zwischen Gas- und Flüssigphase am intensivsten und die Beeinträchtigung der Dehydrierungskinetik ist im limitierten Bereich am ausgeprägtesten. Durch die Abtrennung von Gas aus dem Katalysatorbett wird der Gasanteil in der Zweiphasenströmung und somit die Interaktion der Phasen stark verringert. Diese Maßnahme bewirkt eine signifikante Verschiebung der Limitierung zu höherer Temperatur. Im vertikalen Reaktor mit Gleichstromführung ist die Interaktion zwischen Gas- und Flüssigphase geringer als in der Gegenstromkonfiguration. Die Beschleunigung der Flüssigkeit durch das Gas könnte sogar einen positiven Einfluss auf den Stofftransport zwischen Flüssigkeit und Katalysatoroberfläche haben. Entsprechend ist die Limitierung der Dehydrierungskinetik in der Gleichstromkonfiguration wesentlich geringer ausgeprägt als in der Gegenstromkonfiguration und tritt erst bei höheren Temperaturen auf.

- Die Beeinträchtigung der Reaktionskinetik wird von einer deutlichen Verringerung der Betriebsstabilität begleitet. In der Gegenstromkonfiguration wird vermehrt Flüssigkeit mit der Gasphase ausgetragen, in der Gleichstromkonfiguration treten starke Druckschwankungen auf.
- Die Beeinträchtigung der Dehydrierungskinetik und der Betriebsstabilität nimmt nicht kontinuierlich mit der Temperatur zu, sondern setzt ab einer bestimmten Temperatur ein.

Die Summe dieser Merkmale spricht dafür, dass die Ursache der Beeinträchtigung der Dehydrierungskinetik in einer Behinderung des Stofftransports zwischen Flüssigkeit und Katalysatoroberfläche durch die Gasphase besteht. Es ist unklar, ob Teile der Katalysatoroberfläche beim Eintreten der kinetischen Limitierung vollständig trocken liegen oder ob durch die Gasphase lediglich Teile des Flüssigkeitsfilms an der Katalysatoroberfläche vom Kern der Zweiphasenströmung abgeschnitten werden. Dennoch wird dieses Phänomen im Folgenden als *Entnetzung des Katalysators* bezeichnet.

Nachdem die Dehydrierung alternativer LOHCs wie Dibenzyltoluol ebenfalls gemäß der in Abschnitt 2.3 erläuterten Grundlagen der heterogenen Katalyse auf der Kontaktierung der Katalysatoroberfläche mit dem flüssigen Wasserstoffträger basiert, ist davon auszugehen, dass dieser Limitierungsmechanismus der Dehydrierungskinetik nicht nur das LOHC *N*-Ethylcarbazol betrifft, sondern auch bei der Dehydrierung anderer LOHCs wie Dibenzyltoluol auftreten kann. Obwohl im Rahmen der durchgeführten Messungen im horizontalen Reaktor keine Katalysatorentnetzung aufgetreten ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei höheren Reaktionsraten auch horizontale Reaktorkonfigurationen von der Limitierung durch Katalysatorentnetzung betroffen sind. Einflussfaktoren auf die Anfälligkeit bezüglich der Katalysatorentnetzung sind neben der Reaktorkonfiguration vermutlich die Eigenschaften

- des LOHC (Dichte, Viskosität),
- der Katalysatorschüttung (Geometrie der Partikel),
- des Katalysators (Aktivität und Massenanteil im Katalysatorbett) und
- des Katalysatorträgers (Benetzbarkeit mit dem LOHC).

Im Betriebsbereich der Katalysatorentnetzung kann bei der Dehydrierung durch eine Druckerhöhung eine deutliche Steigerung der Reaktionsrate und der Betriebsstabilität erreicht werden. Im vertikalen Reaktor mit Gegenstromführung und Gasabtrennung und einem LOHC-Massenstrom von 25 g/min bewirkt eine

Druckerhöhung von 1 bar auf 2,4 bar eine Steigerung der Wasserstoffausbeute um nahezu 50 %. Die Druckerhöhung bei der Dehydrierung von LOHCs hat außerdem den Vorteil, dass Downstreamprozesse mit einer geringeren oder keiner zusätzlichen Kompression des Wasserstoffes durchgeführt werden können.

Eine weitere Maßnahme zur Erhöhung der Betriebsstabilität und der Wasserstoffausbeute im Bereich der Katalysatorentnetzung ist die Verringerung des Gasanteils im Katalysatorbettes durch Installation von Gasabscheidern. Im Rahmen der durchgeführten Messungen bewirkte die zusätzliche Gasabscheidung aus dem vertikalen Reaktor in Gegenstromkonfiguration eine Erhöhung der Wasserstoffausbeute um 50 % bei 1 bar und 210 °C und um 30 % bei 3 bar und 230 °C.

4.5 VERGLEICH VERTIKALER UND HORIZONTALER REAKTORKONFIGURATIONEN

Im Folgenden werden die in Abbildung 3.8 dargestellten Reaktorkonfigurationen hinsichtlich ihrer Eignung für die Dehydrierung von LOHCs miteinander verglichen. Das vorrangige Kriterium ist hierbei die Wasserstoffausbeute. In Abschnitt 4.3 wurden die großen Unterschiede zwischen den untersuchten Reaktorkonfigurationen hinsichtlich des Wärmeeintrags von der beheizten Mantelfläche des Dehydrierreaktors in das Katalysatorbett diskutiert. Als Basis eines kinetischen Vergleichs der Reaktorkonfigurationen ist die im Katalysatorbett gemessene Temperatur T_R somit nicht geeignet, da bei gleichen Werten von T_R stark unterschiedliche Temperaturen in Wandnähe herrschen. Die folgende Beurteilung der Dehydrierungskinetik in den verschiedenen Reaktorkonfigurationen erfolgt daher an Hand der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit der Heiztemperatur T_{heiz} . Diese Vergleichsmethode entspricht auch den Anforderungen an effiziente technische LOHC-Systeme, die zur Heizung des Dehydrierreaktors auf Abwärme einer definierten Temperatur zurückgreifen. Die für einen kinetischen Vergleich der Reaktorkonfigurationen weniger geeignete Darstellung der Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktortemperatur findet sich in Abbildung A.9 im Anhang. Das genaue Vorgehen bei den kinetischen Messungen ist in Abschnitt 3.4.3 erläutert.

Wie in Abschnitt 4.4 diskutiert, unterscheiden sich die untersuchten Reaktorkonfigurationen stark hinsichtlich ihrer Anfälligkeit gegenüber einer Limitierung der Dehydrierungskinetik durch Katalysatorentnetzung bei hoher Temperatur und niedrigem Druck. In Abbildung 4.19 ist die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} nach Gleichung 3.20 bei 1 bar, 3 bar, 5 bar und 7 bar Druck in Abhängigkeit der Heiztemperatur T_{heiz} für die verschiedenen Reaktorkonfigurationen dargestellt. Die

unterschiedliche Anfälligkeit gegenüber einer Katalysatorentnetzung zeigt sich daran, dass die charakteristische Abflachung der Messreihen bei unterschiedlichen Temperaturen einsetzt.

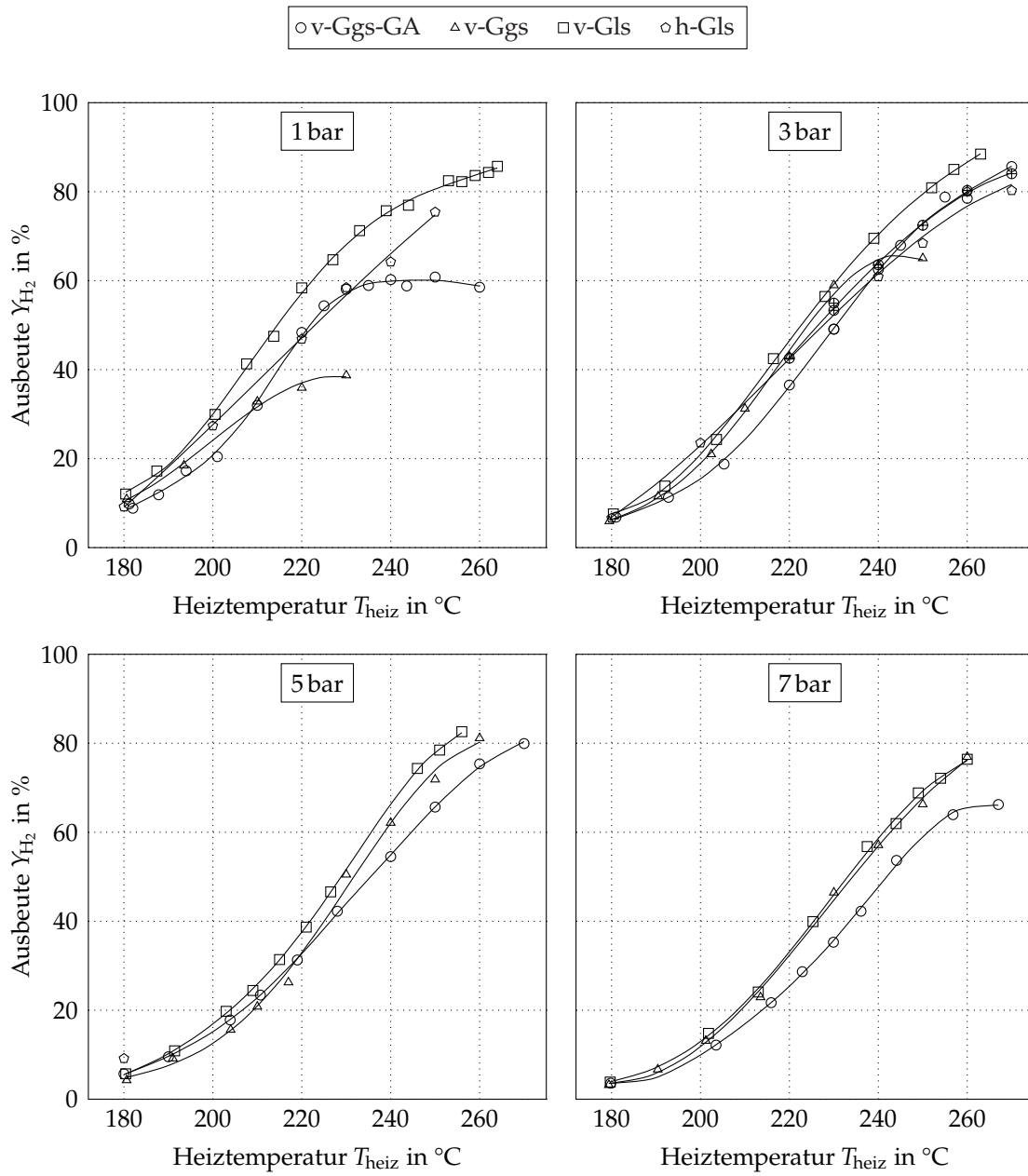


ABBILDUNG 4.19: Wasserstoffausbeute Y_{H_2} in Abhängigkeit von der Heiztemperatur T_{heiz} bei einem LOHC-Massenstrom von 25 g/min in den Reaktorkonfigurationen gemäß Abbildung 3.8.

Im unlimitierten Bereich der exponentiellen Zunahme der Ausbeute mit der Temperatur weisen die Reaktorkonfigurationen lediglich bei 1 bar deutliche Unterschiede bei der Dehydrierungskinetik auf. Bei 1 bar Druck ist über den gesamten Temperaturbereich von 180 °C bis 265 °C die Wasserstoffausbeute im vertikalen Reaktor mit Gleichstromführung (v-Gls) bis zu 20 % höher als in den restlichen Reaktorkonfigurationen. Diese unterscheiden sich hauptsächlich im limitierten Bereich, während im unlimitierten Bereich bei niedrigen Temperaturen keine signifikanten Unterschiede der Dehydrierungskinetik auftreten. Bei den höheren Drücken sind die kinetischen Unterschiede zwischen den Reaktorkonfigurationen deutlich geringer. Der vertikale Reaktor mit Gleichstromführung (v-Gls) erzielt jedoch im Mittel die höchsten Ausbeuten, der vertikale Reaktor mit Gegenstromführung und Gasabtrennung die geringsten.

