Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer, Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Marie-Luise Anke

Bestimmung der thermischen Stabilität von ionischen Fluiden auf porösen Trägern und festen Katalysatoren mittels elektrischer Sensoren

Band 26

UNIVERSITÄT BAYREUTH

Bestimmung der thermischen Stabilität von ionischen Fluiden auf porösen Trägern und festen Katalysatoren mittels elektrischer Sensoren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde einer

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Marie-Luise Anke

aus

Dresden

Erstgutachter:	**Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess**
Zweitgutachter:	**Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos**
Tag der mündlichen Prüfung:	**17.12.2018**

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2018

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 26

Marie-Luise Anke

Bestimmung der thermischen Stabilität von ionischen Fluiden auf porösen Trägern und festen Katalysatoren mittels elektrischer Sensoren

Shaker Verlag
Aachen 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2019
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6508-4
ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Ionische Flüssigkeiten sind per Definition Salzschmelzen, die bei Temperaturen unter 100 °C flüssig sind. Ihr Dampfdruck ist sehr niedrig. Wird auf einen heterogenen Katalysatorträger, der auch noch katalytisch beschichtet sein kann, eine geeignete ionische Flüssigkeit, bevorzugt in Form einer Monolage, aufgebracht, so lassen sich sehr selektive Katalysatoren darstellen. Ist die Beschichtungsstärke aber zu groß, so lässt der Umsatz stark zu wünschen übrig, da dann die Poren zunehmend gefüllt sind und der Zugang der Reaktanden zu den aktiven Zentren behindert ist. Bei zu geringer Belegung des Trägers mit der ionischen Flüssigkeit nimmt hingegen die Selektivität ab. Ein Maß für die Belegung des Katalysatorträgers mit ionischer Flüssigkeit ist der Porenfüllgrad. Er nimmt aufgrund von Zersetzung oder Verdunstung während des Betriebs ab, kann aber derzeit nicht direkt zerstörungsfrei während des Betriebs, d.h. unter Reaktionsbedingungen, bestimmt werden.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Es wird untersucht, ob die thermische Stabilität und die Zersetzung von zwei verschiedenen geträgerten ionischen Flüssigkeiten *operando* gemessen werden kann. Zum Einsatz kommen sowohl ein mikrowellenbasiertes Verfahren als auch die Impedanzspektroskopie. Als Modellreaktion dient die selektive Hydrierung von Butadien zu Buten. Als ionische Flüssigkeit kommt aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität [EMIM][NTf2] zum Einsatz um das Verdunstungsverhalten zu messen. Die ionische Flüssigkeit [BMIM][DMP] ist hingegen thermisch nicht so stabil, besitzt aber ebenfalls einen hohen Dampfdruck und erhöht die Selektivität für die o.g. Modellreaktion. An [BMIM][DMP] wird daher untersucht, ob die thermische Zersetzung detektiert werden kann.

In der Arbeit wird gezeigt, dass es mit dem mikrowellenbasierten Verfahren möglich ist, zwischen einer funktionsfähigen Beschichtung mit einer ionischen Flüssigkeit und ihren festen Zersetzungsprodukten, die die Aktivität des Katalysators vermindern, *operando* zu unterscheiden. Das Messverfahren kann auch auf gealterte, mit Palladium und ionischer Flüssigkeit beschichtete Katalysatorträger übertragen werden. Es wird dann selektiv detektiert, wie viel funktionsfähige ionische Flüssigkeit sich (noch) auf dem Katalysatorträger befindet.

