

# **Entwicklung von Halogenierungsverfahren zur partiellen Oxidation von Schwefelwasserstoff und Biomasse**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Dr. rer. nat.**

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen  
der Technischen Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**M. Sc. Maximilian Wieseahn**

aus

Köln

Tag der mündlichen Prüfung: 19.10.2023

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. David W. Agar

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Dieter Vogt

**Dortmund 2024**

© Maximilian Wieseahn 2024

Dieses Werk unterliegt dem Urheberrecht. Alle Rechte sind vorbehalten. Für die Vervielfältigung, Speicherung oder des gesamten Werkes oder von Teilen dieses Werkes, gleichgültig in welcher Form oder mit welchen Mitteln ist die vorherige schriftliche Genehmigung des Autors einzuholen.

Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker;  
er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.

– Marie Curie



# Danksagung

---

Meine Promotion ist das Ende eines Lebensabschnitts, welcher ohne die Mitwirkung und die Unterstützung von vielen Menschen so nicht möglich gewesen wäre. Daher möchte ich diesen Personen meinen großen Dank aussprechen.

Mein erster und besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. David W. Agar für das entgegengebrachte Vertrauen und die inspirierende Begleitung durch die Jahre meines Studiums und meiner Promotion. Danke für Ihre vielen Anregungen, Ihre innovativen Ideen und Ihre wohlwollenden Ratschläge.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. Dieter Vogt für die Erstellung seines Gutachtens und bei Prof. Dr.-Ing. Hannsjörg Freund für die Übernahme seiner Prüferrolle im Promotionsverfahren und für die tadellose Abwicklung bedanken.

Weiterhin gilt mein herzlicher Dank allen Mitgliedern des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik, die ich meine Kolleginnen und Kollegen nennen durfte. Ich danke Linda Arsenjuk, Tobias Becker, Carsten Drechsler, David Hellmann, Marius Gelhausen, Julian Gies, Anoj Winston Gladius, Marie Jagla, Florian Keuchel, Aliya Magazova, Alejandro Munera Parra, Jesus Gonzalez Rebordinos, Michael Schlüter, Christian Schwarz, Yu Qiao und Niclas von Vietinghoff für die unzähligen produktiven Gespräche und die gegenseitige Unterstützung.

Mein ausdrücklicher Dank gilt auch den Studierenden, die unter meiner Betreuung ihre Abschlussarbeiten angefertigt haben. Ich danke Mahsa Moghaddam, Tabea von Söhnen, Christian Warning, Gunnar Wiedemann, Thomas Kembügler, Lisa Buzilowski, Tanita Six, Muhammed Sezer, Witalij Katschan, Elodia Morales Zimmermann und Noah Tebart für ihren bewundernswerten Einsatz, die fruchtbare Zusammenarbeit und den stetigen Austausch von guten Ideen.

Tief verbunden und dankbar bin ich meiner Familie und besonders meiner Frau für die ermutigenden Zusprüche und den immerwährenden Beistand während der Arbeit an dieser Dissertation.

---



# Zusammenfassung

---

In der vorliegenden Arbeit wird ein auf Halogenen basierender Prozess experimentell und simulativ erforscht. Der Reaktionszyklus besteht aus zwei Teilschritten. Zuerst wird ein Ausgangsstoff, welcher Wasserstoffatome enthält, durch das Halogen oxidiert, wobei Halogenwasserstoff gebildet wird. Anschließend wird das Halogen aus Halogenwasserstoff regeneriert, wobei je nach Verfahren Wasser oder Wasserstoff als Koppelprodukt entsteht. Sowohl das Halogen als auch die Einsatzstoffe und die Methode zur Halogen-Rückbildung können erst einmal frei gewählt werden und bieten verschiedene Möglichkeiten, was diesen Prozess so vielfältig macht. Eine weitere Stärke des Prozesses ist, dass die partielle – im Gegensatz zur vollständigen – Oxidation des Ausgangsstoffes möglich ist. In dieser Arbeit wurde Brom als das passende Halogen ausgewählt, wobei die Nutzung von Chlor auch denkbar ist und teilweise miteinbezogen wird.

Als Einsatzstoffe kommen Schwefelwasserstoff und Biomasse zum Einsatz, wobei deren Bromierung bzw. Chlorierung zunächst experimentell und thermodynamisch untersucht wird. Dabei soll festgestellt werden, ob Biomasse von Brom bzw. Schwefelwasserstoff von Brom und Chlor vollständig umgesetzt werden können und ob bei den Reaktionen Nebenprodukte zu erwarten sind. Sollte dies der Fall sein, werden die Nebenprodukte genauer analysiert.

Für die Regeneration der Halogene aus Halogenwasserstoff sind mehrere Reaktionen in der Literatur bekannt, wobei sich besonders die Oxidation mit Sauerstoff und die Elektrolyse für den Reaktionszyklus eignen. Um diese Möglichkeiten zu ergänzen, wird ein auf Eisensalzen basierender zweistufiger Reaktionszyklus experimentell erforscht, welcher im Gegensatz zu den genannten Verfahren unter Wärmezufuhr Wasserstoff erzeugen kann.

Um die Arbeit abzurunden und die erhaltenen experimentellen Ergebnisse miteinander zu verknüpfen, werden die gesamten Reaktionszyklen der Umwandlung von Schwefelwasserstoff und Biomasse mit Brom simuliert. Dabei wird neben der verfahrenstechnischen Realisierbarkeit auch die Wirtschaftlichkeit der Prozesse untersucht. Bei der Umwandlung von Biomasse fließen zusätzlich ökologische Aspekte in die Überlegungen ein.

---





## Abstract

---

In the work presented, a halogen-based process is explored experimentally and simulatively. The reaction cycle consists of two steps: First, a starting feedstock containing hydrogen atoms is partially oxidized by the halogen, forming hydrogen halide. Then, the halogen is regenerated from hydrogen halide, producing water or hydrogen as a co-product, depending on the specific method. The selection of the halogen as well as the choice of the feedstock and the method for halogen regeneration can principally be freely chosen and offer different possibilities, which makes this process so versatile. Another strength of the process is that partial – as opposed to complete – oxidation of the feedstock is possible. In this work, bromine was chosen as the appropriate halogen, although the use of chlorine is also a possibility, which therefore is included in some cases.

Hydrogen sulfide and biomass are used as feedstocks, and their bromination or chlorination is first investigated experimentally and thermodynamically. The aim is to determine whether biomass can be completely converted by bromine and hydrogen sulfide by bromine and chlorine and whether by-products are to be expected in the reactions. If this is the case, these by-products will be analyzed in more detail.

Several reactions are known in the literature for the regeneration of halogens from hydrogen halide, with oxidation with oxygen and electrolysis being particularly suitable for the reaction cycle. To complement these possibilities, a two-step reaction cycle based on iron salts is experimentally investigated, which, in contrast to the processes mentioned above, can produce hydrogen with only the addition of heat.

To round off the work and consolidate the achieved experimental results, the entire reaction cycles of hydrogen sulfide and biomass conversion with bromine are simulated. In addition to the process feasibility, the economic viability of the processes is also investigated. In the case of biomass conversion, ecological aspects are also included in the considerations.

---



# Inhaltsverzeichnis

---

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Einleitung .....   | 1  |
| 1.1   | Motivation .....   | 1  |
| 1.1.1 | Die CO <sub>2</sub> -Problematik.....                                  | 2  |
| 1.1.2 | Wege zur klimaneutralen Energie .....                                  | 4  |
| 1.2   | Halogenierungszyklen .....   | 6  |
| 1.3   | Ziel und Umfang dieser Arbeit .....                                    | 9  |
| 2     | Experimentelle Bromierung und Chlorierung von Schwefelwasserstoff..... | 11 |
| 2.1   | Stand der Technik.....   | 13 |
| 2.1.1 | Neutralisation von Schwefelwasserstoff.....                            | 13 |
| 2.1.2 | Wichtige Stoffeigenschaften .....                                      | 16 |
| 2.2   | Thermodynamische Untersuchungen .....                                  | 19 |
| 2.2.1 | Bromierung und Chlorierung von Schwefelwasserstoff .....               | 19 |
| 2.2.2 | Nebenreaktionen .....  | 20 |
| 2.3   | Aufbau und Durchführung .....  | 22 |
| 2.3.1 | Versuchsaufbauten .....  | 22 |
| 2.3.2 | Sicherheitsmaßnahmen .....   | 27 |
| 2.3.3 | Analytik und Messfehler.....   | 29 |
| 2.4   | Ergebnisse und Diskussion .....  | 30 |
| 2.4.1 | Bromierung von Schwefelwasserstoff .....                               | 31 |
| 2.4.2 | Chlorierung von Schwefelwasserstoff.....                               | 35 |
| 2.4.3 | Vergleich von Bromierung und Chlorierung.....                          | 39 |
| 2.5   | Zusammenfassung.....   | 41 |
| 3     | Experimentelle Bromierung von Biomasse.....                            | 43 |
| 3.1   | Stand der Technik.....   | 45 |
| 3.2   | Versuchsaufbau und Durchführung .....                                  | 47 |
| 3.2.1 | Versuchsaufbau und Sicherheit .....                                    | 47 |
| 3.2.2 | Versuchsdurchführung.....  | 48 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.2.3 | Auswahl der Biomassen .....  | 49  |
| 3.3   | Experimentelle Ergebnisse und Diskussion.....                                    | 54  |
| 3.3.1 | Bromierung verschiedener Biomassen .....   | 54  |
| 3.3.2 | Analyse der Nebenprodukte .....  | 60  |
| 3.4   | Zusammenfassung.....   | 62  |
| 4     | Möglichkeiten zur Regeneration von Brom aus Bromwasserstoff.....                 | 65  |
| 4.1   | Stand der Technik.....   | 67  |
| 4.1.1 | Elektrolyse von Bromwasserstoff.....   | 67  |
| 4.1.2 | Oxidation von Bromwasserstoff.....   | 70  |
| 4.1.3 | HBr Regeneration über Eisenoxidzyklus .....                                      | 72  |
| 4.2   | Vorbereitung der Experimente .....   | 73  |
| 4.2.1 | Reaktorauswahl.....  | 73  |
| 4.2.2 | Herstellung der Feststoff-Pellets.....   | 74  |
| 4.2.3 | Versuchsaufbau und Durchführung .....  | 75  |
| 4.3   | Ergebnisse und Diskussion .....  | 79  |
| 4.3.1 | HBr-Spaltung durch $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....                                 | 79  |
| 4.3.2 | Hydrolyse von $\text{FeBr}_2$ .....  | 85  |
| 4.4   | Zusammenfassung.....   | 88  |
| 5     | Flowsheeting der Bromierungszyklen.....  | 89  |
| 5.1   | Simulation der Neutralisation von Schwefelwasserstoff über Bromierungszyklen. 91 |     |
| 5.1.1 | Verwendete Simulationsmodelle in Aspen Plus® .....                               | 92  |
| 5.1.2 | Simulationsergebnisse und Diskussion .....                                       | 93  |
| 5.1.3 | Ökonomische Betrachtung.....   | 97  |
| 5.1.4 | Zusammenfassung der simulativen $\text{H}_2\text{S}$ -Neutralisation.....        | 101 |
| 5.2   | Simulation der Wasserstofferzeugung aus Biomasse mit Brom.....                   | 103 |
| 5.2.1 | Rahmenbedingungen der Simulation in Aspen Plus® .....                            | 105 |
| 5.2.2 | Ergebnisse der Simulation.....   | 105 |
| 5.2.3 | Kosten des Prozesses .....   | 108 |
| 5.2.4 | Wirtschaftlicher und ökologischer Vergleich .....                                | 110 |
| 5.2.5 | Zusammenfassung.....   | 112 |
| 6     | Zusammenfassung und Ausblick.....  | 115 |
| 6.1   | Zusammenfassung.....   | 117 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 6.2 | Perspektiven für die künftige Forschung .....                   | 119 |
| 7   | Anhang: Experimentelle Studien .....                            | 121 |
| 7.1 | Experimentelle Bromierung von Schwefelwasserstoff .....         | 121 |
| 7.2 | Experimentelle Chlorierung von Schwefelwasserstoff .....        | 133 |
| 7.3 | Experimentelle Bromierung von Biomasse .....                    | 140 |
| 7.4 | Regeneration von Brom über einen Eisenoxid-Zyklus .....         | 142 |
| 8   | Anhang: Simulative Studien .....                                | 146 |
| 8.1 | Simulative Bromierung von Schwefelwasserstoff.....              | 146 |
| 8.2 | Simulation des Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus von Biomasse..... | 150 |
| 9   | Literaturquellen .....  | 155 |