Die untersuchten Reaktorkonfigurationen unterscheiden sich hinsichtlich der Merkmale der Zweiphasenströmung durch das Katalysatorbett, die sich bei der Dehydrierung von LOHCs bildet. So liegen in den Reaktoren bei gleicher Reaktionsrate lokal stark unterschiedliche Gasanteile und Strömungsgeschwindigkeiten vor. Aus den in Abbildung 4.19 präsentierten Daten kann im unlimitierten Betriebsbereich jedoch kein signifikanter direkter Einfluss der unterschiedlichen Strömungsformen auf die Dehydrierungskinetik abgeleitet werden. Für die dennoch zwischen den Reaktorkonfigurationen auftretenden Unterschiede der Reaktionsrate bei gleicher Heiztemperatur ist vielmehr der Einfluss der Strömungsform auf den radialen Wärmetransport und auf den Beginn einer Limitierung der Dehydrierungskinetik durch die Entnetzung des Katalysators ausschlaggebend.

Von den untersuchten Reaktorkonfigurationen weist der horizontale Reaktor die geringste Anfälligkeit gegenüber einer Entnetzung des Katalysators auf, allerdings ist für den Wärmeeintrag im horizontalen Reaktor entweder eine höhere Heiztemperatur oder eine größere Übertragungsfläche erforderlich als im vertikalen Reaktor. In Hinblick auf den radialen Wärmetransport ist der vertikale Gleichstromreaktor den restlichen untersuchten Konfigurationen deutlich überlegen. Dieser Vorteil kommt vor allem bei Anwendungen der LOHC-Technologie zum tragen, bei denen zur Steigerung des Gesamtwirkungsgrades Wärme von der exothermen Hydrierungs- an die endotherme Dehydrierungsreaktion übertragen wird. Auf Grund der in Abschnitt 4.2 am Beispiel des Wasserstoffspeichers NEC diskutierten Abhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung von Druck und Temperatur ermöglicht bereits eine geringe Senkung der Hydrierungstemperatur eine deutliche Senkung des Drucks, der zur Erreichung eines bestimmten Hydrierungsgrades bei der Beladung des LOHC erforderlich ist. Bei zugleich hoher Temperatur und geringem Druck wird in der vertikalen Reaktorkonfigura-

tion mit Gleichstromführung die Dehydrierungskinetik zwar durch einsetzende Katalysatorentnetzung limitiert, die Beeinträchtigung ist im Vergleich zu den Gegenstromkonfigurationen aber deutlich geringer ausgeprägt. Sowohl die Beeinträchtigung der Dehydrierungskinetik als auch die einhergehende Verringerung der Betriebsstabilität können durch den Betrieb bei erhöhtem Druck vermieden werden.

Ein weiterer Vorteil des vertikalen gegenüber dem horizontalen Reaktor besteht in der flexiblen Nutzbarkeit sowohl für die Dehydrierung als auch für die Hydrierung von LOHCs. Auf Grund der radialen Phasentrennung im horizontalen Reaktor bildet sich nur eine kleine Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit, sodass die Hydrierungskinetik stark vom Stofftransport des Wasserstoffs aus der Gas- in die Flüssigphase limitiert wird. Die vertikale Konfiguration ermöglicht hingegen bei entsprechender Auslegung in Bezug auf die Druckbeständigkeit, Wärmeabfuhr und Medienführung den Betrieb als Rieselbettreaktor, wodurch eine große Phasengrenzfläche erzeugt und somit die Hydrierung von LOHCs ohne signifikante Stofftransportlimitierung ermöglicht wird. Um auch horizontale Reaktoren sowohl für die Dehydrierung als auch die Hydrierung des Trägerstoffes einsetzen zu können, müsste in eine LOHC-Anlage ein zusätzlicher Apparat zur Stoffübertragung von Wasserstoff aus der Gas- in die Flüssigphase integriert werden. Die Anlage könnte dann gemäß des in Abschnitt 2.4.1 erläuterten POLF-Konzepts betrieben werden.

Beim Einsatz eines Dehydrierreaktors zur Freisetzung von gespeichertem Wasserstoff in Transportmitteln wie Autos, Lastwägen, Schiffen oder Zügen wirkt im Gegensatz zu stationären Anwendungen nicht nur die vertikale Erdbeschleunigung auf die Zweiphasenströmung durch das Katalysatorbett, sondern auch horizontale Beschleunigungen in der gleichen Größenordnung. Das schließt den Einsatz von horizontalen Reaktoren in mobilen Anwendungen nahezu vollständig aus, weil die aus horizontalen Beschleunigungen resultierende axiale Durchmischung des LOHC im Reaktor zu einer breiten Verweilzeitverteilung und somit Verringerung der Wasserstoffausbeute führt. Da in vertikalen Dehydrierreaktoren horizontale Beschleunigungen in radialer Richtung auf die Zweiphasenströmung durch den Reaktor wirken, ist keine signifikante Beeinträchtigung der Reaktionsrate und der Betriebsstabilität von vertikalen Reaktoren in mobilen Anwendungen zu erwarten.

Die vertikale Reaktorkonfiguration mit Gegenstromführung ist von den untersuchten Reaktoren am anfälligsten gegenüber einer Limitierung der Dehydrierungskinetik durch die Entnetzung des Katalysators. Tritt die Katalysatorentnetzung ein, so ist die Abnahme der Reaktionsrate ebenso wie die einhergehende Verringerung der Betriebsstabilität besonders ausgeprägt. Sowohl durch ei-

ne Erhöhung des Drucks als auch durch die Verringerung des Gasanteils im Katalysatorbett durch Gasabscheider können die Beeinträchtigungen nahezu vollständig verhindert werden. Allerdings weisen die in Abschnitt 4.3 diskutierten Messungen darauf hin, dass bei Gegenstromführung im vertikalen Reaktor der Wärmeeintrag über die beheizte Mantelfläche deutlich schlechter ist als bei Gleichstromführung. Ein direkter Vergleich ist auf Grund von unterschiedlichen Wärmeverlusten der Strömungskonfigurationen an Hand der vorliegenden Daten jedoch nicht möglich.

Von den untersuchten Reaktoren bietet lediglich die vertikale Konfiguration mit Gegenstromführung die Möglichkeit, die chemische Reaktion der Dehydrierung gewinnbringend mit einer thermischen Stofftrennung des Reaktionsgemisches zu verbinden. Bei einer solchen sogenannten Reaktivrektifikation können durch die Einstellung eines passenden axialen Temperaturprofils leicht siedende Komponenten des Reaktionsgemisches im oberen Teil des Reaktors angereichert werden. Im Fall des Wasserstoffspeichers NEC nimmt der Dampfdruck der teilhydrierten Reinstoffe mit dem Grad der Hydrierung zu. Durch eine der Dehydrierungsreaktion überlagerte Rektifikation könnte somit die Verweilzeit der noch hydrierten Komponenten des Reaktionsgemisches selektiv erhöht und die der bereits vollständig dehydrierten Komponenten verringert werden. Eine solche Dehydrierung mit Rektifikation ermöglicht potentiell sowohl eine Erhöhung der Leistungsdichte des Reaktors als auch eine geringere Bildung von Nebenprodukten und einen Betrieb mit niedrigerer Heiztemperatur. Das Ausmaß der möglichen Prozessoptimierungen ist hierbei abhängig von der Spreizung der Dampfdrücke der Komponenten des LOHC-Reaktionsgemisches.

FAZIT

Am Beispiel des Trägerstoffes *N*-Ethylcarbazol wurde experimentell die Eignung von unterschiedlichen Konfigurationen eines Rohrreaktors für die heterogen katalysierte Dehydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern (LOHCs) untersucht. Als Basis hierfür diente ein Rohrreaktor, der sowohl horizontal als auch vertikal montiert und jeweils mit verschiedenen Strömungsführungen betrieben wurde. Zur Temperierung wurde der Doppelmantel des Reaktors mit einem Wärmeträgeröl durchströmt. Neben der Messung des freigesetzten Wasserstoffstroms wurde auch die hierfür erforderliche Temperaturdifferenz zwischen dem Wärmeträgeröl und dem Katalysatorbett im Inneren des Reaktors als Maß für den radialen Wärmetransport gemessen. Durch die Analyse von Proben des flüssigen Trägerstoffes wurden die Messungen des Wasserstoffstroms validiert und systematische Fehler durch eine mögliche Bildung von Nebenprodukten ausgeschlossen.

Bei ersten Messungen der Dehydrierungskinetik in der vertikalen Reaktorkonfiguration zeigte sich bei hoher Gasbelastung eine ungewöhnliche Beeinträchtigung der Reaktionsrate, die mit einer deutlichen Verringerung der Betriebsstabilität einherging. Auf Grund der hohen Relevanz für das Reaktordesign wurde der Limitierungsmechanismus detailliert untersucht und in den Vergleich der verschiedenen Reaktorkonfigurationen einbezogen. Als Ursache der Limitierung wird eine partielle Entnetzung der Katalysatoroberfläche vermutet, die je nach Intensität der Interaktion zwischen dem flüssigen Reaktionsgemisch und der gebildeten Gasphase ab einer bestimmten Reaktionsrate einsetzt. Das Ausmaß der kinetischen Beeinträchtigung durch Katalysatorentnetzung kann bei konstanter Temperatur durch eine Verringerung des Gasvolumenstroms deutlich verringert werden. Experimentell wurde nachgewiesen, dass sowohl durch eine Erhöhung des Drucks im Reaktor als auch durch eine apparative Abtrennung von Gas aus dem Katalysatorbett die Freisetzungsrates von Wasserstoff im durch

Katalysatorentnetzung limitierten Betriebsbereich erheblich gesteigert werden kann.

Neben dem Limitierungsmechanismus der Katalysatorentnetzung konnte auch ein förderlicher Interaktionsmechanismus zwischen dem freigesetzten Gasvolumenstrom und der Reaktionsrate nachgewiesen werden. Eine Analyse der kinetischen Messungen in Hinblick auf den Wärmetransport vom beheizten Reaktormantel ins Zentrum der Zweiphasenströmung durch das Katalysatorbett zeigte, dass in der vertikalen Reaktorkonfiguration mit Gleichstromführung der radiale Wärmedurchgangswiderstand des Reaktors im Vergleich zum horizontalen Gleichstromreaktor deutlich begünstigt ist. Dies wird auf eine in der vertikalen Orientierung für den Wärmetransport günstigere Verteilung der Gasphase über den Reaktorquerschnitt zurückgeführt. Durch einen gleichmäßig über den Reaktorumfang verteilten, hohen Gasanteil der Zweiphasenströmung mit kontinuierlicher Flüssigphase wird die laminare Grenzschicht an der Reaktorrinnenwand gestört und somit der Wärmeeintrag intensiviert.

Als Kriterien des Reaktorvergleichs dienten die Freisetzungsrates von Wasserstoff, die für den Wärmeeintrag erforderliche Temperaturdifferenz zwischen der Wärmequelle und dem Katalysatorbett, sowie die Betriebsstabilität des Reaktors. Keine der untersuchten Reaktorkonfigurationen ist bezüglich aller Kriterien den restlichen Reaktoren überlegen. Daher müssen für die Wahl des optimalen Reaktordesigns von LOHC-Wasserstoffspeichern die Anforderungen der jeweiligen Anwendung klar priorisiert werden.

Der horizontale Rohrreaktor zeigte auch bei hohen Freisetzungsrates die höchste Betriebsstabilität und die geringste Neigung zu einer Limitierung der Reaktionskinetik durch Katalysatorentnetzung. Allerdings sind deutlich höhere Heiztemperaturen zum Wärmeeintrag erforderlich als in der vertikalen Konfiguration. Sinnvolle Anwendungsszenarien des horizontalen Dehydrierreaktors sind somit stationäre Energiespeicher mit Verfügbarkeit eines Abwärmestroms relativ hoher Temperatur zur Bereitstellung der Reaktionsenthalpie ohne Beeinträchtigung des Gesamtwirkungsgrades.