Bayreuth im Januar 2019
Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Für eine ökonomische Nutzung von ionischen Fluiden (ILs) können diese auf porösen Trägern oder heterogenen Katalysatoren immobilisiert werden. Eine IL-Schicht kann beispielsweise die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Katalysators modifizieren und so die Produktverteilung beeinflussen. Für die technische Anwendung dieser sogenannten SCILL-Katalysatoren (Supported Catalyst with Ionic Liquid Layer) ist eine genaue Kenntnis der thermischen Stabilität (Massenverlust durch Verdunstung und/oder Zersetzung) der IL-Schicht von großem Interesse, zumal die Stabilität neben der Trägerung auch durch evtl. vorhandene Aktivmetalle (wie z.B. Palladium) beeinflusst wird. Stand der Technik zur Analyse der thermischen Stabilität geträgerter ILs sind thermogravimetrische Messungen. Diese sind allerdings destruktiv, *ex situ* und es kann nur der reine Massenverlust bestimmt werden. Eine Unterscheidung zwischen „intakter“ IL und eventuell entstehenden festen Abbauprodukten ist nicht möglich.

In dieser Arbeit soll daher eine elektrische Methode zur Operando-Analyse der thermischen Stabilität von geträgerten ILs entwickelt werden. Hierzu wurden zwei Messverfahren getestet: zum einen ein hochfrequenzbasiertes Verfahren und zum anderen ein auf der Impedanzspektroskopie basierendes Verfahren. Beide Verfahren messen die elektrischen Eigenschaften, wie die komplexe Permittivität oder die effektive Leitfähigkeit der Katalysatorpartikel bzw. Katalysator-Pellets während des Betriebs. Eine Probenentnahme entfällt und es kann unter Reaktionsbedingungen gemessen werden. Die hochfrequenzbasierte Methode besitzt zudem den Vorteil einer kontaktlosen Messung. Für die Operando-Analyse soll die Selektivhydrierung von Butadien zu Buten als Modellreaktion dienen. Daher gliedert sich die Arbeit in drei Abschnitte:

- Detektion der thermischen Stabilität von geträgerten ILs durch ein Hochfrequenzmessverfahren
- Charakterisierung von geträgerten ILs mittels Impedanzspektroskopie
- Operando-Messung der thermischen Stabilität und Aktivität eines Pd-Katalysators beschichtet mit [BMIM][DMP] während der Selektivhydrierung von Butadien zu Buten

Als ionische Fluide wurden [EMIM][NTf_2] und [BMIM][DMP] ausgewählt. [EMIM][NTf_2] besitzt eine relativ hohe thermische Stabilität, was den Einsatz bei hohen Temperaturen erlaubt. In diesem Fall müssen aber Massenverluste durch Verdunstung berücksichtigt werden, daher eignet sich [EMIM][NTf_2] hervorragend zur Analyse der Verdunstungsrate von geträgerten ILs. [BMIM][DMP] besitzt dagegen eine geringe thermische Stabilität bei vergleichbarem Dampfdruck. Sie wird daher zur Detektion der thermischen Zersetzung von geträgerten ILs verwendet. Weiterhin erhöht [BMIM][DMP], als Beschichtung von Pd-Katalysatoren, die Selektivität der Butene während der Hydrierung von Butadien.

Detektion der thermischen Stabilität von geträgerten ILs durch ein Hochfrequenzmessverfahren

Für die Analyse der thermischen Stabilität mittels des hochfrequenzbasierten Verfahrens wurde zunächst die Abhängigkeit der komplexen Permittivität vom IL-Porenfüllgrad untersucht. Zudem wurden die Grenzen der Methode evaluiert. Für beide ionische Flüssigkeiten ergibt sich für Temperaturen von bis zu 50 °C ein linearer Zusammenhang zwischen dem Füllgrad und dem Imaginärteil der komplexen Permittivität. Bei höheren Temperaturen ist die Leitfähigkeit von [EMIM][NTf_2] so groß, dass die komplexe Permittivität nicht mehr bestimmt werden kann.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde der IL-Massenverlust durch Verdunstung und thermische Zersetzung *in situ* bestimmt und mit thermogravimetrischen Messungen verglichen. Für die Verdunstungsrate konnten mit der hochfrequenzbasierten Methode und durch TG-Analysen die gleichen Ergebnisse erzielt werden. Bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung der geträgerten ILs zeigte sich, dass thermogravimetrische Messungen den Massenverlust an „intakter“ IL erheblich unterschätzen. Während der Zersetzung von [BMIM][DMP] entstehen neben flüchtigen Produkten auch feste Abbauprodukte, welche mithilfe einer Thermowaage nicht von der „intakten“ IL unterschieden werden können. Diese festen Zersetzungsprodukte weisen allerdings veränderte elektrische Eigenschaften auf, sodass die hochfrequenzbasierte Methode sie im Gegensatz zur „intakten“ IL nicht erfasst.