# Tabellenverzeichnis

---

|   |     |
|---|-----|
| Tabelle 1.1: Vergleich von Fluor, Chlor, Brom und Iod bezüglich ihrer Einsatzmöglichkeit für den Halogenierungszyklus.....        | 7   |
| Tabelle 3.1: Übersicht der Biomasse-Einsatzstoffe für die Bromierung und deren chemische Zusammensetzung. ....                    | 52  |
| Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Bromierung verschiedener Biomassen...   | 59  |
| Tabelle 3.3: Potenzielle Nebenprodukte der Biomassen-Bromierung aus der GC/MS-Analyse. ....                                       | 61  |
| Tabelle 5.1: Einnahmen und Ausgaben für Chemikalien. ....   | 97  |
| Tabelle 5.2: Kosten für die Anlagenbauteile der einzelnen Prozesse.....   | 99  |
| Tabelle 5.3: Gesamtkosten der untersuchten Prozesse zur H <sub>2</sub> S-Entfernung. ....   | 99  |
| Tabelle 5.4: Vergleich der Kosten zur H <sub>2</sub> S-Entfernung mit dem Claus-Prozess .....                                     | 100 |
| Tabelle 5.5 Elementaranalysen und Aschegehalte von ausgewählten trockenen Biomassen in Gewichtsprozent. ....                      | 104 |
| Tabelle 5.6: Liste der Hauptapparate für die H <sub>2</sub> -Produktion aus Biomasse. ....  | 108 |
| Tabelle 5.7: Auflistung der jährlichen Betriebskosten. ....   | 109 |
| Tabelle 5.8: Gesamtkosten der Umwandlung von Biomasse in Wasserstoff. ....  | 109 |
| Tabelle 7.1: Verwendete Chemikalien für die H <sub>2</sub> S-Bromierungsexperimente. ....   | 121 |
| Tabelle 7.2: Liste der für die H <sub>2</sub> S-Bromierung verwendeten Apparate. ....   | 122 |
| Tabelle 7.3: Technische Geräte zur Bromierung von H <sub>2</sub> S. ....  | 123 |
| Tabelle 7.4: Alle durchgeführten Versuche zur Bromierung von H <sub>2</sub> S.....  | 128 |
| Tabelle 7.5: Verwendete Chemikalien für die Experimente zur H <sub>2</sub> S-Chlorierung. ....                                    | 133 |
| Tabelle 7.6: Liste der für die H <sub>2</sub> S-Chlorierung verwendeten Apparate. ....  | 134 |
| Tabelle 7.7: Liste der technischen Geräte zur Chlorierung von H <sub>2</sub> S. ....  | 135 |
| Tabelle 7.8: Alle durchgeführten Versuche zur Chlorierung von H <sub>2</sub> S.....   | 137 |
| Tabelle 7.9: Verwendete Chemikalien für die Experimente zur Bromierung von Biomasse.  | 140 |
| Tabelle 7.10: Versuchsliste zur Biomassen-Bromierung.....   | 141 |
| Tabelle 7.11: Chemikalien für die Regeneration von Brom über den Eisenoxid-Zyklus.....  | 142 |
| Tabelle 7.12: Versuchsliste der Vorversuche zur HBr-Spaltung mit Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....                            | 144 |
| Tabelle 7.13: Versuchsliste der Hauptversuche zur HBr-Spaltung mit Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....                          | 144 |
| Tabelle 7.14: Versuchsliste der Hauptversuche zur HBr-Spaltung mit Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> mit verkleinertem Reaktor. .... | 145 |
| Tabelle 8.1: Design und Maße der Reaktoren für die Simulationen der H <sub>2</sub> S-Prozesse. ....                               | 149 |





# Abbildungsverzeichnis

---

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 1.1: Weltweiter Energieverbrauch aufgeteilt auf die Primärenergieträger.....   | 1  |
| Abbildung 1.2: Anteil der einzelnen Energieträger am weltweiten Gesamtverbrauch.....   | 2  |
| Abbildung 1.3: Jahresmittelwert des atmosphärischen CO <sub>2</sub> -Gehalts am Observatorium Mauna Loa, Hawaii. ....                        | 3  |
| Abbildung 1.4: Schema zur Kapitelaufteilung der vorliegenden Arbeit. ....  | 9  |
| Abbildung 2.1: Schema des Versuchsaufbaus nach Sims et al. zur Entschwefelung von Sauer gas mit Chlor, übernommen aus [54]. ....             | 15 |
| Abbildung 2.2: Kettenlängen von Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur. ....  | 17 |
| Abbildung 2.3: Reaktionsenthalpie und Gibbs-Energie der Chlorierung und Bromierung von Schwefelwasserstoff bei 1 bar. ....                   | 19 |
| Abbildung 2.4: Gibbs-Energien der Nebenreaktionen der Chlorierung von Schwefelwasserstoff bei 1 bar. ....                                    | 21 |
| Abbildung 2.5: Aufbau der Anlage zur Bromierung von Schwefelwasserstoff. ....  | 22 |
| Abbildung 2.6: R&I Fließbild der Anlage zur Bromierung von Schwefelwasserstoff. ....   | 23 |
| Abbildung 2.7: R&I Fließbild der Anlage zur Chlorierung von Schwefelwasserstoff. ....  | 26 |
| Abbildung 2.8: Benutzeroberfläche des LabVIEW-Programms zur Anlagensteuerung. ....   | 28 |
| Abbildung 2.9: Halogenierungs-Reaktoren für a) $3\text{ s} \leq \tau \leq 9\text{ s}$ und b) $1,5\text{ s} \leq \tau \leq 3\text{ s}$ . .... | 31 |
| Abbildung 2.10: Relative Ausbeute der H <sub>2</sub> S-Bromierung in Experimenten zum stationären Zustand. ....                              | 31 |
| Abbildung 2.11: HBr-Ausbeuten der ersten Parameterstudie zur H <sub>2</sub> S-Bromierung. ....   | 32 |
| Abbildung 2.12: HBr-Ausbeuten der H <sub>2</sub> S-Bromierung bei geringen Verweilzeiten. ....   | 33 |
| Abbildung 2.13: Ansammlung von kontaminiertem Schwefel am Boden des beheizten Separators bei $u_{\text{Br}_2} = 10\text{ Mol-\%}$ . ....     | 34 |
| Abbildung 2.14: Ansammlungen im Separator bei $u_{\text{Cl}_2} = 0\text{ Mol-\%}$ und $u_{\text{Cl}_2} = 10\text{ Mol-\%}$ . ....            | 35 |
| Abbildung 2.15: Ergebnisse zu HCl-Ausbeute und dem Anteil des Chlorstroms im Schwefel (o) der H <sub>2</sub> S-Chlorierung. ....             | 37 |
| Abbildung 2.16: HCl-Ausbeuten der Versuche zum Cl <sub>2</sub> -Überschuss mit $T_R = 450\text{ °C}$ . ....                                  | 38 |
| Abbildung 2.17: HCl-Ausbeuten der Parameterstudie zur H <sub>2</sub> S-Chlorierung. ....   | 38 |
| Abbildung 2.18: HX-Ausbeuten beim Einlaufverhalten von H <sub>2</sub> S-Chlorierung und H <sub>2</sub> S-Bromierung. ....                    | 40 |
| Abbildung 2.19: Vergleich der HCl- und HBr-Ausbeuten. ....   | 40 |
| Abbildung 3.1: Thermochemische Möglichkeiten zur Umwandlung von Biomasse, angepasst aus [86]. ....   | 46 |
| Abbildung 3.2: DB-300 Reaktor der Firma Berghof für die Bromierung von Biomasse, übernommen aus [89]. ....                                   | 47 |
| Abbildung 3.3: Strukturformeln von a) bromierten Dibenzodioxinen und b) MSTFA. ....  | 49 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 3.4: Zur Bromierung eingesetzte Proben an Biomasse; a) Stroh, b) Heu, c) Holzspäne (unbehandelt), d) Holzspäne (getrocknet), e) Stärke, f) Kartoffel, g) Kaffeesatz, h) Biertreber. ....       | 53  |
| Abbildung 3.5: HBr-Ausbeuten und Br <sub>2</sub> -Umsätze der Bromierung von Papier und Stärke. ....   | 55  |
| Abbildung 3.6: HBr-Ausbeuten und Br <sub>2</sub> -Umsätze der Bromierung von Stroh und Heu. ....   | 56  |
| Abbildung 3.7: HBr-Ausbeuten und Br <sub>2</sub> -Umsätze der Bromierung von Holzspänen.....   | 57  |
| Abbildung 3.8: HBr-Ausbeuten und Br <sub>2</sub> -Umsätze der Bromierung von Haushaltsabfällen.....  | 58  |
| Abbildung 4.1: Experimentelle Zellspannungen von HCl- und HBr-Elektrolyse bei $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....  | 68  |
| Abbildung 4.2: a) Schematischer Aufbau einer MEA zur HBr-Elektrolyse, b) Struktur und Funktionsweise einer PEM aus Nafion <sup>®</sup> , angepasst aus [108].....  | 69  |
| Abbildung 4.3: Gleichgewichtsumsatz (schwarz) und vorgeschlagene Reaktionsführung (grau) der thermischen und katalytischen HBr-Oxidation.....  | 71  |
| Abbildung 4.4: Fließbild von Bromierung und Bromregeneration über Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> und FeBr <sub>2</sub> . ....  | 72  |
| Abbildung 4.5: a) Manueller Verpresser und b) Tablettiermaschine Korsch EK0-DMS mit Füllschuh.....   | 75  |
| Abbildung 4.6: Hergestellte FeBr <sub>2</sub> (links), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mittig) und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pellets (rechts).....   | 75  |
| Abbildung 4.7: Verfahrensfließbild für die Versuchsanlage zur HBr-Spaltung mit Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....  | 76  |
| Abbildung 4.8: Verfahrensfließbild für die Anlage zur Bromregeneration aus FeBr <sub>2</sub> .....   | 78  |
| Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des CEM-Systems von Bronkhorst <sup>®</sup> , übernommen aus [127].....  | 79  |
| Abbildung 4.10: Darstellung des HBr-Umsatzes in Abhängigkeit des maximalen Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Verbrauchs. ....  | 80  |
| Abbildung 4.11: Aus dem Reaktor entnommene Pellets mit verschiedenen Färbungen bei max. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Verbrauch von 100 %; Links: unterer Reaktorteil, rechts: oberer Reaktorteil..... | 81  |
| Abbildung 4.12: Unter dem Stereomikroskop (Modell Leica MZ 95) bei 6,3-facher Vergrößerung aufgenommene Querschnitte eines a) gelblichen und b) schwarzen Pellets. .                                     | 82  |
| Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen der Oberfläche eines a) gelblichen und b) schwarzen Pellets sowie vom Querschnitt eines c) gelblichen und d) schwarzen Pellets. ....                                       | 83  |
| Abbildung 4.14: EDX-Analysen der Oberfläche eines a) gelblichen und b) schwarzen Pellets sowie vom Querschnitt eines c) gelblichen Pellets und d) schwarzen Pellets.....                                 | 84  |
| Abbildung 4.15: Erhaltene HBr-Ausbeuten der FeBr <sub>2</sub> -Hydrolyse in Abhängigkeit der Verweilzeit.....  | 85  |
| Abbildung 4.16: Lichtbildaufnahmen der zwei Reaktorchargen a) und b) nach den Experimenten mit insgesamt hohem FeBr <sub>2</sub> -Umsatz. ....   | 86  |
| Abbildung 4.17: EDX-Spektren der Oberfläche eines a) schwarzen und b) gelben Pellets nach der FeBr <sub>2</sub> -Hydrolyse. ....   | 87  |
| Abbildung 5.1: Blockfließbilder der simulierten BrOx- und BrEl-Zyklen zur partiellen H <sub>2</sub> S-Oxidation. ....  | 92  |
| Abbildung 5.2: Prozessfließbilder der simulierten BrOx- und BrEl-Zyklen zur Neutralisation von H <sub>2</sub> S. ....  | 96  |
| Abbildung 5.3: Blockfließbild der simulierten Anlage zur H <sub>2</sub> -Gewinnung aus Biomasse. ....  | 104 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 5.4: Schematische Darstellung einer MEA für die Elektrolyse von in Wasser gelöstem HBr, angepasst aus [108].   | 107 |
| Abbildung 5.5: Prozessfließbild der Umsetzung von Biomasse durch den BrEl-Zyklus.  | 108 |
| Abbildung 5.6: Ökonologischer Vergleich des untersuchten Verfahrens (schraffiert) mit verschiedenen Wasserstoff-Herstellungprozessen nach [33].  | 111 |
| Abbildung 7.1: Reaktor nach Versuchsende mit einem max. $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Verbrauch von 79,5 %, a) oben, b) Mitte und c) unten.   | 142 |
| Abbildung 7.2: REM-Aufnahmen von frisch gepressten a) $\text{FeBr}_2$ b) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ c) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pellets, Maßstab: 10 $\mu\text{m}$ .  | 143 |
| Abbildung 7.3: $\text{FeBr}_2$ Pellets nach Reaktion zu $\text{Fe}_3\text{O}_4$ a) mit $\text{FeBr}_2$ -Rest, b) fast komplett $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Maßstab: 70 $\mu\text{m}$ bzw. 10 $\mu\text{m}$ . | 143 |
| Abbildung 8.1: Simulationsfließbild vom Bromierungs-Oxidations-Prozess zur $\text{H}_2\text{S}$ -Entfernung.   | 147 |
| Abbildung 8.2: Simulationsfließbild vom Bromierungs-Elektrolyse-Prozess zur $\text{H}_2\text{S}$ -Entfernung.  | 148 |
| Abbildung 8.3: Prozessfließbild des semi-kontinuierlichen Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus.  | 150 |
| Abbildung 8.4: Gesamtließbild des Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus von Biomasse.   | 151 |
| Abbildung 8.5: Auflistung aller Massenströme des Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus.   | 152 |
| Abbildung 8.6: Auflistung aller Massenströme des Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus (Fortsetzung).   | 153 |