Vertikale Dehydrierreaktoren mit Führung von Gas und Flüssigkeit im Gleichstrom können flexibler gestaltet werden als horizontale Reaktoren und sind auch für mobile Anwendungen geeignet, da die Durchströmung des Katalysatorbetts im Gegensatz zu horizontalen Reaktoren nahezu unabhängig von externen Einflüssen durch Erdanziehungskraft und Querschleunigung ist. Zudem ermöglicht der intensivierte Wärmeeintrag die Nutzung von Abwärmeströmen niedrigerer Temperatur zur Bereitstellung der Reaktionsenthalpie. Die Limitierung der Reaktionskinetik durch Katalysatorentnetzung setzt in vertikalen Gleichstromreaktoren erst bei hohen Reaktionsrates ein und ist relativ gering

ausgeprägt. Durch Optimierung des Drucks im Dehydrierreaktor kann das Ausmaß der Beeinträchtigung durch Katalysatorentnetzung wirkungsvoll minimiert werden. Das vertikale Reaktordesign mit Gleichstromführung ist somit von allen untersuchten Reaktorkonfigurationen am besten für mobile Anwendungen geeignet, bietet sich aber auch für stationäre Anlagen an, bei denen die verfügbare Grundfläche begrenzt ist oder nur Abwärmeströme niedriger Temperatur zur Verfügung stehen.

Die Konfiguration eines vertikalen Dehydrierreaktors mit Gegenstromführung von Gas und Flüssigkeit bietet als einzige Bauform die Möglichkeit, eine thermische Trennung von Edukten und Produkten zu integrieren und den Reaktor nach dem Prinzip der Reaktivrektifikation zu betreiben. Hierbei findet über die aufsteigende Gasphase eine interne Rückführung leicht siedender Edukte aus dem unteren in den oberen Teil des Reaktors statt. Da in der Regel der Dampfdruck der verschiedenen Spezies eines LOHC-Trägerstoffes mit dem Grad ihrer Hydrierung steigt, bietet ein Betrieb des Dehydrierreaktors nach dem Prinzip der Reaktivrektifikation das Potential einer Steigerung des Umsatzes und einer verringerten Bildung von Nebenprodukten. Vor allem für Wasserstoffspeicher mit einer großen Spreizung zwischen den Dampfdrücken der gering und stark hydrierten Spezies des Trägerstoffes bietet sich daher die Wahl eines vertikalen Dehydrierreaktors mit Gegenstromführung an. Von den untersuchten Reaktoren ist die vertikale Gegenstromkonfiguration zwar am stärksten von dem Limitierungsmechanismus der Katalysatorentnetzung betroffen, allerdings kann das Ausmaß der Beeinträchtigung durch eine apparative Gasabtrennung aus dem Katalysatorbett oder den Betrieb bei erhöhtem Druck deutlich verringert werden.

Um das axiale Temperaturprofil eines Dehydrierreaktors nach dem Prinzip der Reaktivrektifikation optimal gestalten zu können, sind detaillierte Kenntnisse sowohl des chemischen als auch des Phasengleichgewichts des Wasserstoffträgers erforderlich. Für den Trägerstoff *N*-Ethylcarbazol wurde hierfür durch die Entwicklung eines thermodynamischen Gleichgewichtsmodells und die Simulation der Gleichgewichtszusammensetzung des flüssigen Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von Druck und Temperatur eine Basis geschaffen. Die Daten der Gleichgewichtssimulation zeigen zudem, dass sich der Trägerstoff *N*-Ethylcarbazol auf Grund seiner thermodynamischen Eigenschaften gut für eine periodische Ein- und Ausspeicherung von Wasserstoff bei konstanter Temperatur und Regeneration der Reaktionsenthalpie eignet.

Im Rahmen der durchgeführten kinetischen Messreihen wurde auch die Stabilität des Trägerstoffes *N*-Ethylcarbazol und des eingesetzten Katalysators untersucht. Nach der anfänglichen Bildung eines Nebenproduktanteils von etwa 3 % sank die Reinheit des Trägerstoffes im Verlauf von etwa 60 Be- und

Entladungszyklen nur auf etwa 96 %. Auch die Aktivität des Katalysators blieb nach einer geringen anfänglichen Abnahme nahezu konstant. In Kombination mit den positiven Auswirkungen der vergleichsweise geringen Reaktionsenthalpie des Wasserstoffspeichers NEC zeigen die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung unter technischen Bedingungen, dass *N*-Ethylcarbazol trotz der Konkurrenz durch alternative Trägerstoffe bei der Konzeption von LOHC-Anlagen weiterhin in Betracht gezogen werden sollte.

A

ANHANG

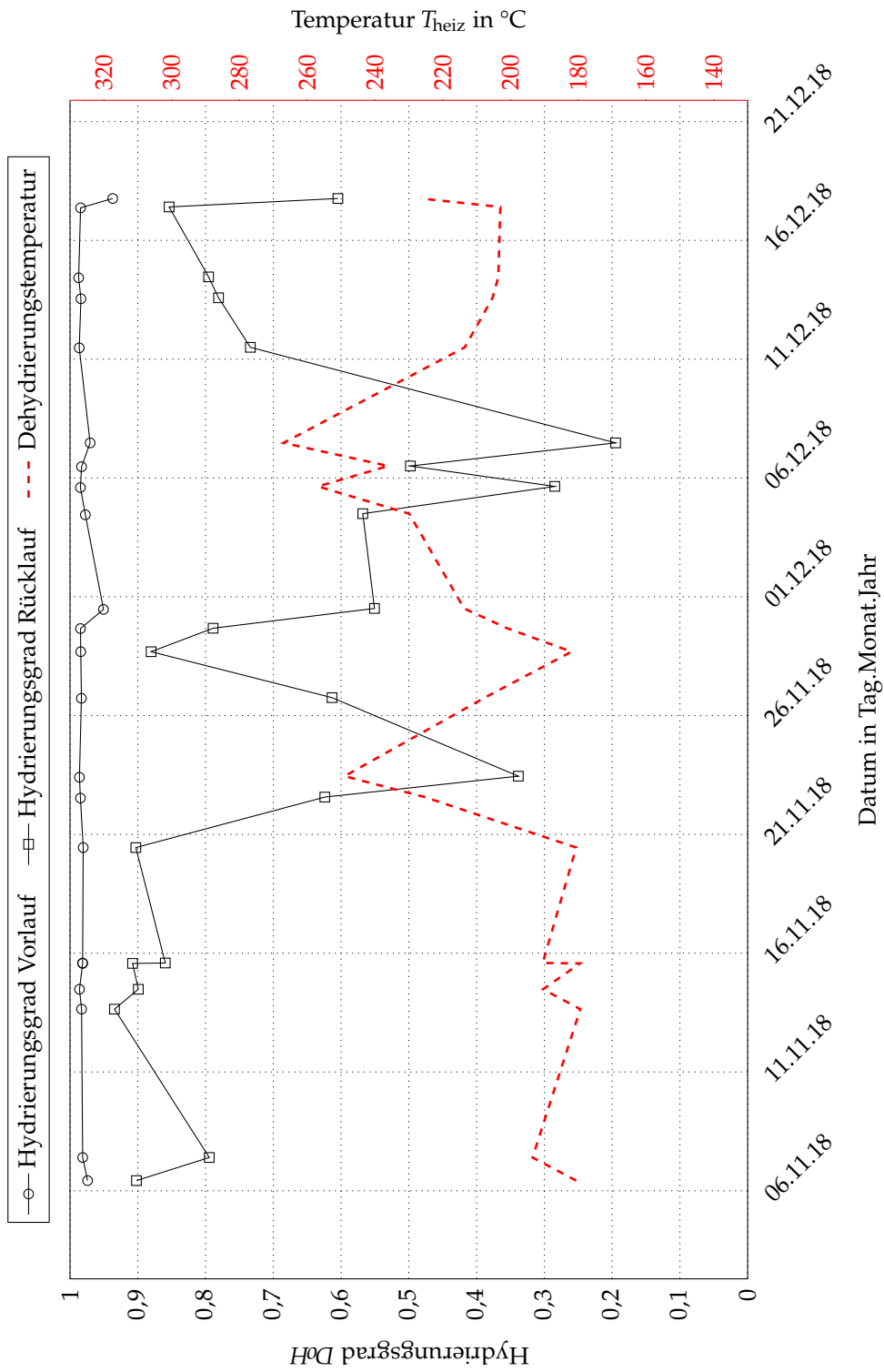


ABBILDUNG A.1: Profile von Hydringungsgrad und Dehydringungstemperatur während der Messkampagne November – Dezember 2018.

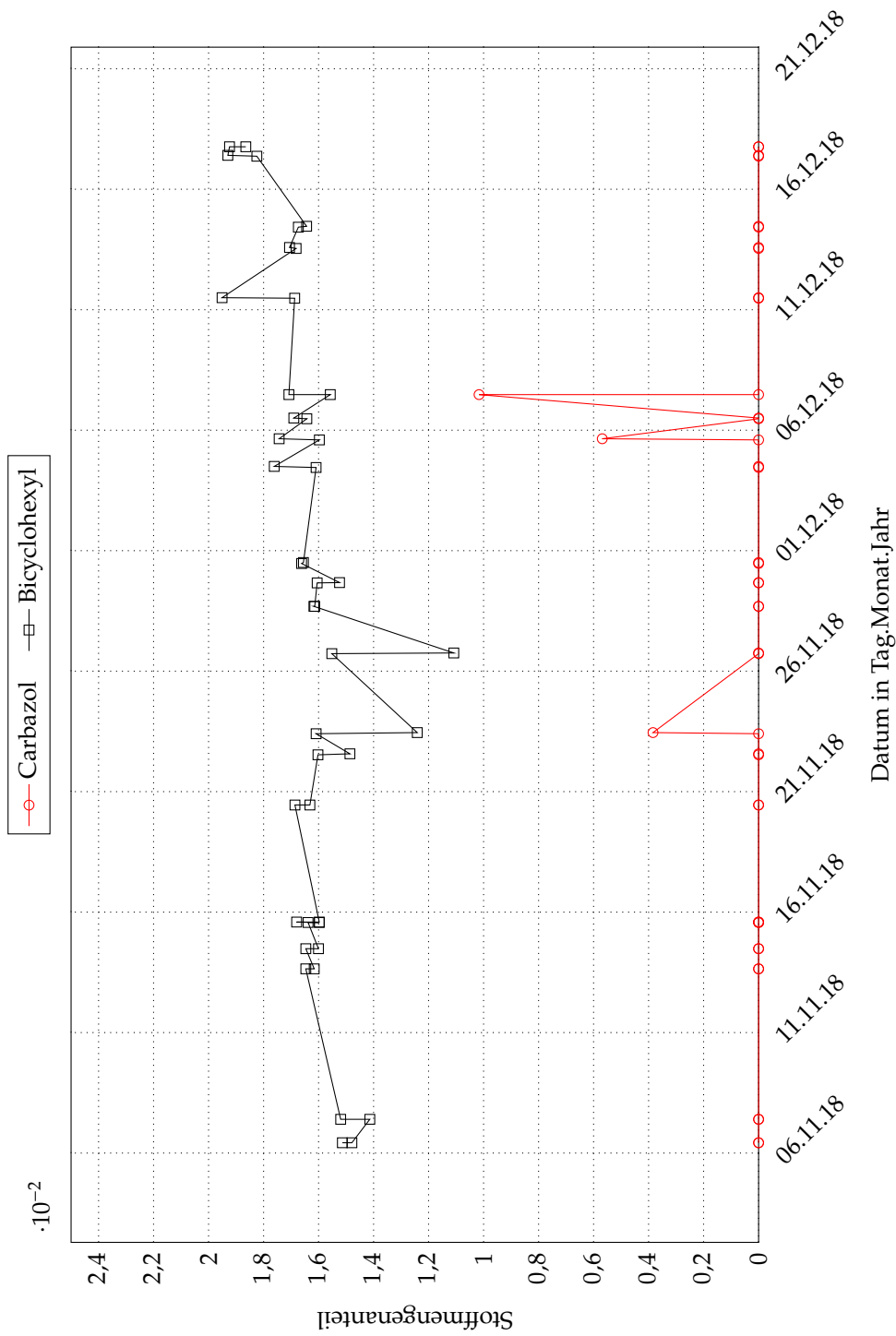


ABBILDUNG A.2: Stoffmengenanteile der Zersetzungsprodukte im Verlauf der Messkampagne November – Dezember 2018