Der Verlauf des IL-Massenverlustes durch Verdunstung und auch die thermische Zersetzung von geträgerten ILs konnten zudem mithilfe eines Modells beschrieben werden.

Charakterisierung von geträgerten ILs mittels Impedanzspektroskopie

Im Gegensatz zum Hochfrequenzmessverfahren sind Impedanz-Analysen nicht kontaktlos möglich, daher mussten für diese Messungen Pellets mit definierter Geometrie kontaktiert werden. In einem ersten Schritt wurde die effektive Leitfähigkeit von Pellets, beschichtet mit unterschiedlichen Mengen IL, analysiert und ein Zusammenhang zwischen dem IL-

Porenfüllgrad und der effektiven Leitfähigkeit aufgestellt. Anschließend wurde ebenfalls die thermische Zersetzung von geträgertem [BMIM][DMP] detektiert und die Ergebnisse wurden mit den Daten der hochfrequenzbasierten Methode verglichen. Es zeigte sich erneut, dass die elektrische Messung nur die „intakte“ IL detektiert und nicht die sich während des Zersetzungsprozesses bildenden festen Produkte.

Operando-Messung der thermischen Stabilität und Aktivität eines Pd-Katalysators beschichtet mit [BMIM][DMP] während der Selektivhydrierung von Butadien zu Buten

Da sich während der Bearbeitung herausstellte, dass das hochfrequenzbasierte Verfahren besser zur Detektion der thermischen Stabilität von geträgerten ILs geeignet ist, wurden die Operando-Messungen ausschließlich mit dieser Methode durchgeführt. Hierzu wurde zunächst der Einfluss einer IL-Schicht auf die Selektivität und die Aktivität eines Pd-Katalysators während der Selektivhydrierung von Butadien zu Buten untersucht. Hier konnten zunächst die Ergebnisse von Barth, die die Selektivhydrierung von 1,3-Butadien an SCILL-Katalysatoren untersuchte, bestätigt werden. Bereits eine dünne IL-Schicht führt zu einer Buten-Selektivität von 100 %, verringert allerdings die Aktivität des Katalysators.

Im nächsten Schritt wurde die thermische Zersetzung der IL-Schicht *operando* untersucht und ebenfalls die Auswirkung der IL-Zersetzung auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators betrachtet. Es zeigte sich, dass das hochfrequenzbasierte Verfahren gegenüber thermogravimetrischen Analysen einige Vorteile aufweist: Zum einen ist eine Unterscheidung zwischen der „intakten“ IL ([BMIM][DMP]) und den festen Zersetzungsprodukten, welche die Aktivität des Katalysators vermindern, möglich und zum anderen können die Messungen *operando* durchgeführt werden.

Summary

For the economical use of ionic fluids, they can be immobilized on porous carriers or heterogeneous catalysts. For example, an IL layer can modify the chemical and physical properties of a catalyst and thus influence the product distribution. For the technical application of these so-called SCILL-catalysts (Supported Catalyst with Ionic Liquid Layer) an exact knowledge of the thermal stability (mass loss by evaporation and/or decomposition) of the IL layer is of great interest, especially as the stability is influenced not only by the carrier but also by any active metals (e.g. palladium). State-of-the-art technology for the analysis of the thermal stability of supported ILs are thermogravimetric measurements. However, they are destructive, *ex-situ* and only the mass loss can be determined. A differentiation between "intact" IL and any resulting solid degradation products is not possible.