# Verzeichnis der Nomenklatur

---

## Variablen und Parameter

|           |                                     |                               |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|
| $a$       | -                                   | Aktivität                     |
| $C$       | €, \$                               | Kosten                        |
| $c$       | mol m <sup>-3</sup>                 | Molare Konzentration          |
| $\Delta$  | -                                   | Differenz                     |
| $d$       | m                                   | Durchmesser                   |
| $E$       | J                                   | Energie                       |
| $E_0$     | V                                   | Standardelektrodenpotential   |
| $E_A$     | J mol <sup>-1</sup>                 | Aktivierungsenergie           |
| $\Sigma$  | -                                   | Summe                         |
| $F$       | C mol <sup>-1</sup>                 | Faraday-Konstante             |
| $G$       | J mol <sup>-1</sup>                 | Gibbs-Energie                 |
| $H$       | J mol <sup>-1</sup>                 | Reaktionsenthalpie            |
| $h$       | m                                   | Höhe, Distanz                 |
| $i$       | -                                   | Iteration                     |
| $I$       | C s <sup>-1</sup>                   | Stromstärke                   |
| $l$       | m                                   | Länge                         |
| $L$       | kg m <sup>-3</sup>                  | Löslichkeit (massenbezogen)   |
| $m$       | kg                                  | Masse                         |
| $\dot{m}$ | kg s <sup>-1</sup>                  | Massenstrom                   |
| $M$       | kg mol <sup>-1</sup>                | Molare Masse                  |
| $n$       | mol                                 | Stoffmenge                    |
| $n$       | -                                   | Anzahl                        |
| $\dot{n}$ | mol s <sup>-1</sup>                 | Stoffmengenstrom              |
| $\nu$     | -                                   | Stöchiometrischer Koeffizient |
| $P$       | J s <sup>-1</sup>                   | Leistung                      |
| $p$       | Pa                                  | Druck                         |
| $\rho$    | kg m <sup>-3</sup>                  | Dichte                        |
| $R$       | J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> | Universelle Gaskonstante      |
| $S$       | J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> | Entropie                      |
| $\vec{J}$ | C s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>   | Elektrische Stromdichte       |
| $t$       | s                                   | Zeit                          |
|           | h                                   |                               |
|           | a                                   |                               |
| $\tau$    | s                                   | Verweilzeit                   |
| $T$       | K                                   | Temperatur                    |
|           | °C                                  |                               |
| $u$       | -                                   | Verhältnis, Überschuss        |
| $U$       | V                                   | Spannung                      |
| $V$       | m <sup>3</sup>                      | Volumen                       |

|           |                            |                                |
|-----------|----------------------------|--------------------------------|
| $\dot{V}$ | $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ | Volumenstrom                   |
| $W$       | $\text{J s}^{-1}$          | Leistung                       |
| $x$       | -                          | Anteil                         |
| $X$       | -                          | Umsatz                         |
| $Y$       | -                          | Ausbeute                       |
| $y$       | -                          | Molanteil                      |
| $z$       | -                          | Anzahl übertragener Elektronen |

## Indizes

|      |                                     |
|------|-------------------------------------|
| 0    | Standardbedingungen, Anfangszustand |
| a    | Atmosphärisch                       |
| aq.  | Aquatisch, wässrig                  |
| e    | Errichtung                          |
| f    | Formation, Bildung                  |
| fl.  | Flüssig                             |
| gas  | Gasförmig                           |
| Ges  | Gesamt                              |
| Gew  | Gewicht                             |
| Hal  | Halogen                             |
| i    | Iteration, Stoffindex, Aufzählung   |
| Max  | Maximal                             |
| Min  | Minimal                             |
| P    | Produkt                             |
| R, r | Reaktion, Reaktor                   |
| S    | Lösung, gelöst                      |
| Sied | Siede-                              |
| T    | Temperatur                          |

## Abkürzungen

|         |   |
|---------|---|
| BrEI    | Bromierungs-Elektrolyse                             |
| BrOx    | Bromierungs-Oxidation                               |
| CCS     | Carbon Capture and Storage                          |
| CEM     | Controlled Evaporator Mixer                         |
| CHP     | Combined Heat and Power                             |
| DCM     | Dichlormethan                                       |
| EDX     | Energy dispersive X-ray spectroscopy                |
| et al.  | et alia (und andere)                                |
| EEG     | Erneuerbare-Energien-Gesetz                         |
| FEP     | Fluorethylenpropylen                                |
| GC      | Gaschromatographie                                  |
| Ges.    | Gesamt  |
| INFU    | Institut für Umweltforschung                        |
| IPCC    | Intergovernmental Panel on Climate Change           |
| LabVIEW | Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench |

|         |   |
|---------|---|
| LNG     | Liquefied natural gas   |
| MAK     | Maximale Arbeitsplatzkonzentration                                    |
| MASCOT  | Model Apparatus for studying cyclic operation in Tokyo                |
| MDEA    | Methyldiethanolamin   |
| MEA     | Membran-Elektroden-Einheit  |
| MFC     | Mass flow controller  |
| MS      | Massenspektrometrie   |
| MSTFA   | <i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)trifluoracetamid          |
| MSR     | Methane Steam Reforming   |
| NET     | Negative Emissionstechnologien  |
| NIST    | National Institute for Standards and Technology                       |
| NRTL    | Non-Random-Two-Liquid Modell  |
| PEM     | Proton Exchange Membrane  |
| PI      | Pressure indicator  |
| PID     | Proportional integral derivative                                      |
| PFR     | Plug-Flow-Reactor   |
| PR-BM   | Peng-Robinson Modell mit Boston-Mathias-Alphafunktion                 |
| PSRK    | Predictive Soave-Redlich-Kwong Modell                                 |
| PTFE    | Polytetrafluorethylen   |
| PVC     | Polyvinylchlorid  |
| R&I     | Rohrleitungen & Instrumente   |
| REFPROP | Reference fluid properties  |
| REM     | Rasterelektronenmikroskop   |
| TM      | Trocknungsmittel  |
| UNEP    | United Nations Environment Programme                                  |
| UNFCCC  | United Nations Framework Convention on Climate Change                 |
| UNIFAC  | Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients-Modell |
| UT-3    | University of Tokyo 3   |

## Chemische Formeln

|   |                              |
|---|------------------------------|
| Ar  | Argon                        |
| At  | Astat                        |
| Br, Br <sub>2</sub>                           | Brom                         |
| C   | Kohlenstoff                  |
| CaO   | Calciumoxid                  |
| CaBr <sub>2</sub>                             | Calciumbromid                |
| C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> | Cellulose                    |
| CH <sub>4</sub>                               | Methan                       |
| Cl, Cl <sub>2</sub>                           | Chlor                        |
| CO  | Kohlenstoffmonoxid           |
| CO <sub>2</sub>                               | Kohlenstoffdioxid            |
| CuO   | Kupferoxid                   |
| F, F <sub>2</sub>                             | Fluor                        |
| FeBr <sub>2</sub>                             | Eisenbromid                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | Eisen(III)-oxid, Hämatit     |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                | Eisen(II,III)-oxid, Magnetit |

|   |                        |
|---|------------------------|
| FeO   | Eisen(II)-oxid, Wüstit |
| H, H <sub>2</sub>                             | Wasserstoff            |
| HF  | Fluorwasserstoff       |
| HCl   | Chlorwasserstoff       |
| HBr   | Bromwasserstoff        |
| HI  | Iodwasserstoff         |
| H <sub>2</sub> O                              | Wasser                 |
| H <sub>2</sub> S                              | Schwefelwasserstoff    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | Schwefelsäure          |
| HX  | Halogenwasserstoff     |
| I, I <sub>2</sub>                             | Iod                    |
| Ir  | Iridium                |
| KI  | Kaliumiodid            |
| KOH   | Kaliumhydroxid         |
| M   | Metall                 |
| N, N <sub>2</sub>                             | Stickstoff             |
| NiO <sub>2</sub>                              | Nickeloxid             |
| NaOH  | Natriumhydroxid        |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Natriumthiosulfat      |
| O, O <sub>2</sub>                             | Sauerstoff             |
| Pt  | Platin                 |
| R   | Restgruppe             |
| RuO <sub>2</sub>                              | Rutheniumdioxid        |
| S, S <sub>x</sub>                             | Schwefel               |
| S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                | Schwefeldichlorid      |
| S <sub>x</sub> Cl <sub>2</sub>                | Dischwefeldichlorid    |
| SO <sub>2</sub>                               | Chlorsulfan            |
| SiO <sub>2</sub>                              | Schwefeldioxid         |
| TiO <sub>2</sub>                              | Siliziumdioxid         |
| X, X <sub>2</sub>                             | Titandioxid            |
| ZrO <sub>2</sub>                              | Halogen                |
|   | Zirkoniumoxid          |



# Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte

---

Teile dieser Arbeit sind bereits vom Autor veröffentlicht und präsentiert worden oder basieren auf Messdaten, die im Rahmen betreuter studentischer Arbeiten am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund) entstanden sind. Insbesondere die Datenerhebung sind Reproduktion oder beruhen auf den explizit genannten Beiträgen anderer Autoren:

|           |       |  |               |
|-----------|-------|--|---------------|
| Kapitel 2 | 2.2   | in Teilen modifiziert aus<br>Datenerhebung in Teilen aus | [A, B]<br>[a] |
|           | 2.3   | in Teilen modifiziert aus<br>Datenerhebung in Teilen aus | [A, B]<br>[a] |
|           | 2.4   | in Teilen modifiziert aus<br>Datenerhebung in Teilen aus | [B]<br>[a]    |
| Kapitel 3 | 3.2   | Datenerhebung in Teilen aus                              | [b]           |
|           | 3.3.1 | Datenerhebung in Teilen aus                              | [b]           |
|           | 3.3.2 | Datenerhebung in Teilen von Tabea von Söhnen             |               |
| Kapitel 4 | 4.2   | Datenerhebung in Teilen aus                              | [c, d]        |
|           | 4.3.1 | Datenerhebung in Teilen aus                              | [c]           |
|           | 4.3.2 | Datenerhebung in Teilen aus                              | [d]           |
| Kapitel 5 | 5.1.2 | Datenerhebung in Teilen aus                              | [e]           |
|           | 5.1.3 | Datenerhebung in Teilen aus                              | [e]           |
|           | 5.2.2 | Datenerhebung in Teilen aus                              | [d]           |
|           | 5.2.3 | Datenerhebung in Teilen aus                              | [d]           |

## Publikationen

- [A] M. Wieseahn, L. Buzilowski, T. Kembügler, M. Moghaddam, D. W. Agar, Selective Partial Oxidation of Hydrogen Sulfide by the BrOx Cycle, *Chem. Ing. Tech.* **2019**, 91, 5, 663-667. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201800200>
- [B] M. Wieseahn, E. Morales Zimmermann, D. W. Agar, Experimental Splitting of Hydrogen Sulfide by Halogens for Application in Reaction Cycles, *Chem. Ing. Tech.* **2022**, 94, 8, 1088-1095. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202100174>

## Datenerhebung im Rahmen studentischer Arbeiten

- [a] E. Morales Zimmermann, Experimentelle Untersuchung der Gasphasenbromierung und -chlorierung von Schwefelwasserstoff, Masterarbeit, TU Dortmund **2020**.
- [b] N. F. Tebart, Experimentelle Umsetzung verschiedener Biomasse-Einsatzstoffe durch Bromierung, Bachelorarbeit, TU Dortmund **2020**.
- [c] T. Six, Experimentelle und simulative Untersuchung einer Metalloxidbasierten Regeneration von Brom aus Bromwasserstoff für die Anwendung im BrOx-Zyklus, Masterarbeit, TU Dortmund **2019**.
- [d] W. Katschan, Detaillierte Prozessentwicklung eines Verfahrens zur Umwandlung von Biomasse in Wasserstoff mittels des Bromierungs-Oxidations-Zyklus, Masterarbeit, TU Dortmund **2019**.
- [e] C. Warning, Detaillierte Prozessentwicklung der partiellen Schwefelwasserstoff-oxidation durch BrOx- bzw. BrEl-Zyklus, Masterarbeit, TU Dortmund **2018**.

# 1 Einleitung

---

---

## **Überblick**

In der Einleitung wird der Grund für die durchgeführten Forschungen dargelegt sowie das zugrundeliegende Prinzip der untersuchten Reaktionszyklen erläutert. Anschließend wird die weitere Aufteilung dieser Arbeit beschrieben.

### **Abschnitt 1.1: Motivation**

Durch die weltweit wachsende Bevölkerung sowie dem ansteigenden Lebensstandard wird von Jahr zu Jahr mehr Energie verbraucht, was zur Emission von großen Mengen Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) in die Atmosphäre und damit zur globalen Erwärmung führt. Um das Ausmaß dieses Temperaturanstiegs zu begrenzen, ist eine Abkehr von fossilen und hin zu klimaneutralen Energieträgern nötig, weshalb Alternativen zu Erdöl, Erdgas und Kohle vorgestellt und diskutiert werden.

### **Abschnitt 1.2: Halogenierungszyklen**

Das Thema dieser Arbeit, ein zweistufiger Halogenierungszyklus, mit welchem Wasserstoff (H<sub>2</sub>) als Energieträger produziert werden kann, wird allgemein vorgestellt. Dabei wird auch auf die einzelnen Teilschritte des Zyklus eingegangen. Weiterhin wird diskutiert, welches Halogen für den Zyklus am besten geeignet ist und welche Einsatzstoffe genau in Frage kommen.

### **Abschnitt 1.3: Ziel und Umfang dieser Arbeit**

Basierend auf den ausgewählten Halogenen und den wasserstofftragenden Einsatzstoffen werden die Forschungsziele dieser Arbeit vorgestellt.

---

## 1.1 Motivation

In den vergangenen dreißig Jahren stieg die Weltbevölkerung von 5,32 Milliarden auf 7,79 Milliarden Menschen an und, obgleich das Wachstum der Bevölkerung sich inzwischen verlangsamt hat, ergeben aktuelle Projektionen einen Höchstwert von ca. 10 – 12 Mrd. Menschen in etwa 80 Jahren [1]. Zeitgleich verbesserte sich der durchschnittliche Lebensstandard der Weltbevölkerung deutlich, was sich am Bruttoinlandsprodukt (BIP) ablesen lässt. Dieses stieg weltweit von 22,8 Billionen \$ im Jahr 1990 auf 84,7 Billionen \$ im Jahr 2020 um fast 400 % an [2].

Beide Faktoren zusammengenommen, eine höhere Zahl an Menschen gepaart mit steigendem Wohlstand, bedeuten, dass die Weltbevölkerung heute einen höheren Gesamtenergiebedarf als je zuvor hat – mit weiter steigender Tendenz. Da immer mehr Menschen, vor allem in den Entwicklungsländern, ein energieintensiver Lebensstil ermöglicht wird, ist der weltweite Energiebedarf zwischen 1990 und 2019 von 344 auf 587 Exajoule (EJ) gewachsen, was einem Anstieg von über 70 % entspricht [3]. Der deutlichste Anstieg des Energieverbrauchs erfolgte zwischen 2000 und 2010 und betrug 28 %. Die drei wichtigsten Energieträger zur Deckung dieses weltweiten Bedarfs sind die fossilen Rohstoffe Erdöl, Erdgas und Kohle mit einem gemeinsamen Primärenergieverbrauch von 299 EJ im Jahr 1990 und 490 EJ im Jahr 2019 [5]. Die übrigen Anteile entfallen auf Nuklearenergie, Hydroelektrizität und die erneuerbaren Energien. In Abbildung 1.1 ist der weltweite Energieverbrauch aufgeteilt auf die verschiedenen Energieträger dargestellt.

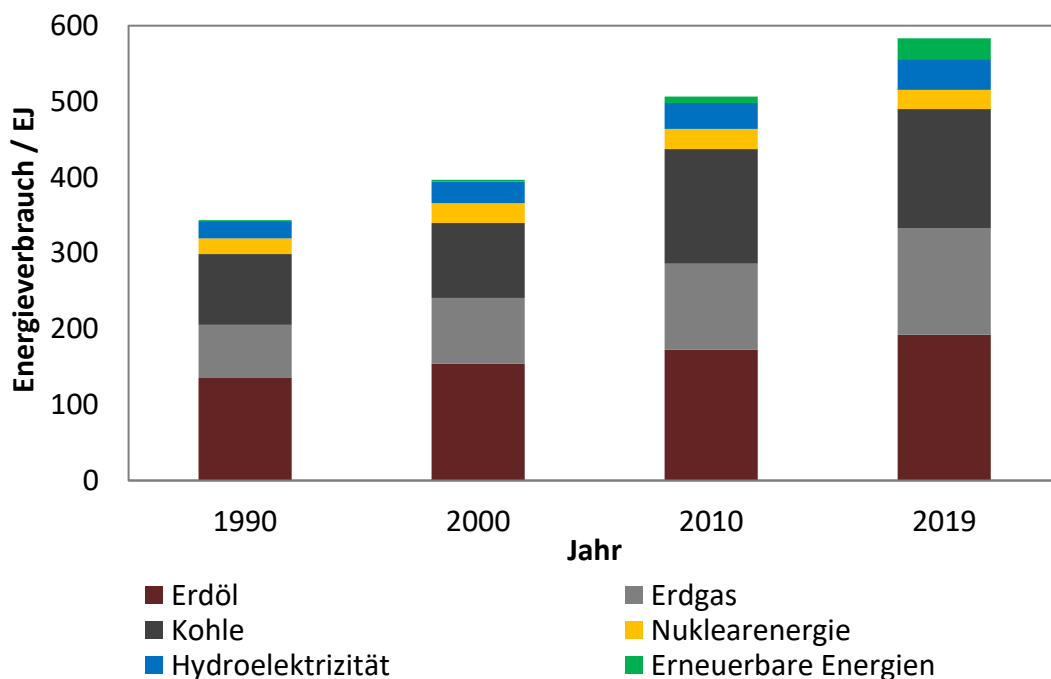


Abbildung 1.1: Weltweiter Energieverbrauch aufgeteilt auf die Primärenergieträger [4].

Die absoluten Verbrauchsmengen sind in den betrachteten 30 Jahren für alle fossilen Rohstoffe gestiegen. Um Trends abzulesen, ist aber die prozentuale Verteilung des Energieverbrauchs interessanter. Der Anteil von Erdöl ist von 39 % (1990) auf 33 % (2019) gesunken, während der Erdgasanteil von 20 % (1990) auf 24 % (2019) anstieg. Der Anteil von Kohle ist mit 27 % etwa gleichgeblieben, wobei insbesondere in Asien ein erhöhter Kohleverbrauch festgestellt werden kann, während er auf den übrigen Kontinenten beständig abnimmt [3, 5]. Darüber hinaus hatten die erneuerbaren Energien, welche 1990 für den Gesamtverbrauch irrelevant waren, 2019 einen Anteil von 4,7 %. Diese Sachverhalte sind in Abbildung 1.2 gezeigt.

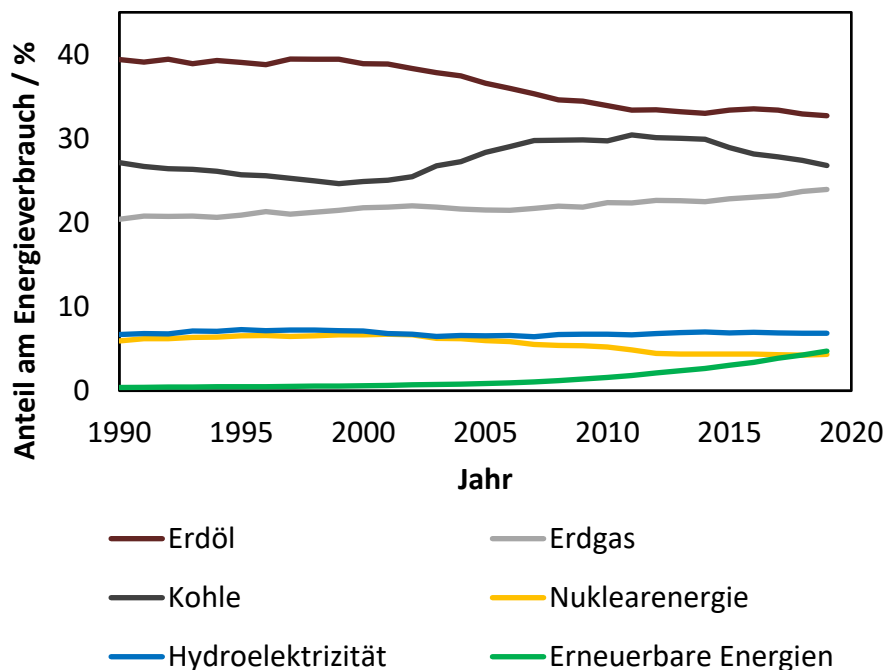


Abbildung 1.2: Anteil der einzelnen Energieträger am weltweiten Gesamtverbrauch [4].