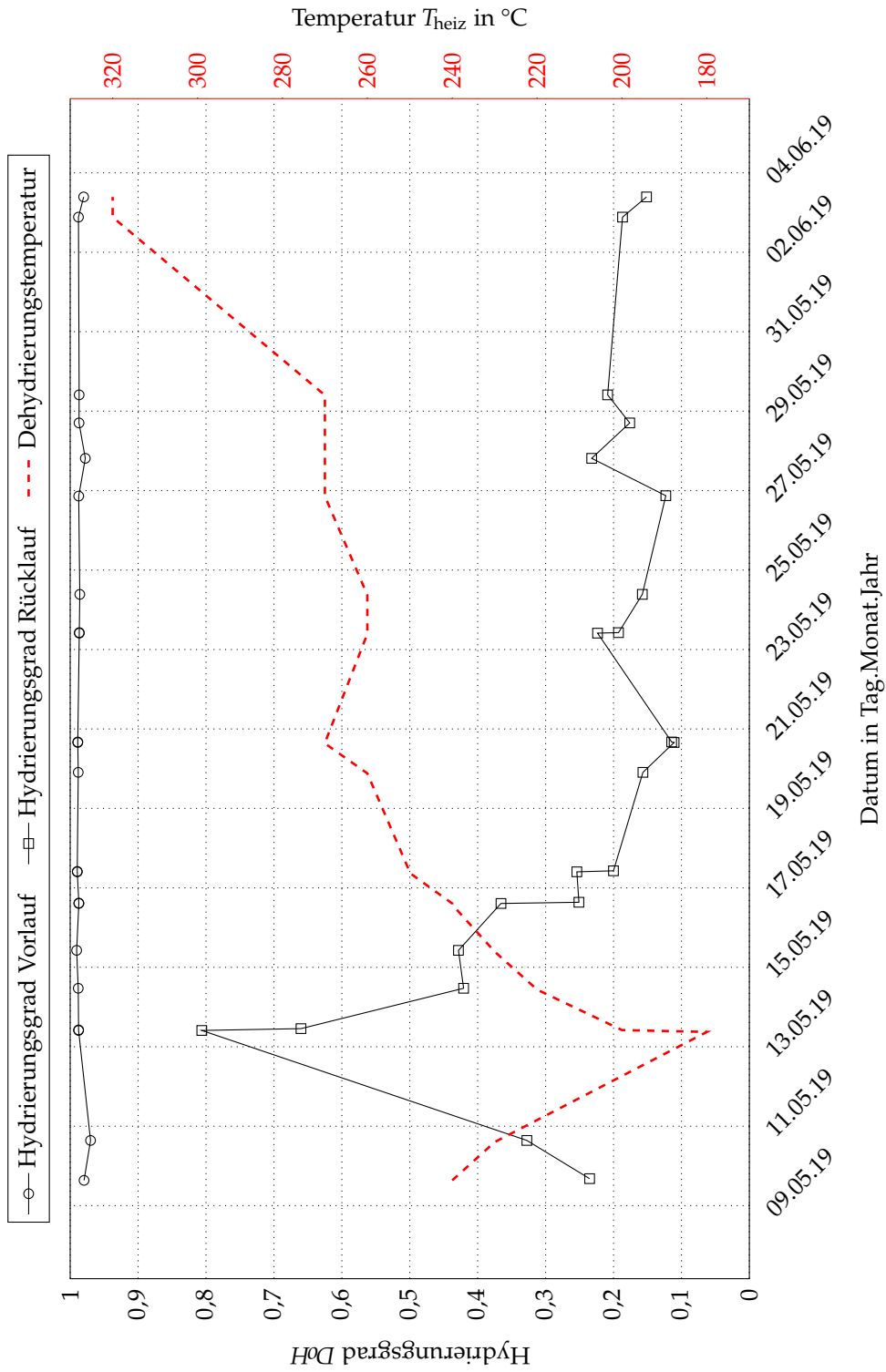


ABBILDUNG A.3: Profile von Hydrierungsgrad und Dehydrierungstemperatur während der Messkampagne Mai – Juni 2019.

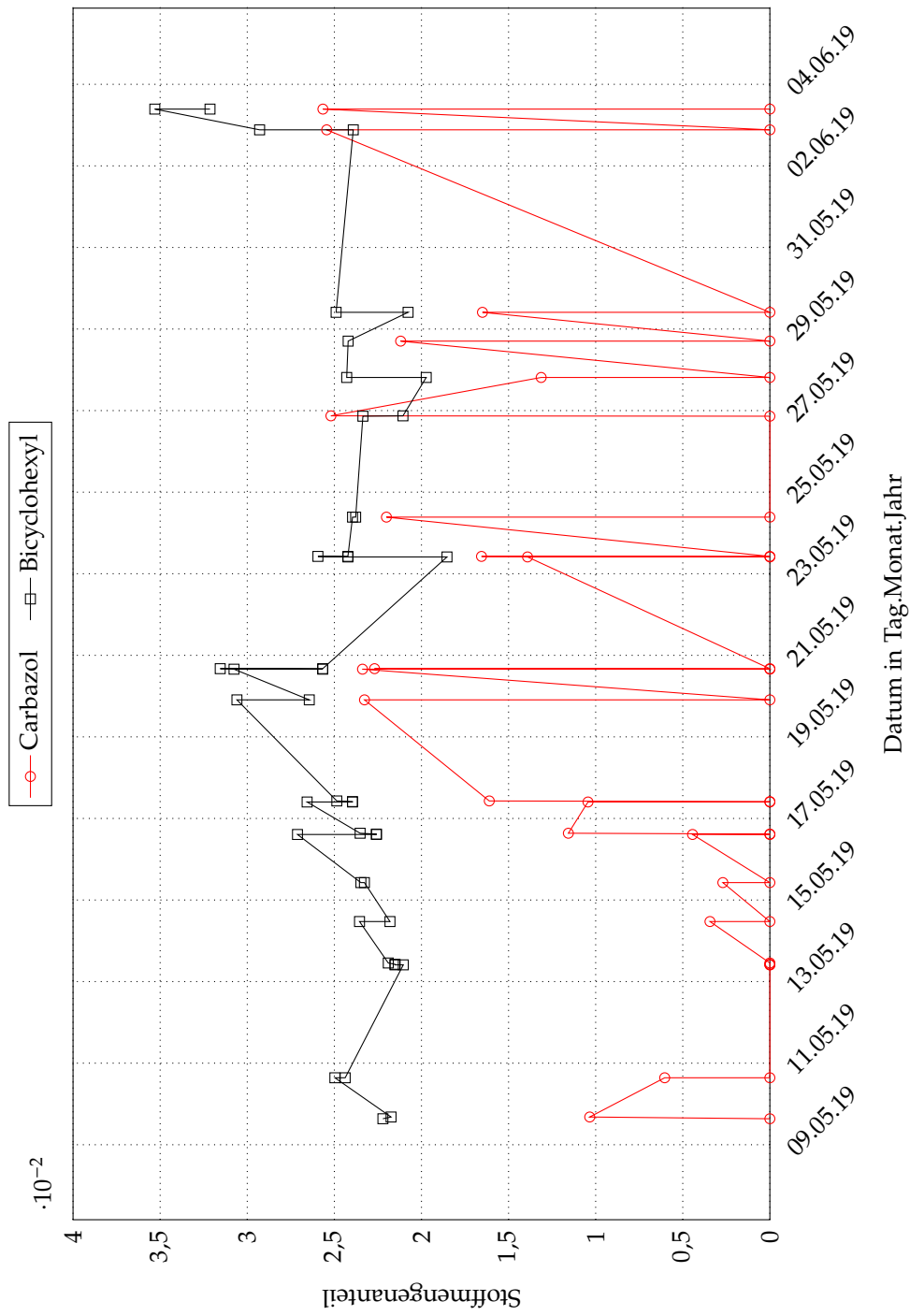


ABBILDUNG A.4: Stoffmengenanteile der Zersetzungsprodukte im Verlauf der Messkampagne Mai – Juni 2019 .

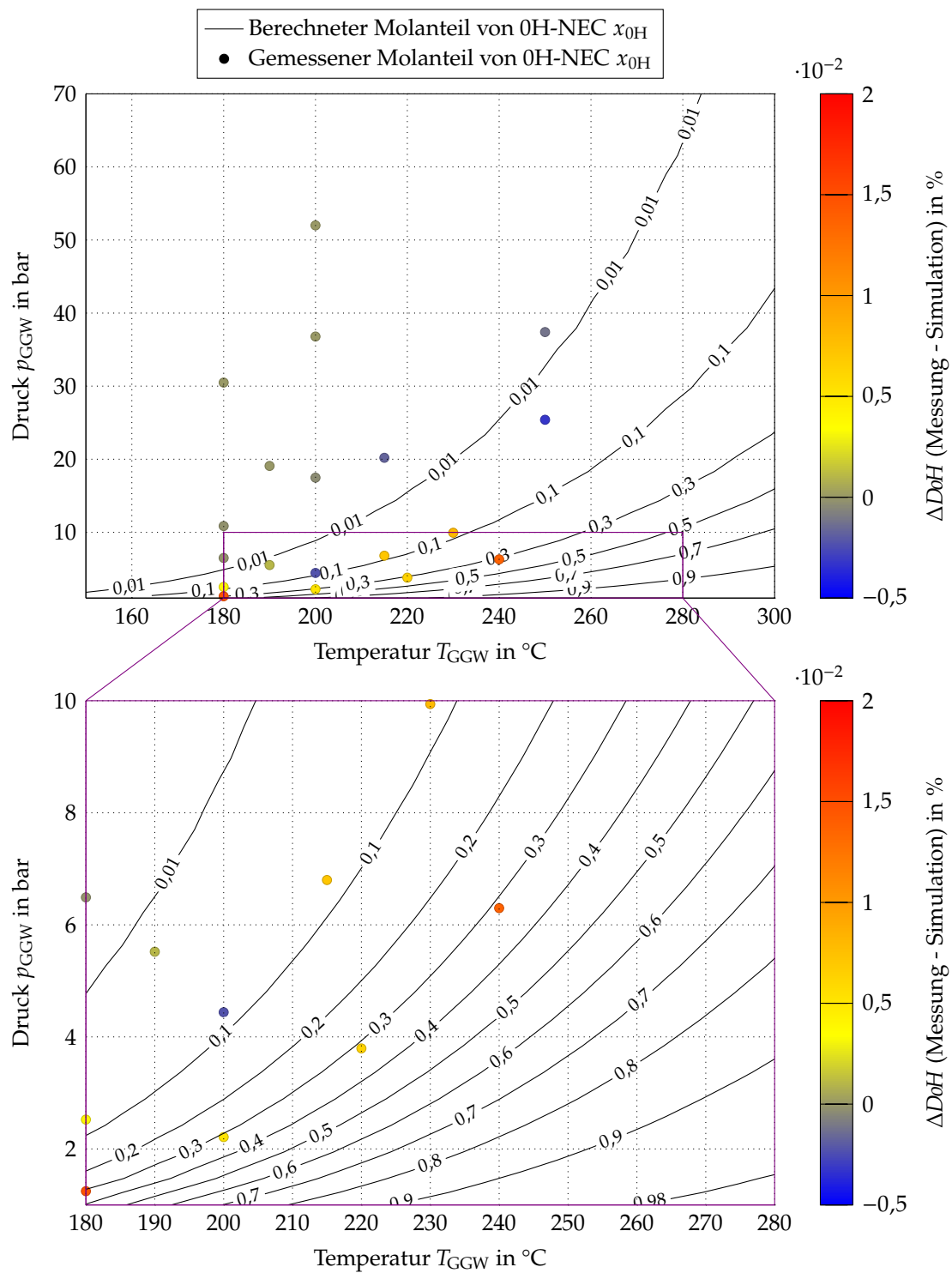


ABBILDUNG A.5: Simulation und Messung des Anteils von 0H-NEC im Gleichgewichtszustand.