Therefore, an electrical method for *operando* analysis of the thermal stability of supported ILs should be developed in this thesis. Two measurement methods were tested for this purpose: a radio frequency-based method on the one hand and impedance spectroscopy on the other hand. Both methods measure the electrical properties, complex permittivity or effective conductivity, of the catalyst particles or catalyst pellets themselves. Sampling is not necessary and the electrical properties can be measured under reaction conditions. The radio frequency-based method has the additional advantage of a contactless measurement. For *operando* analysis, selective hydrogenation of butadiene to butene should serve as a model reaction. Therefore, the work is divided into three sections:

- Determination of the thermal stability of supported ILs by radio frequency measurements
- Characterization of supported ILs by impedance spectroscopy
- *Operando* measurement of the thermal stability and on the activity of a Pd-catalyst coated with [BMIM][DMP] to the selective hydrogenation of butadiene to butene

As ionic fluids [EMIM][NTf_2] and [BMIM][DMP] were selected. [EMIM][NTf_2] has a relatively high thermal stability. It allows its use at high temperatures. In this case, however, mass losses due to evaporation must be taken into account, therefore [EMIM][NTf_2] is ideally suited to analyze the evaporation rate of supported ILs. [BMIM][DMP], on the other hand, has a low thermal stability at comparable vapor pressure. It is therefore suitable to determine the degree of thermal decomposition. Furthermore, [BMIM][DMP], as a coating of Pd-catalysts, increases the selectivity of butenes during the hydrogenation of butadiene.

Detection of the thermal stability of supported ILs by radio frequency measurements

To analyze the thermal stability by the radio frequency-based method, the dependency of the complex permittivity on the IL pore filling degree was first examined. In addition, the limits of the method were evaluated. For both ionic liquids, temperatures of up to 50 °C result in a linear relationship between the filling degree and the imaginary part of the complex permittivity. At higher temperatures, the conductivity of [EMIM][NTf_2] is so high that the complex permittivity can no longer be determined.

Based on these results, the IL mass loss by evaporation and thermal decomposition was determined *in-situ* and compared with thermogravimetric measurements. For the evaporation rate, the same results could be achieved with the radio frequency-based method and by TG-analyses. In the investigation of the thermal decomposition of the supported ILs, thermogravimetric measurements showed that the mass loss of the "intact" IL is considerably underestimated. During the decomposition of [BMIM][DMP], solid degradation products are produced, which cannot be distinguished by the thermobalance from the "intact" IL. However, these solid decomposition products have different electrical properties, so that the radio frequency-based method does not detect them.

The course of IL mass loss by evaporation and also the thermal decomposition of supported ILs could also be described model-based.

Characterization of supported ILs by impedance spectroscopy

In contrast to radio frequency measurements, impedance analyses are not contactless, therefore pellets with defined geometry had to be contacted for these measurements. In a first step, the effective conductivity of pellets coated with variable amounts of IL were analyzed and the relationship between the IL pore filling degree and the effective conductivity was established. Subsequently, the thermal decomposition of supported [BMIM][DMP] was also detected and the results were compared with the data of the radio frequency-based method. It was again shown that the electrical measurement detects only the "intact" IL and not the solid products formed during the decomposition process.

Operando measurement of the thermal stability and activity of a Pd-catalyst coated with [BMIM][DMP] during the selective hydrogenation of butadiene to butene

As it turned out during processing that the radio frequency-based method is better suited for detecting the thermal stability of supported ILs, the *operando* measurements were carried out exclusively with this method. First, the influence of an IL layer on the selectivity and activity of a Pd-catalyst during the selective hydrogenation of butadiene to butene was

investigated. Here, the results of Barth could be confirmed. Even a thin IL layer leads to a butene selectivity of 100 %, but reduces the activity of the catalyst.