### 1.1.1 Die CO<sub>2</sub>-Problematik

Anhand beider Abbildungen ist zu erkennen, dass die fossilen Rohstoffe, deren Verbrennung immer mit einer Bildung von Kohlenstoffdioxid einhergeht, die mit Abstand wichtigste Energiequelle für die Menschheit sind und es wohl für die kommenden Jahrzehnte auch bleiben werden. Die angesprochene Nutzung von Erdgas steigt mitunter auch aus dem Grund, dass dieses noch der klimafreundlichste fossile Energieträger ist; die Menge an ausgestoßenem CO<sub>2</sub> pro Energie für Methan in Deutschland liegt bei 55,7 - 55,9 t TJ<sup>-1</sup> je nach Importquelle. Für Erdöl liegt der Emissionswert durchschnittlich bei 73,3 t TJ<sup>-1</sup> und damit um 31 % höher. Für Kohle ist die CO<sub>2</sub>-Bilanz mit 95,9 t TJ<sup>-1</sup>, was 172 % der Methanemissionen entspricht, am höchsten [6]. Wie in Abbildung 1.3 gezeigt wird, ist die atmosphärische CO<sub>2</sub>-Konzentration in den letzten 60 Jahren kontinuierlich um etwa 100 ppm gestiegen. Im August 2021 lag der CO<sub>2</sub>-Gehalt bei 414,5 ppm [10].

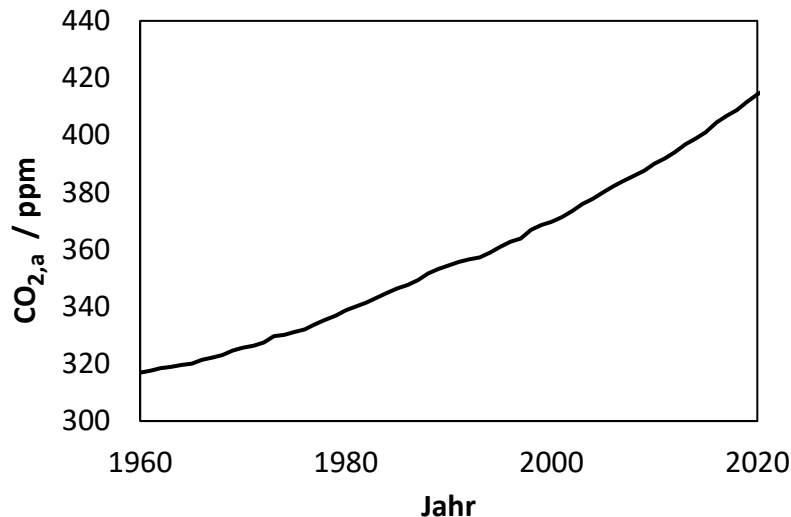


Abbildung 1.3: Jahresmittelwert des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Gehalts am Observatorium Mauna Loa, Hawaii [10].

Die Emission des treibhauswirksamen Gases CO<sub>2</sub> durch den Menschen ist ein Hauptfaktor für das Problem der globalen Erwärmung [7, 8, 9], welche, sollte sie ungebremst mit der momentanen Geschwindigkeit fortschreiten, drastische Konsequenzen für alles Leben auf der Erde haben wird. Dazu gehören unter anderem häufiger auftretende Extremwetterphänomene, der steigende Meeresspiegel, das Schmelzen von Gletschern, Artenschwund, und Bodendegradation [11].

Um diese seit längerem bekannten Folgen zu verhindern oder abzumildern, wurde 1972 das Umweltprogramm der Vereinten Nationen (United Nations Environment Programme, UNEP) mit dem Ziel ins Leben gerufen, globale Daten zum Klima zu sammeln und die Vereinten Nationen zur Zusammenarbeit auf diesem Gebiet zu bewegen und handlungsfähig zu machen [12]. Dieses Vorhaben wurde fortgesetzt, indem 1988 das oft als Weltklimarat bezeichnete „Intergovernmental Panel on Climate Change“ (IPCC) gegründet wurde, um für politische Entscheidungsträger den Stand der wissenschaftlichen Forschung zum Klimawandel zusammenzufassen und bestmögliche wissenschaftliche Daten für deren Entscheidungen zur Verfügung zu stellen [13].

Unter Mitwirkung dieser Institutionen wurde 1992 in New York City das Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC) getroffen [14], dessen 197 Vertragspartner sich jährlich zu UN-Klimakonferenzen zusammenfinden. Die bisherigen Konferenzen mit der größten medialen Reichweite fanden 1997 in Kyoto [15], 2009 in Kopenhagen [16] und 2015 in Paris [17] statt. Das Abkommen von Paris ist mittlerweile von 195 Staaten ratifiziert worden und sieht vor, die menschengemachte globale Erwärmung auf unter 2 °C gegenüber vorindustriellem Niveau zu begrenzen.

### 1.1.2 Wege zur klimaneutralen Energie

Um dieses Ziel zu erreichen, sind neue Technologien notwendig, welche es ermöglichen, auch ohne die Nutzung von fossilen Rohstoffen Energie zu gewinnen, oder aber bei fossiler Nutzung die Emission von CO<sub>2</sub> zu vermeiden. Zusätzlich sollte der Ausstoß weiterer Treibhausgase neben CO<sub>2</sub>, allen voran Methan (CH<sub>4</sub>), vermieden oder verringert werden. Die wichtigsten Technologien seien hier kurz vorgestellt.

Erstens besteht die Möglichkeit, die vorhandenen fossilen Rohstoffe in den bestehenden Verfahren weiter zu gewinnen und zu verarbeiten, dabei aber die CO<sub>2</sub>-Emission in die Atmosphäre durch CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung (Carbon dioxide Capture and Storage, CCS) zu verhindern [18, 19, 20]. Dieses Verfahren sieht vor, unterirdische Lagerstätten wie erschöpfte Erdöl- und Erdgasreservoirs zur dauerhaften CO<sub>2</sub>-Einlagerung zu nutzen und ist relativ schnell implementierbar, da keine Technologiewechsel notwendig sind. Allerdings werden durch dieses Verfahren nur ein Teil CO<sub>2</sub>-Emissionen verhindert und der Wirkungsgrad der Anlage sinkt, da neue Prozessschritte wie das Verdichten und Abscheiden von CO<sub>2</sub> hinzukommen [21].

Biomasse ist ein nachwachsender Rohstoff, der sehr vielseitig ist und durch bekannte Verfahren in Wärme, Strom oder Kraftstoffe umgewandelt werden kann [77]. Da Biomasse durch Photosynthese in der Lage ist, atmosphärisches CO<sub>2</sub> zu binden und zum eigenen Wachstum zu verwenden, ist deren Nutzung einerseits klimaschonend, andererseits sind dadurch Negative Emissionstechnologien (NET) zugänglich, wenn der pflanzliche Kohlenstoff abgeschieden werden kann und nicht zurück in die Atmosphäre gelangt [22]. Aktuelle Studien gelangen zu der Annahme, dass die Nutzung von NETs notwendig ist, um die im Abkommen von Paris genannten Ziele zur Begrenzung der Erderwärmung noch zu erreichen [11]. Allerdings besteht beim Anbau von Biomasse zum Energiegewinn immer eine Konkurrenz zu anderen Wirtschaftszweigen, da die Anbauflächen auch für Nahrungsmittel genutzt werden könnten. Daher wird empfohlen, aufgegebene Acker- oder Weidelandflächen für Bioenergie zu verwenden aber gleichzeitig abgeschätzt, dass diese nicht ausreichen, um mehr als ein paar Prozent des derzeitigen Verbrauchs an fossilen Brennstoffen zu ersetzen [23]. In Deutschland wird der Ausbau von auf Biomasse basierenden Energieformen seit 2000 durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) gefördert [24].

Ein sehr bedeutsames und vielseitiges Gebiet ist die klimaschonende Gewinnung von elektrischer Energie, wobei hier mehrere bedeutsame Techniken relevant sind. Die erneuerbaren Energiequellen die nach momentanem Stand der Technik zur Stromerzeugung genutzt werden können, sind die Sonnenstrahlung – mit 3,9 Mio. EJ pro Jahr mit Abstand die größte Energiequelle – sowie Windenergie, Wasserkraft, Gezeitenkraft und Erdwärme [25]. Momentane Schätzungen gehen davon aus, dass bis 2030 weltweit knapp 40 % des Strombedarfs durch erneuerbare Energien abgedeckt werden könnten, wobei die Nutzung der Sonnenenergie durch Photovoltaik am schnellsten ausgebaut werden kann. Um dies zu erreichen, müsste der Photovoltaiksektor jährlich um 13 % wachsen [5, 11].



Obgleich Strom mit den genannten Technologien klimaschonend produziert werden kann, ist dessen Speicherung seit jeher ein Problem, das gelöst werden muss, damit umgenutzter Strom nicht umständlich abgeführt werden muss. Pumpspeicherkraftwerke sind die wichtigste Methode zur Aufnahme von Energieüberschüssen durch Pumpen eines Wasserbeckens in ein höher gelegenes Reservoir. Bei hoher Last wird das gespeicherte Wasser ( $H_2O$ ) abgelassen und durch eine Turbine geleitet [26]. Wo kein Stausee vorhanden ist und auch weil der Herstellungspreis für Batterien kontinuierlich sinkt, gewinnen Batteriespeicherkraftwerke immer mehr an Bedeutung, um kleine Schwankungen im Stromnetz schnell und mit hohem Wirkungsgrad auszugleichen [27]. Drei der weltweit größten Batteriespeicher gingen im Jahr 2020 ans Netz; der momentan größte Speicher befindet sich in Kalifornien und besitzt eine Kapazität von 1200 MWh bei einer Spitzenleistung von 300 MW [28]. Im Gegensatz zu Pumpspeicherkraftwerken ist die gesamte Kapazität bei Batteriespeichern sehr klein und daher ausschließlich zur Netzstabilisierung und zur Anpassung von Stromerzeugung und -Verbrauch zu verwenden.

Weil der Anteil an Strom aus erneuerbaren Energiequellen jährlich weiter steigt (Vgl. Abbildung 1.2) und deren Leistungen oft schwanken, z.B. je nach Sonneneinstrahlung oder Windstärke, wird eine Methode zur Energiespeicherung immer wichtiger, eine Rolle, die Wasserstoff zukünftig übernehmen könnte [29, 30, 31].  $H_2$  ist ein effizienter Sekundärenergieträger, mit hoher Energiedichte und kann langfristig gut in Drucktanks gelagert werden. Obwohl die energetische Nutzung Wasserstoff keine klimaschädlichen Emissionen verursacht und die Herstellung ebenfalls klimaneutral ablaufen kann, gibt es momentan viele verschiedene Verfahren zur  $H_2$ -Produktion, wovon das am häufigsten genutzte die Dampfreformierung von Methan (Methane Steam Reforming, MSR) ist. Mit dieser Methode, dargestellt in Gl. 1.1 und 1.2, werden 62 % des weltweit produzierten  $H_2$  hergestellt, und es fallen, den gesamten Prozess miteinbezogen, pro Tonne Wasserstoff etwa 11 Tonnen  $CO_2$  an [32, 33, 187].



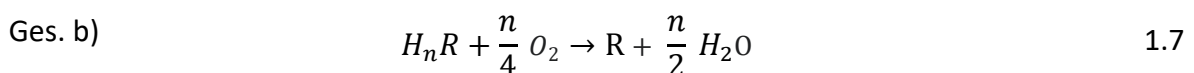
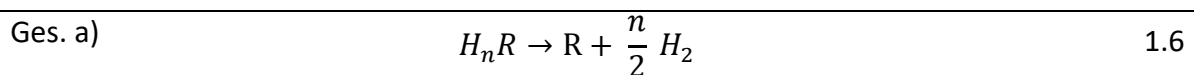
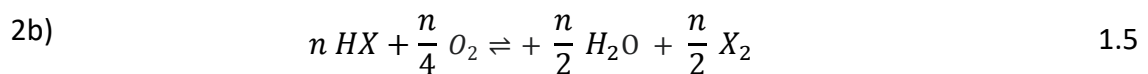
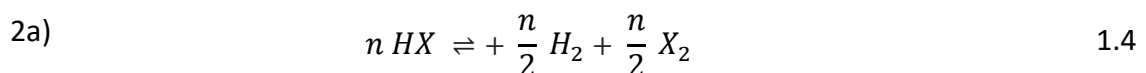
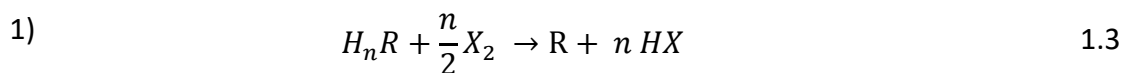
Neben MSR gibt es mehrere Herstellungsmethoden mit geringerem  $CO_2$ -Fußabdruck, welche aber entweder nicht wirtschaftlich ( $H_2O$ -Elektrolyse), momentan noch im Stadium der Forschung (Methanpyrolyse), oder noch nicht großtechnisch anwendbar (Vergasung von Biomasse) sind. Zur  $H_2O$ -Elektrolyse sei noch gesagt, dass ein erheblicher  $CO_2$ -Fußabdruck durch den benötigten Strom entstehen kann. Bei Nutzung des heutigen deutschen Strommixes wäre die Wasserelektrolyse  $CO_2$ -intensiver als das MSR-Verfahren [33].