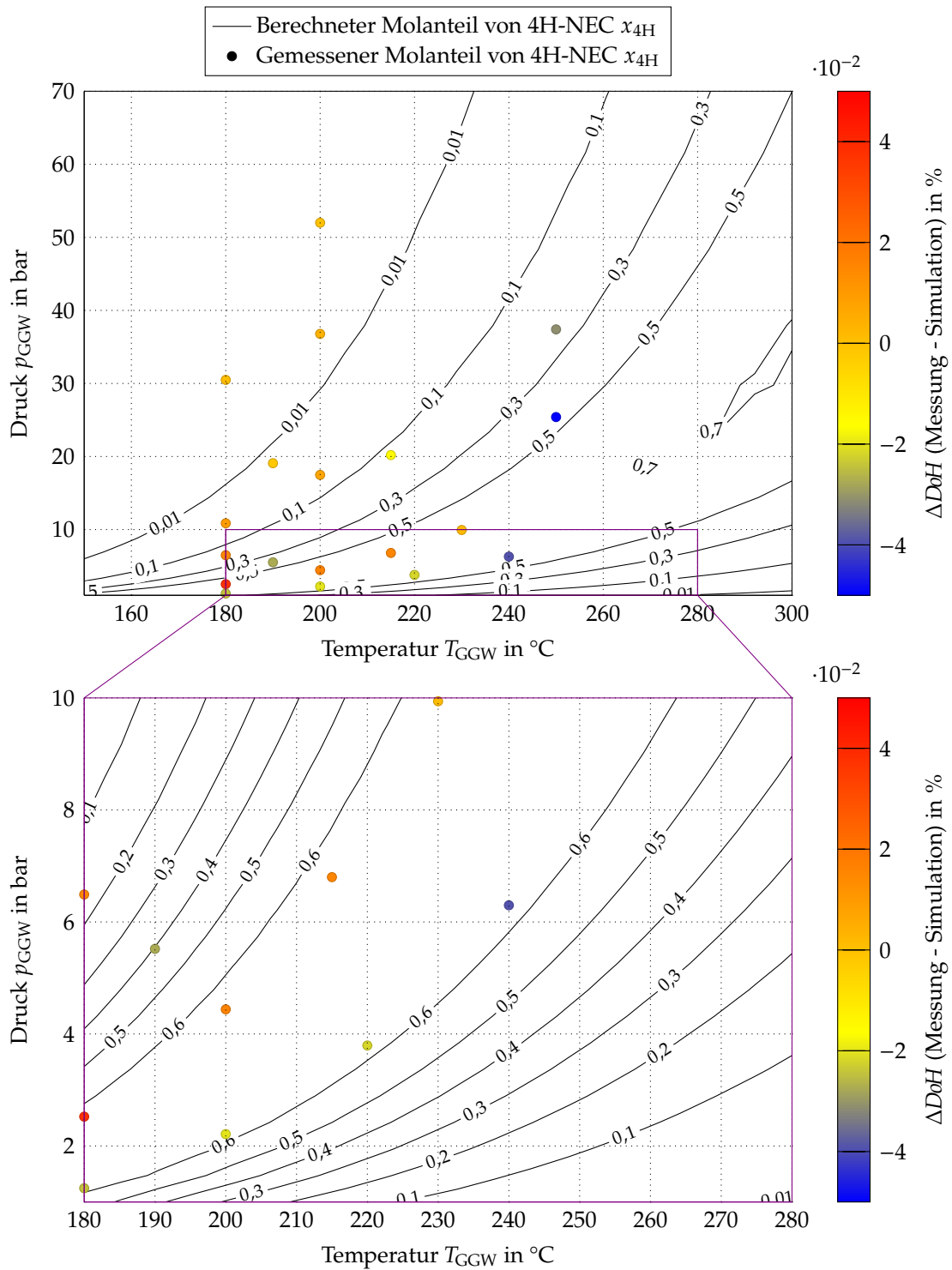


ABBILDUNG A.6: Simulation und Messung des Anteils von 4H-NEC im Gleichgewichtszustand.

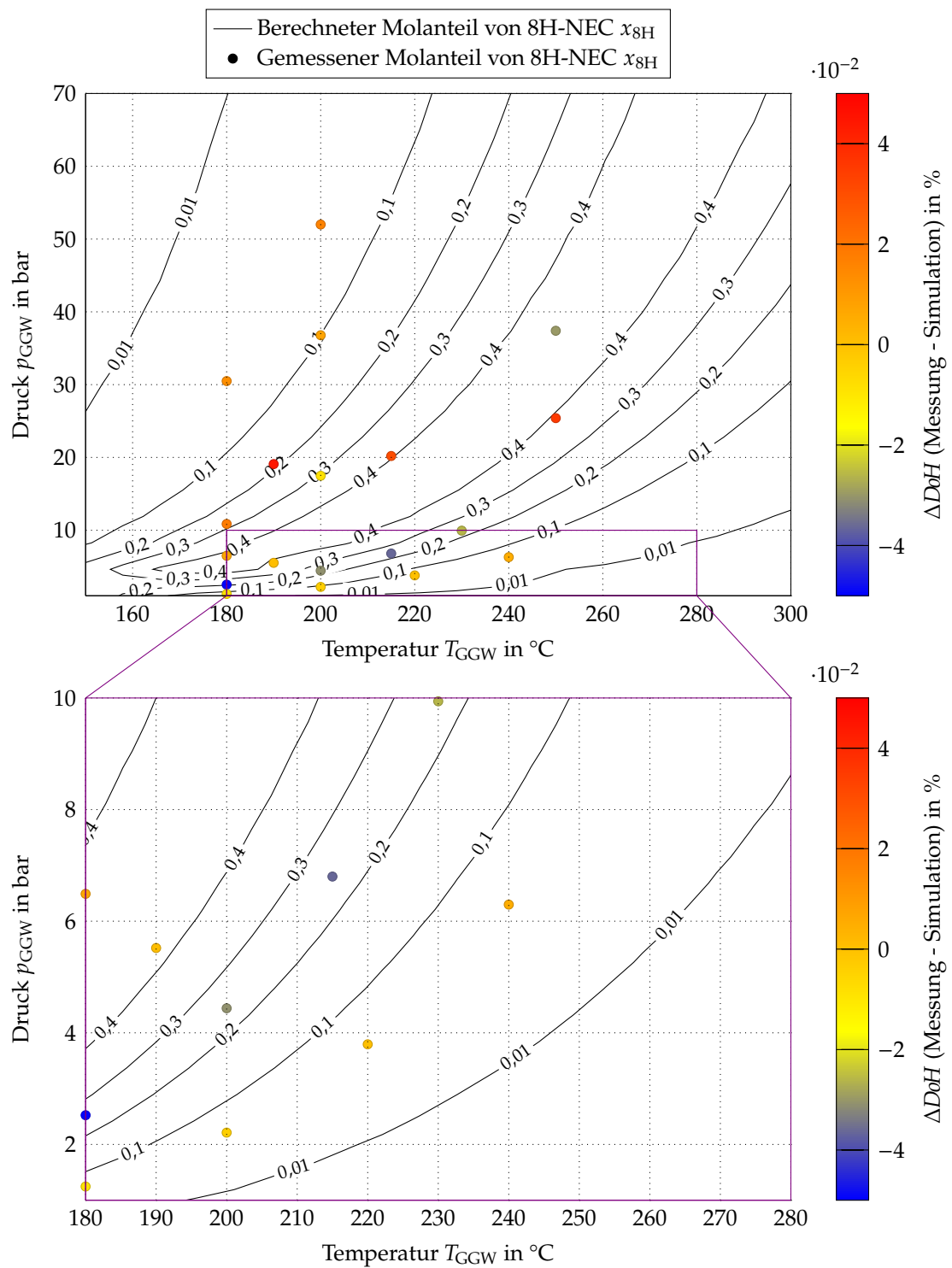


ABBILDUNG A.7: Simulation und Messung des Anteils von 8H-NEC im Gleichgewichtszustand.

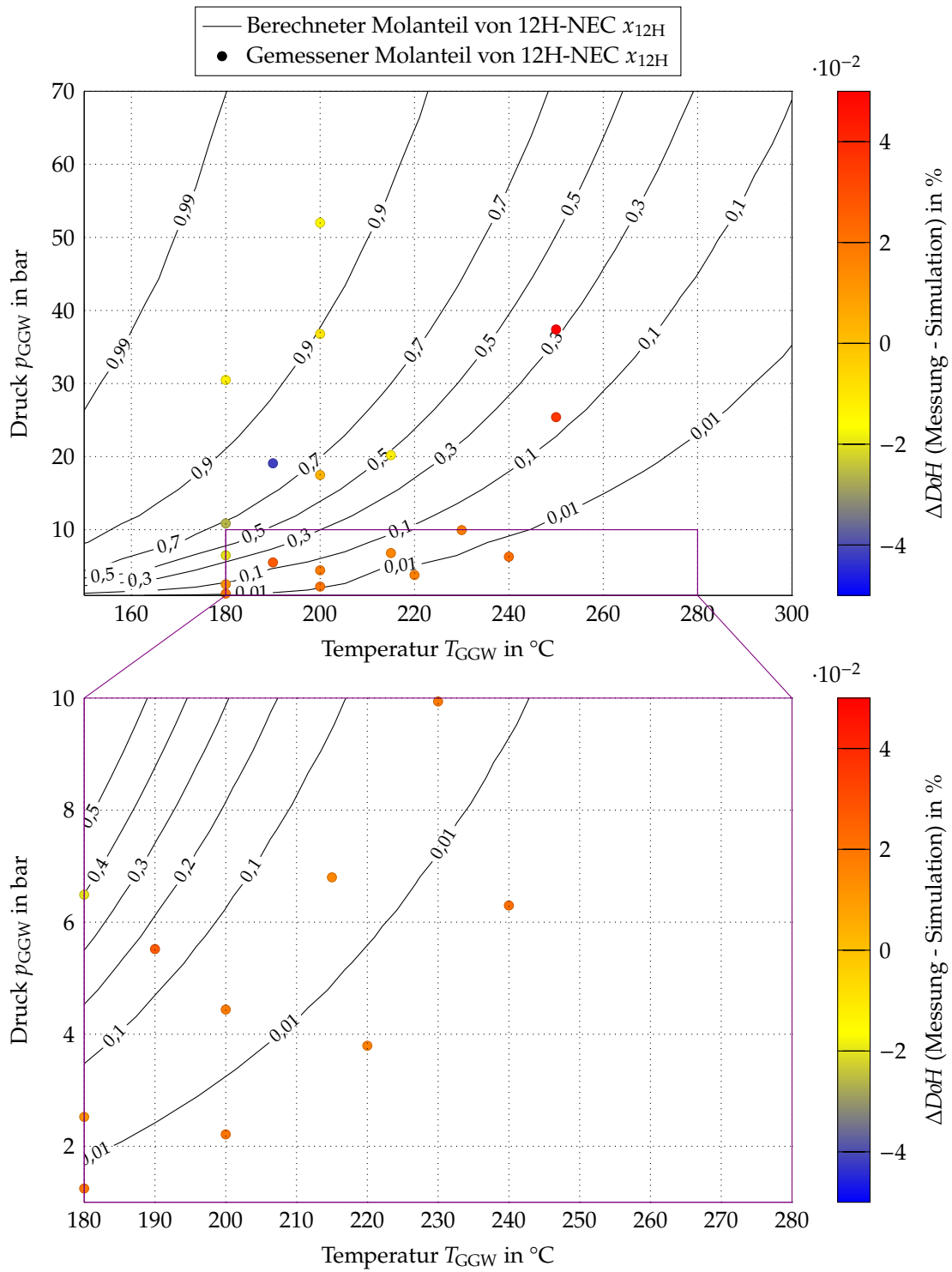


ABBILDUNG A.8: Simulation und Messung des Anteils von 12H-NEC im Gleichgewichtszustand.