In the next step, the thermal decomposition of the IL layer was investigated *operando* and the effect of IL decomposition on the activity and the selectivity of the catalyst was considered. It turned out that the radio frequency-based method has some advantages over thermogravimetric analyses: On the one hand a distinction between the "intact" IL ([BMIM][DMP]) and the solid decomposition products, which reduce the activity of the catalyst, is possible and on the other hand, the measurements can be performed *operando*.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort durch den Herausgeber **I**

Zusammenfassung **III**

Summary **VI**

Inhaltsverzeichnis **IX**

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **3**

2.1 Geträgerte ionische Flüssigkeiten 3

2.2 Selektive Hydrierung von 1,3-Butadien mit SCILL-Katalysatoren 7

2.3 Thermogravimetrie 9

2.4 Hohlraum-Störungs-Methode 11

3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit **17**

4 Experimentelle Vorgehensweise **21**

4.1 Herstellung und Charakterisierung der Proben 21

4.2 Thermogravimetrische Analysen 24

4.3 Hochfrequenz-Messungen 26

4.4 Impedanzspektroskopie 31

4.5 Selektive Hydrierung von 1,3-Butadien zu Buten 34

5 Analyse der thermischen Stabilität geträgerter ionischer Fluide mittels des HF-Messverfahrens **39**

5.1 Abhängigkeit der komplexen Permittivität vom IL-Porenfüllgrad 39

5.1.1 HF-Messungen mit der geträgerten IL [EMIM][NTf_2] 39

5.1.2 HF-Messung mit der geträgerten IL [BMIM][DMP] 46

5.2 Analyse des Massenverlusts durch Verdunstung von geträgertem [EMIM][NTf_2] 47

5.2.1 *Ex-situ*-Analyse der Verdunstung von geträgertem [EMIM][NTf_2] mittels Thermogravimetrie 48

5.2.2 *In-situ*-Analyse der Verdunstung von geträgertem [EMIM][NTf_2] mittels des hochfrequenzbasierten Verfahrens 49

5.2.3 Simulation des Massenverlustes durch Verdunstung in einem gasdurchströmten Festbettreaktor 52

5.2.4 Vergleich der Simulation des Massenverlustes durch Verdunstung in einem gasdurchströmten Festbettreaktor mit experimentellen Daten 60

5.3 Analyse der thermischen Zersetzung von geträgertem [BMIM][DMP] 63

5.3.1 *Ex-situ*-Analyse der thermischen Zersetzung von geträgertem [BMIM][DMP] mittels Thermogravimetrie 63

5.3.2 *In-situ*-Analyse der thermischen Zersetzung von geträgertem [BMIM][DMP] mittels des hochfrequenzbasierten Messverfahrens 65
5.3.3 Simulation des Massenverlustes durch thermische Zersetzung von geträgertem [BMIM][DMP] 67
5.3.4 NMR-Analyse der Zersetzungsprodukte 75
5.4 Fazit 77
6 Elektrische Charakterisierung von geträgerten ionischen Fluiden mittels Impedanzspektroskopie 79
6.1 Abhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit der beschichteten SiO_2-Pellets vom IL-Porenfüllgrad und von der Temperatur 79
6.1.1 Impedanzspektroskopie an geträgertem [EMIM][NTf_2] 79
6.1.2 Impedanzspektroskopie an geträgertem [BMIM][DMP] 80
6.2 Anwendung der General Effektive Media Theorie 81
6.3 Analyse der thermischen Zersetzung von geträgertem [BMIM][DMP] mittels Impedanzspektroskopie 83
6.4 Fazit 85
7 Analyse der Aktivität und Stabilität einer IL-Schicht während der Hydrierung von Butadien durch HF-Technik 87
7.1 Einfluss der IL-Schicht auf die Aktivität und Selektivität eines Pd-Katalysators 87
7.2 Analyse der thermischen Zersetzung von IL-Pd-Katalysatoren mittels Thermogravimetrie 89
7.3 Analyse der thermischen Zersetzung und Aktivität eines IL-Pd-Katalysators während der selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien zu Buten 92
7.4 Fazit 97
8 Zusammenfassende Bewertung und Ausblick 99
A Anhang 101
Abkürzungen und Symbole 105
Urheberechtshinweis 111
Literaturverzeichnis 113
Verzeichnis eigener Publikationen 121
Danksagung 123
Lebenslauf 125