Nichtsdestotrotz ist ein steigender Anteil von erneuerbaren Energien wichtig und unvermeidlich, was eine passende Speicherungsmöglichkeit der Energie notwendig macht. Wasserstoff bringt diesbezüglich viele Vorteile mit sich.

## 1.2 Halogenierungszyklen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit auf Halogenen (griechisch: Salzbildner) basierenden Reaktionszyklen, welche unter anderem  $H_2$  produzieren und im Folgenden vorgestellt werden. Die Halogene (X) Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br), Iod (I) und Astat (At) sind Elemente der 7. Hauptgruppe des Periodensystems, kommen in der Natur als zweiatomige Moleküle vor und weisen eine hohe Tendenz auf, Wasserstoff-Halogen-Bindungen auszubilden, um die energetisch günstige Edelgaskonfiguration zu erreichen [34]. Astat ist ein sehr seltenes Element, das nur beim Zerfall von Uran entsteht und selbst radioaktiv ist, weswegen es in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt wird.

Halogene sind mehr oder weniger gut in der Lage, Wasserstoffatome unter Bildung von Halogenwasserstoff aus anderen Molekülen zu lösen, wobei sie als Oxidationsmittel fungieren. Anschließend kann der entstandene Halogenwasserstoff gespalten werden, um das Halogen zurückzugewinnen, welches so nicht verbraucht wird und wieder, wie in Gl. 1.3 bis 1.7 dargestellt, in der ersten Reaktion eingesetzt werden kann. Das Halogen wird allgemein als  $X_2$  und der vorerst nicht näher definierte Rest des wasserstofftragenden Moleküls als R dargestellt.



In Reaktion 1) in Gl. 1.3 ist es entscheidend, dass das Edukt des Zyklus, aus welchem ggf.  $H_2$  gewonnen wird, möglichst vollständig zu Halogenwasserstoff reagiert und dass Nebenprodukte vermieden werden. Je höher die H-X-Bindungsenergie des gebildeten Produktes ist, desto größer ist die freie Enthalpie und damit die thermodynamische Triebkraft der Reaktion und desto günstiger ist auch die Lage des chemischen Gleichgewichts. Der gebildete Halogenwasserstoff wird dann nach Gl. 1.4 in seine Elemente aufgespalten, wobei der Energieträger  $H_2$  gewonnen wird, was in der Regel durch Elektrolyse realisiert wird. Alternativ kann der Halogenwasserstoff auch über Gl. 1.5 durch  $O_2$ -Zufuhr in einer Redoxreaktion umgesetzt werden, wodurch als Koppelprodukt Wasser entsteht. In diesem Fall ist eine geringe H-X Bindungsstärke vorteilhaft, da in diesem Fall die Aufspaltung weniger Energie erfordert.

Der Reaktionsweg b) ist in dieser Arbeit nur von untergeordneter Wichtigkeit, soll hier aber erwähnt werden, da er eine Option darstellt, wenn die Reaktionsführung über a) erschwert sein sollte oder die Wasserstoffgewinnung nicht von Bedeutung ist. Durch die Regeneration des Halogens taucht dieses in den Nettoreaktionsgleichungen nicht auf und es wird lediglich

das Edukt unter Einsatz von thermischer und elektrischer Energie bzw. Sauerstoff ( $O_2$ ) aufgespalten.

Aufgrund der zu erfüllenden Bedingungen für den Reaktionszyklus sind die vier betrachteten Halogene unterschiedlich gut geeignet. Das eingesetzte Halogen muss in der Lage sein, das Edukt vollständig umzusetzen, allerdings sollte auch die Spaltung des Halogenwasserstoffs möglichst einfach sein. Eine zu schwache Reaktivität oder zu energieaufwändige HX-Spaltung wären dagegen fatal für den Prozess. Bei der Auswahl des passenden Halogens gilt daher das Goldilocks-Prinzip, wonach weder ein zu starkes noch ein zu schwaches Oxidationsmittel gewählt werden sollte. Stattdessen muss ein Kompromiss bezüglich Reaktivität und Halogen-Rückgewinnung getroffen werden. In Tabelle 1.1 werden die Halogene unter diesen Gesichtspunkten miteinander verglichen.

Tabelle 1.1: Vergleich von Fluor, Chlor, Brom und Iod bezüglich ihrer Einsatzmöglichkeit für den Halogenierungszyklus.

|   | Fluor         | Chlor     | Brom    | Iod      |
|---|---------------|-----------|---------|----------|
| Aggregatzustand                                   | gasförmig     | gasförmig | flüssig | fest     |
| Bindungsenergie<br>HX / $\text{kJ mol}^{-1}$ [35] | 567           | 431       | 366     | 298      |
| Eignung Reaktion 1)                               | Sehr gut      | Gut       | Gut     | Schlecht |
| Eignung Reaktion 2)                               | Sehr schlecht | Mäßig     | Gut     | Gut      |
| Eignung für Zyklus                                | Sehr schlecht | Mäßig     | Gut     | Schlecht |

Die betrachteten Parameter zeigen ein Gefälle der Reaktivität mit steigender Ordnungszahl, wohingegen die H-X Spaltung erleichtert wird. Fluor hat demnach die beste Reaktivität aller Halogene, doch Fluorwasserstoff (HF) ist technisch nur sehr schwer zu spalten, was die Rückgewinnung von Fluor sehr erschweren würde. Bei Iod ist es genau umgekehrt; während die H-I Bindung sehr energiearm und leicht zu spalten ist, zeigt Iod von allen Halogenen die geringste Reaktivität, was die Umsätze der Halogenierungsreaktion in Gl. 1.3 je nach Edukt erheblich schmälern würde.

Brom, und mit Einschränkung auch Chlor, stellen dagegen einen guten Kompromiss aus Reaktivität und der Möglichkeit zur Regeneration dar. Dazu kommt, dass die elektrolytischen Spaltungen von Chlorwasserstoff (HCl) und Bromwasserstoff (HBr) nach Reaktion 2a) (Gl. 1.4) bereits weitreichend erforscht sind und sich auf die hier untersuchten Prozesse anwenden lässt [36, 37]. Auch die Spaltung von HCl mit  $O_2$ , die sogenannte Deacon-Reaktion, und die analoge Spaltung von HBr sind literaturbekannt, wobei hier anzumerken ist, dass es bei der Deacon-Reaktion aufgrund von Gleichgewichtslimitierungen schwierig ist, vollständige Umsätze zu erzielen [38, 39].

Rein thermodynamisch erfordert die Regeneration von Chlor, verglichen mit Brom, etwa 20 % mehr Energie, was einen leichten Nachteil für das gasförmige Halogen darstellt. Aus diesen Gründen wird Brom als primäres Reagenz für diese Arbeit ausgewählt, wobei Chlor zum Einsatz kommen kann, wenn mit dem leicht schwächer reagierenden Brom keine vollständigen Umsätze nach Reaktion 1) (Gl. 1.3) erzielt werden können.

Als Einsatzstoffe für den untersuchten Reaktionszyklus eignen sich prinzipiell Verbindungen mit gebundenem Wasserstoff, welcher durch das Halogen entfernt werden kann. Damit der Zyklus in der Praxis sinnvoll ist, muss dieser zusätzlich einen ökonomischen oder ökologischen Nutzen erfüllen, wie zum Beispiel den Gewinn von Energie oder die Produktion von  $H_2$ . In diesem Zusammenhang untersuchten Agar und González Rebordinos die Umsetzung von Methan mithilfe des Bromierungs-Oxidations-Zyklus (BrOx), um Energie aus Erdgas zu gewinnen, ohne dass dabei, wie bei einer Verbrennung üblich,  $CO_2$  anfällt. Die Nettoreaktionsgleichung des BrOx-Zyklus ist mit der Methanpyrolyse und anschließender Wasserstoffverbrennung identisch [40, 180].

Mit dieser Idee im Hinterkopf wurde von Agar und Keuchel die Chlorierung von Methan experimentell und theoretisch erforscht. Durch einen Überschuss von Methan zu Chlor im Reaktor können Wasserstoff, fester Kohlenstoff und (HCl) erzeugt werden, wobei letzteres durch Elektrolyse nach Gl. 1.4 in die Elemente  $Cl_2$  und  $H_2$  überführt wird [184 – 186].

Von Relevanz für den Halogenierungszyklus ist die Auswahl der passenden Edukte, da im Idealfall Abfälle verwertet oder umweltgefährdende Stoffe neutralisiert werden können. Dies wird in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen, indem die Umsetzung von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) untersucht wird, welches in großen Mengen bei der Produktion von Erdöl und Erdgas anfällt und hochgiftig für Mensch und Umwelt ist [41 – 44]. Trotz der beschriebenen  $CO_2$ -Emissionen durch fossile Rohstoffe werden diese in den nächsten Jahrzehnten noch große Relevanz für die Energiegewinnung haben, was die Erforschung eines Prozesses zur  $H_2S$ -Entsorgung rechtfertigt. Mithilfe des Halogenierungszyklus wird einerseits die ökologische Gefahr, die von  $H_2S$  ausgeht, gebannt, andererseits besteht die momentan ungenutzte Möglichkeit,  $H_2$  aus  $H_2S$  zu gewinnen und damit das chemische Potenzial von  $H_2S$  stärker zu nutzen.

Ein weiterer Forschungsgegenstand dieser Arbeit ist die Umsetzung von Biomasse verbunden mit  $H_2$ -Produktion. Momentan wird Biomasse oft entsorgt, wenn kein Nutzen mehr vorliegt, was durch einen entsprechend entwickelten Halogenierungsprozess geändert werden könnte. Somit wird die Spaltung von  $H_2S$  und Biomasse untersucht, was gegenüber der angesprochenen Nutzung von Methan den Vorteil hat, dass mit Abfällen gearbeitet wird, welche voraussichtlich kostengünstig beschafft werden und chemisch verwertet werden können.

### 1.3 Ziel und Umfang dieser Arbeit

Wie in Kapitel 1.1 erläutert wurde, führt die momentane Nutzung von fossilen Rohstoffen dazu, dass der  $\text{CO}_2$ -Gehalt in unserer Atmosphäre ansteigt, was zur Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur führt. Daraus schlussfolgernd, dass der Wechsel auf  $\text{CO}_2$ -freie Energiequellen unerlässlich ist, wurden die momentan relevantesten Quellen, sowie der Energieträger Wasserstoff, vorgestellt.

In Kapitel 1.2 wurde ein allgemein anwendbarer Reaktionszyklus zur  $\text{CO}_2$ -freien Gewinnung von Wasserstoff aus wasserstofftragenden Molekülen beschrieben, wobei eine Kombination aus Halogenierung und Halogenregeneration angewendet wird. Als geeignete Halogene für den Reaktionszyklus wurden Brom und mit Einschränkungen auch Chlor ausgewählt. Die untersuchten Einsatzstoffe sind Schwefelwasserstoff und Biomasse, wobei auch Methan schon untersucht wurde und prinzipiell weitere Edukte denkbar sind. Die sich daraus ergebende Aufteilung dieser Arbeit ist in Abbildung 1.4 zusammengefasst.