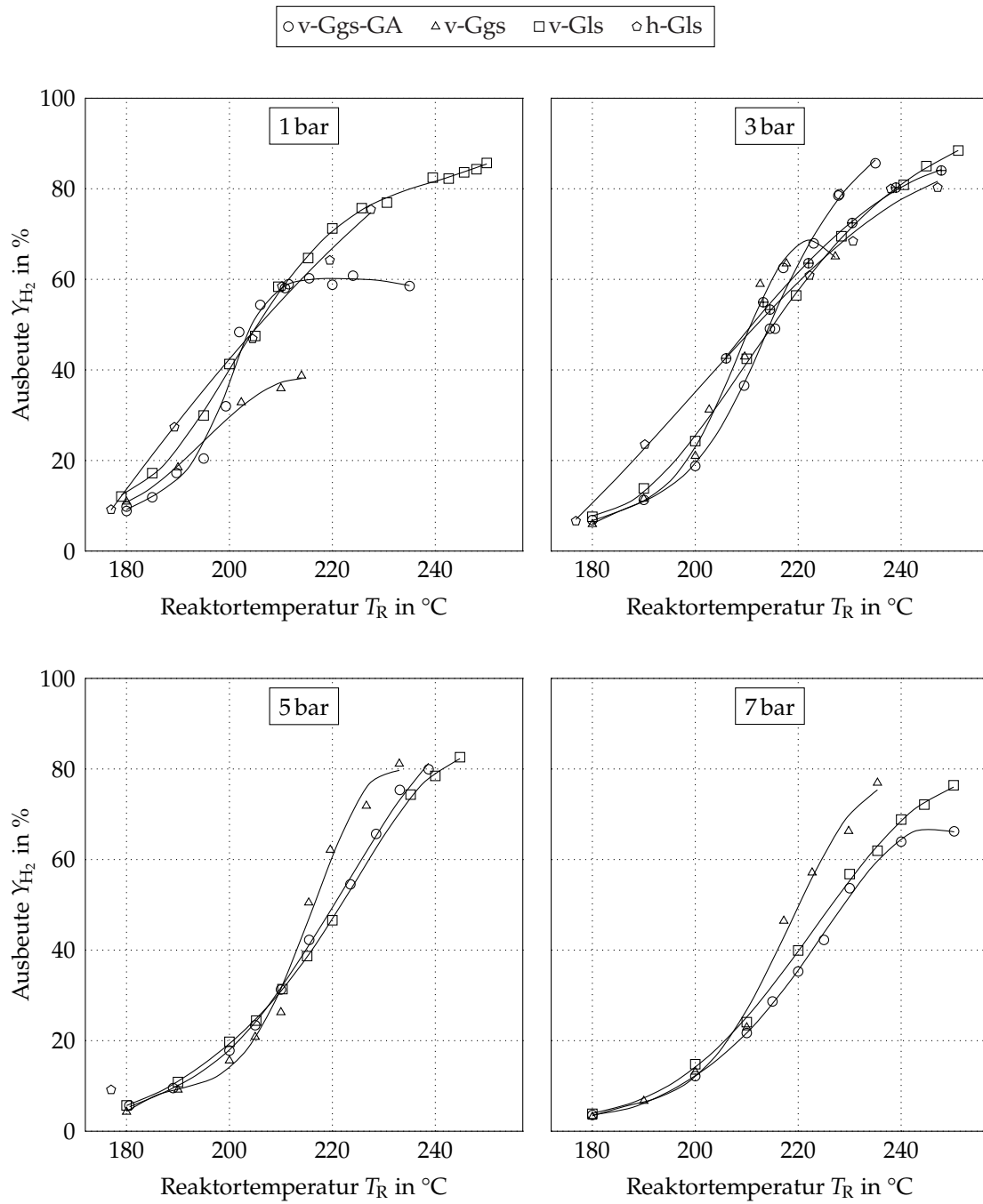


ABBILDUNG A.9: Wasserstoffausbeute Y_{H_2} in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur T_R bei einem LOHC-Massenstrom von 25 g/min in den Reaktorkonfigurationen gemäß Abbildung 3.8.

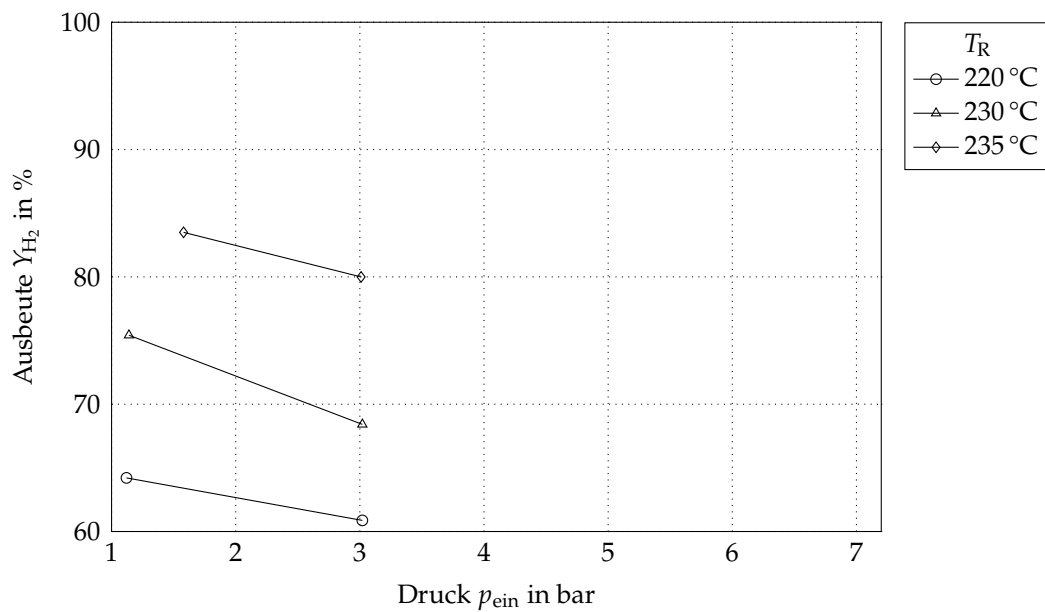


ABBILDUNG A.10: Wasserstoffausbeute bei isothermer Dehydrierung in der horizontalen Gleichstromkonfiguration mit 25 g/min LOHC-Massenstrom.

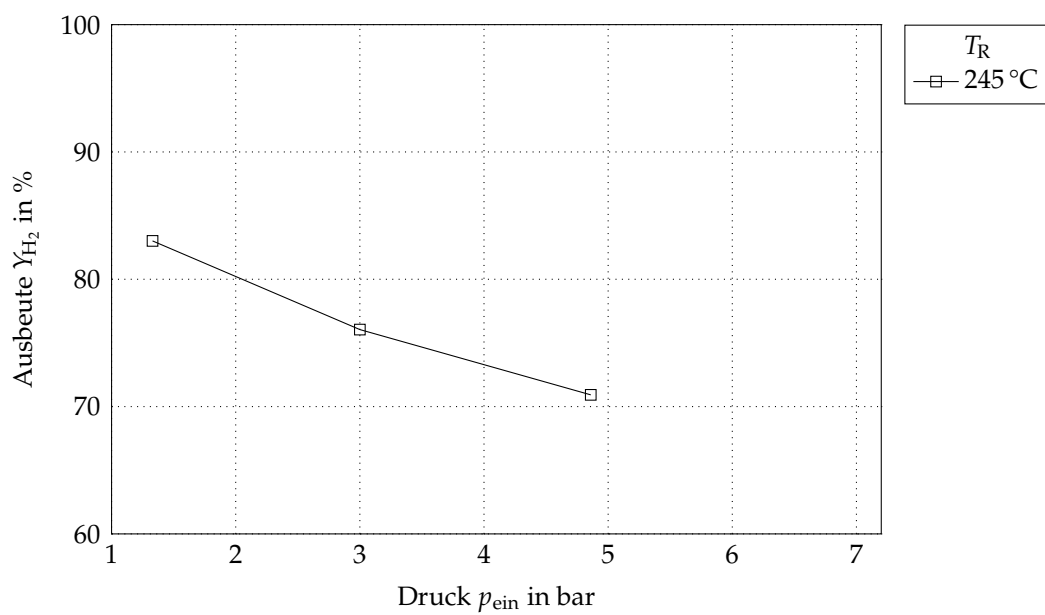


ABBILDUNG A.11: Wasserstoffausbeute bei isothermer Dehydrierung in der horizontalen Gleichstromkonfiguration mit 35 g/min LOHC-Massenstrom.

LITERATUR

- [1] M. Sato. „Thermochemistry of the formation of fossil fuels.“ In: *The Geochemical Society, Special Publication No. 2* (1991) (siehe S. 5).
- [2] M. Taube, D. W. Rippin, D. L. Cresswell und W. Knecht. „A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 8.3 (1983), S. 213–225. DOI: 10.1016/0360-3199(83)90067-8 (siehe S. 6).
- [3] C. Krieger. „Verfahrenstechnische Betrachtung und Optimierung der Freisetzung von Wasserstoff aus organischen Trägermaterialien“. Diss. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2019 (siehe S. 7, 69).
- [4] A. Bulgarin, H. Jorschick, P. Preuster, A. Bösmann und P. Wasserscheid. „Purity of hydrogen released from the liquid organic hydrogen carrier compound perhydro dibenzyltoluene by catalytic dehydrogenation“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.1 (2020), S. 712–720. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.067 (siehe S. 7).
- [5] N. Brückner, K. Obesser, A. Bösmann, D. Teichmann, W. Arlt, J. Dungs und P. Wasserscheid. „Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems“. In: *ChemSusChem* 7.1 (2014), S. 229–235. DOI: 10.1002/cssc.201300426 (siehe S. 7).
- [6] Y. Dong, M. Yang, Z. Yang, H. Ke und H. Cheng. „Catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-ethylindole as a new heteroaromatic liquid organic hydrogen carrier“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40.34 (2015), S. 10918–10922. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.196 (siehe S. 7).
- [7] I. Y. Choi, B. S. Shin, S. K. Kwak, K. S. Kang, C. W. Yoon und J. W. Kang. „Thermodynamic efficiencies of hydrogen storage processes using carbazole-based compounds“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.22 (2016), S. 9367–9373. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.118 (siehe S. 7).

- [8] Z. Chen, M. Yang, T. Zhu, Z. Zhang, X. Chen, Z. Liu, Y. Dong, G. Cheng und H. Cheng. „7-ethylindole: A new efficient liquid organic hydrogen carrier with fast kinetics“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.28 (2018), S. 12688–12696. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.088 (siehe S. 7).
- [9] P. Bachmann u. a. „Dehydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier system indole/indoline/octahydroindole on Pt(111)“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 122.8 (2018), S. 4470–4479. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12625 (siehe S. 7).
- [10] P. Bachmann. „Fundamental studies on the heterogeneously catalyzed dehydrogenation reactions of hydrogen carrier molecules“. Diss. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2019 (siehe S. 7).
- [11] M. Yang, G. Cheng, D. Xie, T. Zhu, Y. Dong, H. Ke und H. Cheng. „Study of hydrogenation and dehydrogenation of 1-methylindole for reversible onboard hydrogen storage application“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.18 (2018), S. 8868–8876. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.134 (siehe S. 7).
- [12] F. Sotoodeh, B. J. Huber und K. J. Smith. „The effect of the N atom on the dehydrogenation of heterocycles used for hydrogen storage“. In: *Applied Catalysis A: General* 419-420 (2012), S. 67–72. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.01.013 (siehe S. 7).
- [13] G. P. Pez, A. R. Scott, A. C. Cooper, H. Cheng, F. C. Wilhelm und A. H. Abdourazak. *Hydrogen storage by reversible hydrogenation of pi-conjugated substrates*. 2008 (siehe S. 7).
- [14] K. Stark, P. Keil, S. Schug, K. Müller, P. Wasserscheid und W. Arlt. „Melting points of potential liquid organic hydrogen carrier systems consisting of N-alkylcarbazoles“. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 61.4 (2016), S. 1441–1448. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00679 (siehe S. 8, 9).
- [15] F. Sotoodeh und K. J. Smith. „Analysis of H₂ release from organic polycyclics over Pd catalysts using DFT“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 117.1 (2013), S. 194–204. DOI: 10.1021/jp307325s (siehe S. 8, 9).
- [16] M. Yang, C. Han, G. Ni, J. Wu und H. Cheng. „Temperature controlled three-stage catalytic dehydrogenation and cycle performance of perhydro-9-ethylcarbazole“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.17 (2012), S. 12839–12845. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.092 (siehe S. 8, 9).