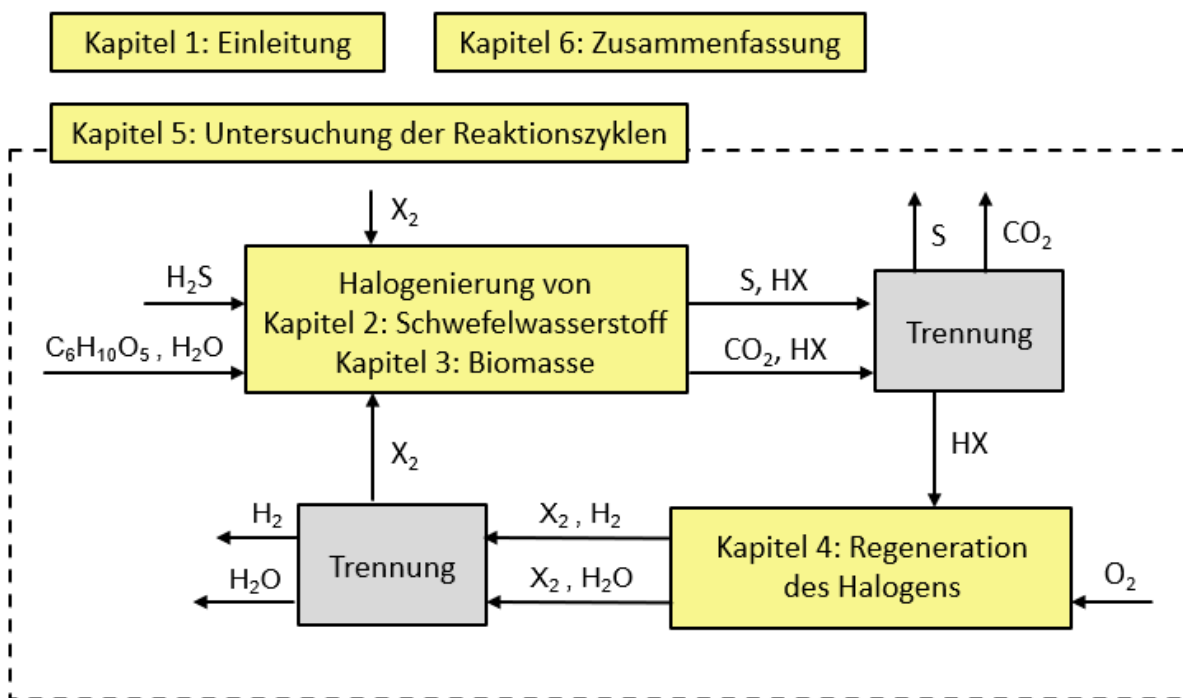


Abbildung 1.4: Schema zur Kapitelaufteilung der vorliegenden Arbeit.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit der experimentellen Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei sowohl Brom als auch Chlor als Oxidationsmittel angewendet werden. Darüber hinaus können bei der Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Cl}_2$  verschiedene Schwefelchloride als Nebenprodukte entstehen, welche bei den experimentellen Untersuchungen besondere Beachtung bekommen. Zuletzt werden die Ergebnisse von Chlorierung und Bromierung miteinander verglichen.

In Kapitel 3 wird die experimentelle Umsetzung von Biomasse durch Brom thematisiert, wobei verschiedene Biomasse-Einsatzstoffe ausgewählt und umgesetzt werden. Der Einfluss der verschiedenen Edukte auf die gemessenen Umsätze der Reaktion werden analysiert und

Trends werden, soweit möglich, herausgestellt. Zuletzt wird auch hier eine Analyse auf Nebenprodukte durchgeführt, um potenziell schädliche Stoffe auszumachen.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit dem zweiten Schritt des Halogenierungszyklus, der Regeneration des Halogens aus Halogenwasserstoff. Während die Elektrolyse von HCl und HBr und deren Oxidation mit O<sub>2</sub> bereits hinreichend erforscht sind, beschäftigt sich diese Arbeit mit einer neuen Idee: Es werden Eisenoxide eingesetzt, um H<sub>2</sub> zu produzieren, wobei nur Wärme als Energiequelle benötigt wird.

In Kapitel 5 mit der Simulationssoftware Aspen Plus® zweistufige Prozesse entworfen, bei welchen Schwefelwasserstoff in Schwefel und H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O oder Biomasse in Wasserstoff umgewandelt wird. Die erste Reaktionsstufe ist die Halogenierung des jeweiligen Ausgangsstoffs, während in der zweiten Stufe das Halogen aus Halogenwasserstoff zurückgebildet wird. Die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 2 bis 4 dienen dabei als Basis für die einzelnen Reaktionen. So soll ein ganzheitliches Bild der untersuchten Prozesse geschaffen und die Verfahren unter wirtschaftlichen und ökologischen Gesichtspunkten analysiert werden.

In Kapitel 6 werden die gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Zusätzlich werden Implikationen für die künftige Forschung, die sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit ableiten, formuliert.

## **2 Experimentelle Bromierung und Chlorierung von Schwefelwasserstoff**

---

---

## Überblick

Der in Kapitel 1.2 vorgestellte Reaktionszyklus wird nun theoretisch und experimentell untersucht, wobei als mögliches Edukt für den Prozess Schwefelwasserstoff ausgewählt wurde. Nachdem Chlor und Brom als geeignete Reagenzien herausgestellt wurden, werden die Experimente nun mit beiden Halogenen durchgeführt, um diese direkt vergleichen zu können.

### Abschnitt 2.1: Stand der Technik

Zur Umwandlung von  $\text{H}_2\text{S}$  in Schwefel (S) gibt es mehrere Verfahren, von denen das bekannteste der Claus-Prozess ist und die mit ihren Vor- und Nachteilen kurz vorgestellt werden. Weiterhin wird eine Übersicht über die bisherigen Veröffentlichungen zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierung und  $\text{H}_2\text{S}$ -Chlorierung gegeben.

### Abschnitt 2.2: Thermodynamische Untersuchungen

Für die beiden untersuchten Reaktionen und eventuell auftretende Nebenreaktionen werden die Reaktionsenthalpie und die Gibbs-Energie ermittelt.

### Abschnitt 2.3: Aufbau und Durchführung

Die verwendeten Versuchsanlagen für Bromierung und Chlorierung werden hier detailliert beschrieben, wobei auch auf alle relevanten Sicherheitsaspekte und auf die Analysemethoden eingegangen wird.

### Abschnitt 2.4: Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Ergebnisse der Versuche werden dargestellt und diskutiert. Zusätzlich wird auf Beobachtungen und Probleme während der Experimente eingegangen. Soweit es an dieser Stelle möglich ist, wird ein Fazit zur Eignung der jeweiligen Halogene für den Gesamtprozess gezogen.

### Abschnitt 2.5: Zusammenfassung

Die Resultate der Experimente und die Schlussfolgerungen werden rekapituliert.

---



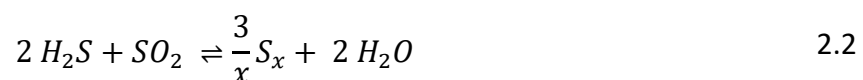
## 2.1 Stand der Technik

Um die Neutralisation von Schwefelwasserstoff per Halogenierung angemessen betrachten und mit herkömmlichen Prozessen vergleichen zu können, werden zuerst der Claus-Prozess sowie einige Alternativen zur Entfernung von H<sub>2</sub>S erörtert. Weiterhin werden die relevanten Stoffeigenschaften von H<sub>2</sub>S und Schwefel präsentiert.

### 2.1.1 Neutralisation von Schwefelwasserstoff

Die Energiequellen Erdöl und Erdgas haben eins gemeinsam: bei ihrer Gewinnung fallen gleichzeitig große Mengen von Schwefelwasserstoff an. Während H<sub>2</sub>S im Erdgas mit variierenden Anteilen von ppm bis in den Prozentbereich natürlich vorkommt [41], liegt Schwefel im Erdöl gebunden an Kohlenwasserstoff-Verbindungen vor. Beim Entschwefelungsprozess des Erdöls wird ebenfalls H<sub>2</sub>S produziert [42]. Es handelt sich hierbei um ein farbloses Gas mit charakteristischem Geruch, welches sowohl hochgiftig für Menschen als auch sehr umweltschädigend ist [43, 44]. Eine Überführung von H<sub>2</sub>S in ungefährliche Verbindungen ist daher unverzichtbar in der heutigen Industrie.

Der momentane Industriestandard zur Neutralisation von Schwefelwasserstoff ist der Claus-Prozess [45]. Um dieses Verfahren anwenden zu können, sind Gasströme mit hohem H<sub>2</sub>S-Gehalt erforderlich, was insbesondere für große Industrieanlagen sehr vorteilhaft ist, da dort die Aufkonzentrierung des Gases gut möglich ist. Da er sich insbesondere gut für große Anlagen eignet, wurden weltweit schon 2005 ca. 127.000 t Schwefel pro Tag mithilfe des Claus-Prozesses produziert [46]. Der Großteil an H<sub>2</sub>S wird in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen bei rund 950 bis 1200 °C umgesetzt, welche in Gl. 2.1 und 2.2 aufgeführt sind und insgesamt zu einem H<sub>2</sub>S-Umsatz von etwa 70 % führen.



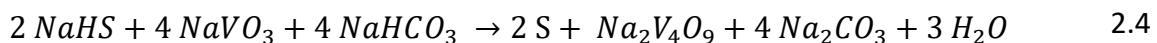
Für einen optimalen Reaktionsverlauf wird über den Sauerstoffgehalt ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen H<sub>2</sub>S zu Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) von 2 im Prozessstrom eingestellt. Die Komproportionierungsreaktion nach Gl. 2.2 läuft dabei langsamer ab und limitiert den Umsatz der ersten Reaktionsstufe. Die übrigen 30 % an H<sub>2</sub>S werden in mehreren nachgeschalteten Einheiten meistens katalytisch und bei niedrigeren Temperaturen umgesetzt [47]. Hierbei wird der entstandene Schwefel zwischen den einzelnen Stufen auskondensiert, um das chemische Gleichgewicht auf die Produktseite zu verlagern und um eine mögliche Desaktivierung des Katalysators zu vermeiden.

Da der Gesamtumsatz auch nach den katalytischen Stufen unter 99 % bleibt, werden seit den 1960er Jahren spezielle Verfahren zur Feinentschwefelung des Abgases aus Claus-Anlagen entwickelt, damit die Grenzwerte für H<sub>2</sub>S- und SO<sub>2</sub>-Emissionen eingehalten werden können [48, 49]. Beispielhaft genannt seien hier der Scot-Prozess, das Sulfreen Verfahren und der

Superclaus-Prozess, allerdings gibt es hier verschiedene Herangehensweisen [45]. Ersterer zielt nicht darauf ab,  $H_2S$  vollständig zu Schwefel umzusetzen, sondern es werden durch  $H_2$ -Zugabe alle Schwefelkomponenten des Prozessstroms in  $H_2S$  überführt, welcher dann wieder in die erste Claus Stufe eingespeist wird.

Obwohl die zugrundeliegende Reaktion schon vor über 130 Jahren patentiert wurde, ist der Claus-Prozess von großer industrieller Relevanz, da er effektiv das giftige und umweltschädigende  $H_2S$  neutralisiert. Allerdings werden viele Reaktionsstufen benötigt, um die geforderten Entschwefelungsgrade zu erreichen und der potenziell wertvolle Wasserstoff in  $H_2S$  wird zu Wasser und nicht zu  $H_2$  umgewandelt, was eine chemische Verwertung ausschließt. Aus diesen Gründen wird nach wie vor an alternativen Prozessen zur Entschwefelung geforscht.

In den 1950er Jahren wurde mit dem Stretford-Prozess ein katalytisches Verfahren entwickelt, bei dem Schwefelwasserstoff in einer wässrigen alkalischen Lösung und mithilfe von Vanadiumsalzen, wie in Gl. 2.3 und 2.4 dargestellt, zu Schwefel oxidiert wird [50, 51]. Mittlerweile werden statt Vanadiumsalzen moderne  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  Redox-Systeme verwendet.