- [17] A. Mehranfar, M. Izadyar und A. A. Esmaeili. „Hydrogen storage by N-ethylcarbazol as a new liquid organic hydrogen carrier: A DFT study on the mechanism“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40.17 (2015), S. 5797–5806. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.011 (siehe S. 8, 9).
- [18] F. Sotoodeh, L. Zhao und K. J. Smith. „Kinetics of H₂ recovery from dodecahydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst“. In: *Applied Catalysis A: General* 362.1-2 (2009), S. 155–162. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.04.039 (siehe S. 8, 9).
- [19] F. Sotoodeh und K. J. Smith. „Kinetics of hydrogen uptake and release from heteroaromatic compounds for hydrogen storage“. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49.3 (2010), S. 1018–1026. DOI: 10.1021/ie9007002 (siehe S. 8, 9).
- [20] F. Sotoodeh und K. J. Smith. „An overview of the kinetics and catalysis of hydrogen storage on organic liquids“. In: *Canadian Journal of Chemical Engineering* 91.9 (2013), S. 1477–1490. DOI: 10.1002/cjce.21871 (siehe S. 8, 9).
- [21] Y. Dong, M. Yang, P. Mei, C. Li und L. Li. „Dehydrogenation kinetics study of perhydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst for hydrogen storage application“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.20 (2016), S. 8498–8505. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.157 (siehe S. 8, 9).
- [22] C. Papp, P. Wasserscheid, J. Libuda und H. P. Steinrück. „Liquid organic hydrogen carriers: Surface science studies of carbazole derivatives“. In: *Chemical Record* 14.5 (2014), S. 879–896. DOI: 10.1002/tcr.201402014 (siehe S. 8, 9, 20).
- [23] M. Sobota u. a. „Dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pd/Al₂O₃ model catalysts“. In: *Chemistry - A European Journal* 17.41 (2011), S. 11542–11552. DOI: 10.1002/chem.201101311 (siehe S. 8, 9).
- [24] C. Wan, Y. An, F. Chen, D. Cheng, F. Wu und G. Xu. „Kinetics of N-ethylcarbazole hydrogenation over a supported Ru catalyst for hydrogen storage“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.17 (2013), S. 7065–7069. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.022 (siehe S. 8, 9).
- [25] C. Wan, Y. An, G. Xu und W. Kong. „Study of catalytic hydrogenation of N-ethylcarbazole over ruthenium catalyst“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2012). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.123 (siehe S. 8, 9).

- [26] F. Sotoodeh und K. J. Smith. „Structure sensitivity of dodecahydro-N-ethylcarbazole dehydrogenation over Pd catalysts“. In: *Journal of Catalysis* 279.1 (2011), S. 36–47. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.12.022 (siehe S. 8, 9).
- [27] C. Gleichweit. „Dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers on model catalyst surfaces“. Diss. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2015 (siehe S. 8, 9).
- [28] F. Sun, Y. An, L. Lei, F. Wu, J. Zhu und X. Zhang. „Identification of the starting reaction position in the hydrogenation of (N-ethyl)carbazole over Raney-Ni“. In: *Journal of Energy Chemistry* (2015). DOI: 10.1016/S2095-4956(15)60304-7 (siehe S. 8, 9).
- [29] M. Amende u. a. „Dehydrogenation mechanism of liquid organic hydrogen carriers: Dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pd(111)“. In: *Chemistry - A European Journal* 19.33 (2013), S. 10854–10865. DOI: 10.1002/chem.201301323 (siehe S. 8, 9, 20).
- [30] B. Wang u. a. „Facet-dependent catalytic activities of Pd/rGO: Exploring dehydrogenation mechanism of dodecahydro-N-ethylcarbazole“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 266 (2020), S. 118658. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118658 (siehe S. 8, 9, 21).
- [31] P. Preuster. „Entwicklung eines Reaktors zur Dehydrierung chemischer Wasserstoffträger als Bestandteil eines dezentralen, stationären Energiespeichers“. Diss. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2017, S. 1–319 (siehe S. 9, 29, 31, 71).
- [32] R. Aslam, K. Müller und W. Arlt. „Experimental study of solubility of water in liquid organic hydrogen carriers“. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 60.7 (2015), S. 1997–2002. DOI: 10.1021/je501092m (siehe S. 9).
- [33] R. Aslam, K. Müller, M. Müller, M. Koch, P. Wasserscheid und W. Arlt. „Measurement of hydrogen solubility in potential liquid organic hydrogen carriers“. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 61.1 (2016), S. 643–649. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00789 (siehe S. 9).
- [34] D. W. Scott, G. B. Guthrie, J. F. Messerly, S. S. Todd, W. T. Berg, I. A. Hossenlopp und J. P. McCullough. „Toluene: Thermodynamic properties, molecular vibrations, and internal rotation“. In: *Journal of Physical Chemistry* 66.5 (1962), S. 911–914. DOI: 10.1021/j100811a038 (siehe S. 9, 66).

- [35] D. R. Douslin und H. M. Huffman. „The heat capacities, heats of transition, heats of fusion and entropies of cyclopentane, methylcyclopentane and methylcyclohexane“. In: *Journal of the American Chemical Society* 68.2 (1946), S. 173–176. DOI: 10.1021/ja01206a004 (siehe S. 9, 66).
- [36] R. Schuster u. a. „Dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers on supported Pd model catalysts: Carbon incorporation under operation conditions“. In: *Catalysis Letters* 148.9 (2018), S. 2901–2910. DOI: 10.1007/s10562-018-2487-0 (siehe S. 9).
- [37] M. Markiewicz, Y. Q. Zhang, M. T. Empl, M. Lykaki, J. Thöming, P. Steinberg und S. Stolte. „Hazard assessment of quinaldine-, alkylcarbazole-, benzene- and toluene-based liquid organic hydrogen carrier (LOHCs) systems“. In: *Energy and Environmental Science* 12.1 (2019), S. 366–383. DOI: 10.1039/c8ee01696h (siehe S. 9).
- [38] A. Heller, M. H. Rausch, P. S. Schulz, P. Wasserscheid und A. P. Fröba. „Binary diffusion coefficients of the liquid organic hydrogen carrier system dibenzyltoluene/perhydrodibenzyltoluene“. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 61.1 (2016), S. 504–511. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00671 (siehe S. 9, 24).
- [39] K. Müller, R. Aslam, A. Fischer, K. Stark, P. Wasserscheid und W. Arlt. „Experimental assessment of the degree of hydrogen loading for the dibenzyl toluene based LOHC system“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.47 (2016), S. 22097–22103. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.196 (siehe S. 9).
- [40] P. Jiménez, M. V. Roux und C. Turrión. „Thermochemical properties of N-heterocyclic compounds III. Enthalpies of combustion, vapour pressures and enthalpies of sublimation, and enthalpies of formation of 9H-carbazole, 9-methylcarbazole, and 9-ethylcarbazole“. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 22.8 (1990), S. 721–726. DOI: 10.1016/0021-9614(90)90063-V (siehe S. 9, 36).
- [41] V. N. Emel'Yanenko, M. A. Varfolomeev, S. P. Verevkin, K. Stark, K. Müller, M. Müller, A. Bösmann, P. Wasserscheid und W. Arlt. „Hydrogen storage: Thermochemical studies of N-alkylcarbazoles and their derivatives as a potential liquid organic hydrogen carriers“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 119.47 (2015), S. 26381–26389. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10392 (siehe S. 9).

- [42] S. P. Verevkin, V. N. Emel'Yanenko, A. Heintz, K. Stark und W. Arlt. „Liquid organic hydrogen carriers: An upcoming alternative to conventional technologies. Thermochemical studies.“ In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51.37 (2012), S. 12150–12153. DOI: 10.1021/ie301898m (siehe S. 9, 36, 38).
- [43] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. A. Pimerzin und E. E. Vishnevskaya. „Thermodynamic analysis of strain in the five-membered oxygen and nitrogen heterocyclic compounds“. In: *Journal of Physical Chemistry A* 115.10 (2011), S. 1992–2004. DOI: 10.1021/jp1090526 (siehe S. 9, 38).
- [44] K. Stark, V. N. Emelyanenko, A. A. Zhabina, M. A. Varfolomeev, S. P. Verevkin, K. Müller und W. Arlt. „Liquid organic hydrogen carriers: Thermophysical and thermochemical studies of carbazole partly and fully hydrogenated derivatives“. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54.32 (2015), S. 7953–7966. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01841 (siehe S. 9, 36, 38).
- [45] Z. Jiang, X. Gong, B. Wang, Z. Wu und T. Fang. „A experimental study on the dehydrogenation performance of dodecahydro-N-ethylcarbazole on M/TiO₂ catalysts“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.5 (2019), S. 2951–2959. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.236 (siehe S. 9, 20, 21).
- [46] W. Peters, M. Eypasch, T. Frank, J. Schwerdtfeger, C. Körner, A. Bösmann und P. Wasserscheid. „Efficient hydrogen release from perhydro-N-ethylcarbazole using catalyst-coated metallic structures produced by selective electron beam melting“. In: *Energy and Environmental Science* 8.2 (2015), S. 641–649. DOI: 10.1039/c4ee03461a (siehe S. 9, 29).
- [47] M. Yang, Y. Dong, S. Fei, H. Ke und H. Cheng. „A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over noble metal catalysts“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.33 (2014), S. 18976–18983. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.123 (siehe S. 9, 20).
- [48] M. Amende u. a. „Size and structure effects controlling the stability of the liquid organic hydrogen carrier dodecahydro-N-ethylcarbazole during dehydrogenation over pt model catalysts“. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 5.8 (2014), S. 1498–1504. DOI: 10.1021/jz500157r (siehe S. 9, 20).
- [49] F. Sotoodeh, B. J. Huber und K. J. Smith. „Dehydrogenation kinetics and catalysis of organic heteroaromatics for hydrogen storage“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.3 (2012), S. 2715–2722. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.055 (siehe S. 9).

- [50] B. Wang, T. Y. Chang, X. Gong, Z. Jiang, S. Yang, Y. S. Chen und T. Fang. „One-pot synthesis of Au/Pd core/shell nanoparticles supported on reduced graphene oxide with enhanced dehydrogenation performance for dodecahydro- N-ethylcarbazole“. In: *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7.1 (2019), S. 1760–1768. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b05671 (siehe S. 9, 21).
- [51] Z. Jiang, S. Guo und T. Fang. „Enhancing the catalytic activity and selectivity of PdAu/SiO₂ bimetallic catalysts for dodecahydro- N-ethylcarbazole dehydrogenation by controlling the particle size and dispersion“. In: *ACS Applied Energy Materials* 2.10 (2019), S. 7233–7243. DOI: 10.1021/acsaem.9b01202 (siehe S. 9, 20).
- [52] M. Zhu, L. Xu, L. Du, Y. An und C. Wan. „Palladium supported on carbon nanotubes as a high-performance catalyst for the dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole“. In: *Catalysts* 8.12 (2018), S. 638. DOI: 10.3390/catal8120638 (siehe S. 9, 20, 21).
- [53] J. Oh, H. B. Bathula, J. H. Park und Y. W. Suh. „A sustainable mesoporous palladium-alumina catalyst for efficient hydrogen release from N-heterocyclic liquid organic hydrogen carriers“. In: *Communications Chemistry* 2.1 (2019), S. 68. DOI: 10.1038/s42004-019-0167-7 (siehe S. 9).
- [54] W. Peters, A. Seidel, S. Herzog, A. Bösmann, W. Schwieger und P. Wasserscheid. „Macrokinetic effects in perhydro-N-ethylcarbazole dehydrogenation and H₂ productivity optimization by using egg-shell catalysts“. In: *Energy and Environmental Science* 8.10 (2015), S. 3013–3021. DOI: 10.1039/c5ee02024g (siehe S. 9, 23).
- [55] X. Gong, Z. Jiang und T. Fang. „Enhancing selectivity and reducing cost for dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole by supporting platinum on titanium dioxide“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.11 (2020), S. 6838–6847. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.203 (siehe S. 9, 21).
- [56] L. Zhou, L. Sun, L. Xu, C. Wan, Y. An und M. Ye. „Recent developments of effective catalysts for hydrogen storage technology using N-ethylcarbazole“. In: *Catalysts* 10.6 (2020), S. 648. DOI: 10.3390/catal10060648 (siehe S. 9, 20).
- [57] Z. Feng, X. Chen und X. Bai. „Catalytic dehydrogenation of liquid organic hydrogen carrier dodecahydro-N-ethylcarbazole over palladium catalysts supported on different supports“. In: *Environmental Science and Pollution Research* (2020). DOI: 10.1007/s11356-020-09698-w (siehe S. 9).

- [58] K. Obesser. „Synthese und Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren zur Wasserstofffreisetzung aus Dodecahydro-N-Ethylcarbazol“. Diss. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2016 (siehe S. 9, 20, 42).
- [59] Z. Wang, J. Belli und C. M. Jensen. „Homogeneous dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers catalyzed by an iridium PCP complex“. In: *Faraday Discussions* 151 (2011), S. 297. DOI: 10.1039/c1fd00002k (siehe S. 9, 20).
- [60] L. Kustov, A. Tarasov und O. Kirichenko. „Microwave-activated dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazol over bimetallic Pd-M/TiO₂ catalysts as the second stage of hydrogen storage in liquid substrates“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42.43 (2017), S. 26723–26729. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.009 (siehe S. 9, 20, 21).
- [61] M. Markiewicz, Y. Q. Zhang, A. Bösmann, N. Brückner, J. Thöming, P. Wasserscheid und S. Stolte. „Environmental and health impact assessment of liquid organic hydrogen carrier (LOHC) systems-challenges and preliminary results“. In: *Energy and Environmental Science* 8.3 (2015), S. 1035–1045. DOI: 10.1039/c4ee03528c (siehe S. 9).
- [62] B. Hampel, S. Bauer, N. Heublein, C. Hirsch und T. Sattelmayer. „Feasibility study on dehydrogenation of LOHC using excess exhaust heat from a hydrogen fueled micro gas turbine“. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo*. Bd. 8. American Society of Mechanical Engineers, 2015, S. 1–10. DOI: 10.1115/GT2015-43168 (siehe S. 8–10, 69).
- [63] M. Zenner, D. Teichmann, M. Di Pierro und J. Dungs. „Flüssige Wasserstoffträger als Potenzieller Pkw-Kraftstoff“. In: *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift* 114.12 (2012), S. 940–947. DOI: 10.1007/s35148-012-0530-9 (siehe S. 9, 29, 30).
- [64] W. Arlt und J. Obermeier. *Machbarkeitsstudie. Wasserstoff und Speicherung im Schwerlastverkehr*. Techn. Ber. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2018 (siehe S. 9).
- [65] D. Teichmann, W. Arlt und P. Wasserscheid. „Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.23 (2012), S. 18118–18132. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.066 (siehe S. 9).

- [66] C. Wulf und P. Zapp. „Assessment of system variations for hydrogen transport by liquid organic hydrogen carriers“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.26 (2018), S. 11884–11895. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.198 (siehe S. 9).
- [67] M. Taube, D. Rippin, W. Knecht, D. Hakimifard, B. Milisavljevic und N. Gruenenfelder. „A prototype truck powered by hydrogen from organic liquid hydrides“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 10.9 (1985), S. 595–599. DOI: 10.1016/0360-3199(85)90035-7 (siehe S. 10).
- [68] G. Wedler und H.-J. Freund. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 6. Auflage. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012 (siehe S. 10, 11, 13, 35).
- [69] C. T. Campbell. „Future directions and industrial perspectives micro- and macro-kinetics: Their relationship in heterogeneous catalysis“. In: *Topics in Catalysis* 1 (1994), S. 353–366. DOI: 10.1007/BF01492288 (siehe S. 19).
- [70] J. M. Thomas und W. J. Thomas. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Second edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2015 (siehe S. 20, 21).
- [71] B. Wang, T. yan Chang, Z. Jiang, J. jia Wei, Y. hai Zhang, S. Yang und T. Fang. „Catalytic dehydrogenation study of dodecahydro-N-ethylcarbazole by noble metal supported on reduced graphene oxide“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.15 (2018), S. 7317–7325. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.156 (siehe S. 20, 21).
- [72] M. Amende u. a. „Model catalytic studies of liquid organic hydrogen carriers: Dehydrogenation and decomposition mechanisms of dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pt(111)“. In: *ACS Catalysis* 4.2 (2014), S. 657–665. DOI: 10.1021/cs400946x (siehe S. 20).
- [73] A. Ali, U. G. Kumar und H. J. Lee. „Catalytic hydrogenation and dehydrogenation performance of 9-ethylcarbazole as a liquid organic hydrogen carrier“. In: *Journal of Mechanical Science and Technology* 33.11 (2019), S. 5561–5569. DOI: 10.1007/s12206-019-1049-8 (siehe S. 20).
- [74] J. Ross. *Heterogeneous catalysis*. Elsevier, 2012 (siehe S. 21).
- [75] B. Wang, T. Yan, T. Chang, J. Wei, Q. Zhou, S. Yang und T. Fang. „Palladium supported on reduced graphene oxide as a high-performance catalyst for the dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole“. In: *Carbon* 122 (2017), S. 9–18. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.021 (siehe S. 21).

- [76] B. Battsengel. „Zur Mikro- und Makrokinetik mehrphasiger heterogenkatalysierter Reaktionssysteme“. Diss. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2002 (siehe S. 21, 22, 27).
- [77] L. B. Datsevich. „Alternating motion of liquid in catalyst pores in a liquid/liquid-gas reaction with heat or gas production“. In: *Catalysis Today*. 2003. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00061-0 (siehe S. 23).
- [78] H. Jorschick, P. Preuster, S. Dürr, A. Seidel, K. Müller, A. Bösmann und P. Wasserscheid. „Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor“. In: *Energy and Environmental Science* 10.7 (2017), S. 1652–1659. DOI: 10.1039/c7ee00476a (siehe S. 24, 27, 70).
- [79] L. Shi, S. Qi, J. Qu, T. Che, C. Yi und B. Yang. „Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.11 (2019), S. 5345–5354. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.083 (siehe S. 24, 27).
- [80] T. Tagawa. „Process intensification of dehydrogenation reactions by pressure swing reactor“. In: *Journal of the Japan Petroleum Institute* 54.5 (2011), S. 310–319. DOI: 10.1627/jpi.54.310 (siehe S. 24, 27).
- [81] H. Jorschick, S. Dürr, P. Preuster, A. Bösmann und P. Wasserscheid. „Operational stability of a LOHC-based hot pressure swing reactor for hydrogen storage“. In: *Energy Technology* 7.1 (2019), S. 146–152. DOI: 10.1002/ente.201800499 (siehe S. 24, 27, 70).
- [82] M. Bricker, V. Thakkar und J. Petri. „Hydrocracking in petroleum processing“. In: *Handbook of petroleum processing*. Hrsg. von S. A. Treese, P. R. Pujadó und D. S. J. Jones. Cham: Springer International Publishing, 2015, S. 317–359. DOI: 10.1007/978-3-319-14529-7_3 (siehe S. 24).
- [83] Z. I. Önsan und A. K. Avci. *Multiphase catalytic reactors: Theory, design, manufacturing, and applications*. 2016. DOI: 10.1002/9781119248491 (siehe S. 25).
- [84] M. Müller. „Entwicklung und Betrieb einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern im Technikumsmaßstab“. Diss. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2018 (siehe S. 24, 25).

- [85] A. S. Lamine, L. Gerth, H. Le Gall und G. Wild. „Heat transfer in a packed bed reactor with cocurrent downflow of a gas and a liquid“. In: *Chemical Engineering Science* (1996). DOI: 10.1016/0009-2509(96)00228-X (siehe S. 25, 26).
- [86] V. Ranade, R. Chaudhari und P. R. Gunjal. *Trickle bed reactors*. Elsevier, 2011 (siehe S. 26).
- [87] Y. Wu, M. R. Khadilkar, M. H. Al-Dahhan und M. P. Duduković. „Comparison of upflow and downflow two-phase flow packed-bed reactors with and without fines: Experimental observations“. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* (1996). DOI: 10.1021/ie950318d (siehe S. 26).
- [88] L. B. Datsevich und D. A. Mukhortov. „Pre-saturation in multiphase fixed-bed reactors as a method for process intensification/reactor minimization“. In: *Catalysis Today* 120.1 (2007), S. 71–77. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.07.009 (siehe S. 26).
- [89] L. B. Datsevich. „Conventional three-phase fixed-bed technologies: Analysis and critique“. In: *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*. 2012. DOI: 10.1007/978-1-4614-4836-5 (siehe S. 26).
- [90] J. Fochler. „Hydrierung von N-Ethylcarbazol in einer diskontinuierlichen Anlage im Technikums-Maßstab“. Bachelor's thesis. Technische Universität München, 2015 (siehe S. 26, 27).
- [91] Y. Incedag. „Kinetik der Dehydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern“. Master's thesis. Technische Universität München, 2016 (siehe S. 28, 29).
- [92] W. L. Luyben und C. C. Yu. *Reactive distillation design and control*. John Wiley & Sons, Inc., 2008. DOI: 10.1002/9780470377741 (siehe S. 28).
- [93] S. Nukiyama. „The maximum and minimum values of the heat Q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* (1966). DOI: 10.1016/0017-9310(66)90138-4 (siehe S. 30).
- [94] P. J. Sides. „Phenomena and effects of electrolytic gas evolution“. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. 1986, S. 303–354. DOI: 10.1007/978-1-4613-1791-3_6 (siehe S. 30).
- [95] E. Adam, J. Venczel und E. Schalch. „Stofftransport bei der Elektrolyse mit Gasrührung“. In: *Chemie Ingenieur Technik* (1971). DOI: 10.1002/cite.330430418 (siehe S. 31).

- [96] T. L. Bergman und A. S. Lavine. *Fundamentals of heat and mass transfer*. Eighth edit. John Wiley & Sons, Inc., 2017 (siehe S. 32).
- [97] S. M. Walas. *Phase equilibria in chemical engineering*. Elsevier, 1985. DOI: 10.1016/C2013-0-04304-6 (siehe S. 33, 38).
- [98] M. W. Chase. *NIST-JANAF Thermochemical tables*. 4th Edition. Bd. 9. Woodbury, NY: American Institute of Physics, 1998, S. 1 (siehe S. 36).
- [99] M. Stelzner. „Zyklenstabilität und chemisches Gleichgewicht des Wasserstoffspeichers N-Ethylcarbazol“. Master’s thesis. Technische Universität München, 2017 (siehe S. 38, 43).
- [100] M. D. Argyle und C. H. Bartholomew. „Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review“. In: *Catalysts* 5.1 (2015), S. 145–269. DOI: 10.3390/catal5010145 (siehe S. 48).
- [101] J. G. Aston, G. J. Szasz und H. L. Fink. „The heat capacity and entropy, heats of transition, fusion and vaporization and the vapor pressures of cyclohexane. The vibrational frequencies of alicyclic ring systems“. In: *Journal of the American Chemical Society* 65.6 (1943), S. 1135–1139. DOI: 10.1021/ja01246a034 (siehe S. 66).
- [102] G. D. Oliver, M. Eaton und H. M. Huffman. „The heat capacity, heat of fusion and entropy of benzene“. In: *Journal of the American Chemical Society* 70.4 (1948), S. 1502–1505. DOI: 10.1021/ja01184a062 (siehe S. 66).
- [103] J. P. McCullough, H. L. Finke, J. F. Messerly, S. S. Todd, T. C. Kincheloe und G. Waddington. „The low-temperature thermodynamic properties of naphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, trans-decahydronaphthalene and cis-decahydronaphthalene“. In: *Journal of Physical Chemistry* 61.8 (1957), S. 1105–1116. DOI: 10.1021/j150554a016 (siehe S. 66).
- [104] R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen und W. V. Steele. „The thermodynamic properties to the temperature 700 K of naphthalene and of 2,7-dimethylnaphthalene“. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 25.12 (1993), S. 1461–1494. DOI: 10.1006/jcht.1993.1148 (siehe S. 66).
- [105] M. Schumacher, T. Mederer und M. Wensing. „Investigations on a new engine concept for small hydrogen power generation units using LOHCs“. In: *SAE Technical Papers*. Bd. 11. SAE International, 2013. DOI: 10.4271/2013-01-2525 (siehe S. 69).