Technisch wird dieser in einem Blasensäulenreaktor praktiziert, in welchem sowohl das zu reinigende Abgas als auch Luft als Blasen durch die zirkulierende wässrige Phase strömen und an dessen Boden sich der anfallende Schwefel absetzen kann und ausgetragen wird. Mit diesem Prozess kann das  $H_2S$ -haltige Gas auf eine Austrittskonzentration von unter 10 ppm entschwefelt werden.

Wenn Sauer gasströme mit geringer  $H_2S$ -Konzentration aufgereinigt werden müssen, bietet sich eine Wäsche mit wässrigem Natriumhydroxid ( $NaOH$ ) an, wodurch  $H_2S$ , zusammen mit  $CO_2$ , ausgewaschen wird [52]. Allerdings wird hierbei die Natronlauge verbraucht und es entstehen keine Wertprodukte.

Nachgewiesen ist auch, dass  $H_2S$  durch Absorption an Kalkstein ( $CaCO_3$ ) aus heißen Gasströmen entfernt werden kann, wobei darauf zu achten ist, dass eine Temperatur von 900 °C nicht überschritten wird, da es sonst zur Kalzinierung von  $CaCO_3$  oder zu Sinterprozessen kommen kann [182]. Allerdings entsteht an der Oberfläche Calciumsulfid ( $CaS$ ), was die  $H_2S$ -Absorption hemmt, und das Verfahren industriell unattraktiv macht.

Weiterhin besteht die Möglichkeit,  $H_2S$  in einer einfachen Gleichgewichtsreaktion, welche bei hohen Temperaturen und niedrigem Druck die Produktbildung begünstigt, thermisch zu  $H_2$  und Schwefel zu zersetzen (Gl. 2.5).



Der  $\text{H}_2\text{S}$ -Umsatz liegt beispielsweise für  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1\text{ bar}$  bei  $62\%$  und kann mit Platinkatalysatoren auf über  $99\%$  gesteigert werden, welche allerdings durch zu viel  $\text{H}_2\text{S}$  desaktiviert werden [53]. Insgesamt scheitert dieser Prozess an seinem hohen Energiebedarf bei sehr hohen Temperaturen und den, im unkatalysierten Fall, unvollständigen  $\text{H}_2\text{S}$ -Umsätzen, wodurch wie beim Claus-Prozess nachgeschaltete Entschwefelungseinheiten notwendig werden. Um die Gleichgewichtslage der Dissoziation zu verbessern, kann einem  $600\text{ }^\circ\text{C}$  heißen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gasstrom  $\text{CO}_2$  hinzugefügt werden, welches mit dem gebildeten  $\text{H}_2$  per Wassergas-Shift-Reaktion zu  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert, dieses aus dem Dissoziationsgleichgewicht entfernt und somit nach dem Prinzip von Le Chatelier das Gleichgewicht aus Gl. 2.5 auf die Produktseite verschiebt [183]. Allerdings ist auch hier mit Nebenprodukten zu rechnen.

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Halogenen als Oxidationsmittel zur Neutralisation von  $\text{H}_2\text{S}$ . Bei der Neutralisation von geothermischen Abgasen auf Hawaii erreichten Sims et al. durch direkte Chlorierung und Temperaturen von  $150\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{H}_2\text{S}$ -Umsätze von bis zu  $99,5\%$  [54]. Darüber hinaus konnten verschiedene Schwefelchloride als Nebenprodukte identifiziert werden, welche auch in dieser Arbeit unter anderem in Kapitel 2.2.2 untersucht werden. Die von Sims verwendete Anlage zur Chlorierung von Sauer gas ist in Abbildung 2.1 als Originalzeichnung dargestellt.

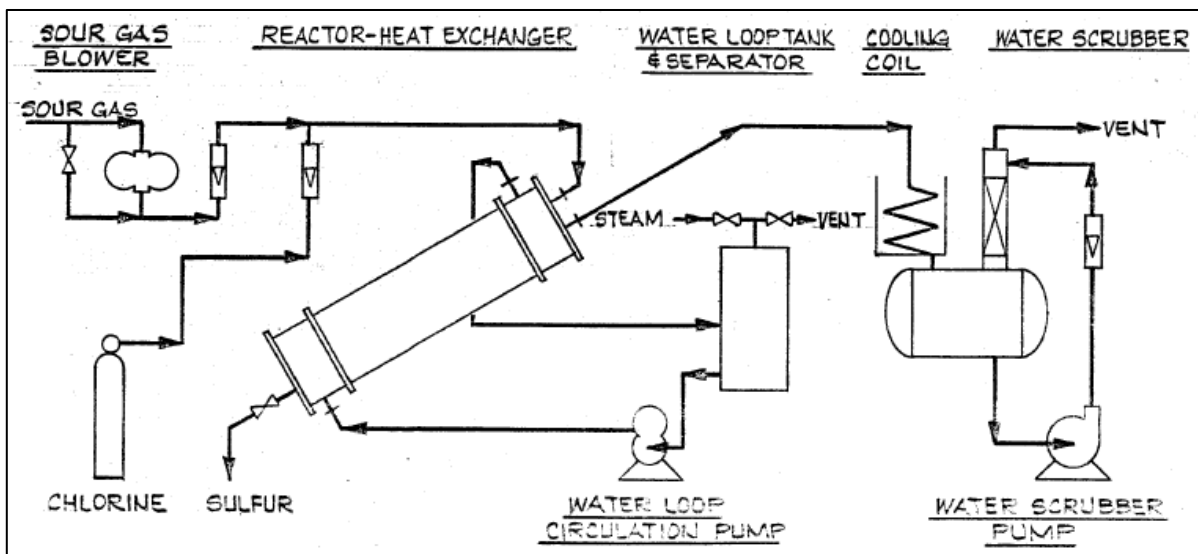
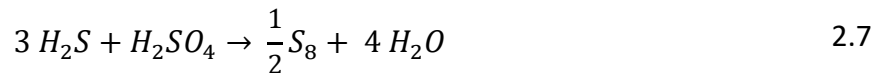
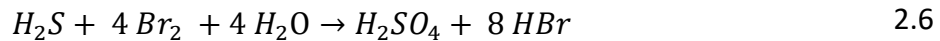


Abbildung 2.1: Schema des Versuchsaufbaus nach Sims et al. zur Entschwefelung von Sauer gas mit Chlor, übernommen aus [54].

Neben der Chlorierung wurde auch die Bromierung von Schwefelwasserstoff theoretisch und experimentell untersucht. In seiner Dissertation untersuchte Parker die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierung in einer wässrigen Phase, wobei nach Gl. 2.6 Schwefelsäure gebildet wird. Wenn im Reaktor Bromüberschuss vorliegt, findet eine Folgereaktion nach Gl. 2.7 statt, wobei elementarer Schwefel entsteht [37]. Es ist jedoch anzumerken, dass für diesen Prozess viel Wasser aufgrund der geringen Löslichkeit von  $\text{Br}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  notwendig ist [55] und dass die nötigen Reaktionszeiten in der Flüssigphase, verglichen mit der Gasphase, viel höher liegen.



Die entstehende Bromwasserstoffsäure wurde von Parker durch Elektrolyse ebenfalls in der Flüssigphase in  $H_2$  und  $Br_2$  überführt, wodurch Brom regeneriert wird. Die Menge des zur Elektrolyse benötigten Stroms liegt dabei unter der Menge, die man durch eine Brennstoffzelle mit dem gewonnenen  $H_2$  erzeugen kann. Insgesamt wird die Kombination aus Bromierung und Elektrolyse von Parker als praktikable Methode zur  $H_2S$ -Behandlung angesehen [37].

Weiterhin kann  $H_2S$  in der Gasphase iodiert werden, was experimentell und theoretisch untersucht wurde, wobei die Hauptreaktion zu Schwefel und HI thermodynamisch ungünstig ist [188, 189]. Die erhaltenen Ergebnisse legen nahe, dass nur geringe Umsätze erhalten werden, was aber durch Reaktion in wässriger Lösung verbessert werden kann [190].

Diese Arbeit baut auf den Ergebnissen von Sims und Parker auf und untersucht die partielle  $H_2S$ -Oxidation zu Schwefel unter Einsatz von Chlor und Brom in der Gasphase. Die Experimente zur Flüssigphase werden nicht weiter ausgeweitet. Die Versuche zur  $H_2S$ -Chlorierung von Sims et al. werden als gute Grundlage für eigene Versuchsreihen betrachtet und dabei um verschiedene Reaktionsparameter erweitert. Konkret sollen die HCl- bzw. HBr-Ausbeuten sowie die  $Cl_2$ - bzw.  $Br_2$ -Umsätze unter Variation von Reaktionstemperatur ( $T_R$ ), Verweilzeit ( $\tau$ ) und Überschuss an Halogen ( $u_{Hal}$ ) untersucht werden.

### 2.1.2 Wichtige Stoffeigenschaften

Zusätzlich zu den genannten Eigenschaften der verwendeten Chemikalien sollen an dieser Stelle kurz die für den Prozess relevanten Merkmale von  $H_2S$ , Schwefel, Brom, Chlor, HBr und HCl erörtert werden.

#### Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, ätzendes, brennbares, stinkendes und in hohem Maße umweltschädigendes Gas. Die Geruchsgrenze von  $H_2S$  liegt bei 0,5 ppb und die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) bei 5 ppm. In hohen Konzentrationen ab etwa 100 ppm führt die Inhalation von  $H_2S$  zum Tod und darüber hinaus werden ab dieser Konzentration die Geruchsrezeptoren blockiert, weshalb der charakteristische Geruch von faulen Eiern nicht mehr wahrgenommen werden kann [44]. Darüber hinaus führt  $H_2S$  zur Desaktivierung von vielen industriellen Katalysatoren und zur Korrosion von Metallen, was zusammen mit dem großen Gefährdungspotential für die Umwelt einen weiteren Grund darstellt, warum es neutralisiert werden muss.

#### Schwefel

Schwefel ist ein sehr vielseitiges Element, das im festen Zustand in verschiedenen allotropen Formen vorliegen kann, wobei alle allotropen Formen aus zyklischen  $S_8$ -Schwefelringen

bestehen. Bei Raumtemperatur liegt Schwefel in der kristallin rhombischen  $\alpha$ -Form vor, welche bei  $95,5\text{ °C}$  in die kristallin monokline  $\beta$ -Form übergeht, in welcher die Kristalle nadelartig aussehen. Nach dem Schmelzpunkt von Schwefel bei  $119,3\text{ °C}$  lösen sich die  $S_8$ -Ringe auf, wobei sich ab etwa  $160\text{ °C}$  der amorphe  $\mu$ -Schwefel bildet. In diesem Zustand bilden sich lange Schwefelketten mit Molmassen von ca.  $60 - 150\text{ kg mol}^{-1}$ , was mit einer starken Erhöhung der Viskosität von Schwefel einhergeht. Durch weiteres Erhitzen bis zum Siedepunkt von  $444,6\text{ °C}$  zerfallen diese Schwefelketten wieder in kürzere Bruchstücke, wobei sich auch wieder  $S_8$ - und  $S_6$ -Ringverbindungen bilden können und die Viskosität nimmt deutlich ab [48, 58, 64].

In der Gasphase liegen, abhängig von Temperatur und Druck, verschiedene  $S_x$ -Kettenlängen vor, wobei die Anzahl an Schwefelatomen pro Molekül mit steigender Temperatur sinkt. Bei Temperaturen um den Siedepunkt von Schwefel dominieren  $S_8$  und  $S_6$ , bei Temperaturerhöhung zerfallen diese in kürzere Ketten und ab etwa  $700\text{ °C}$  ist  $S_2$  die dominierende Spezies. Diese Sachverhalte sind auch Abbildung 2.2 zu entnehmen. Ab etwa  $2000\text{ °C}$  ist im Grunde nur noch atomarer Schwefel ( $S_1$ ) vorhanden.

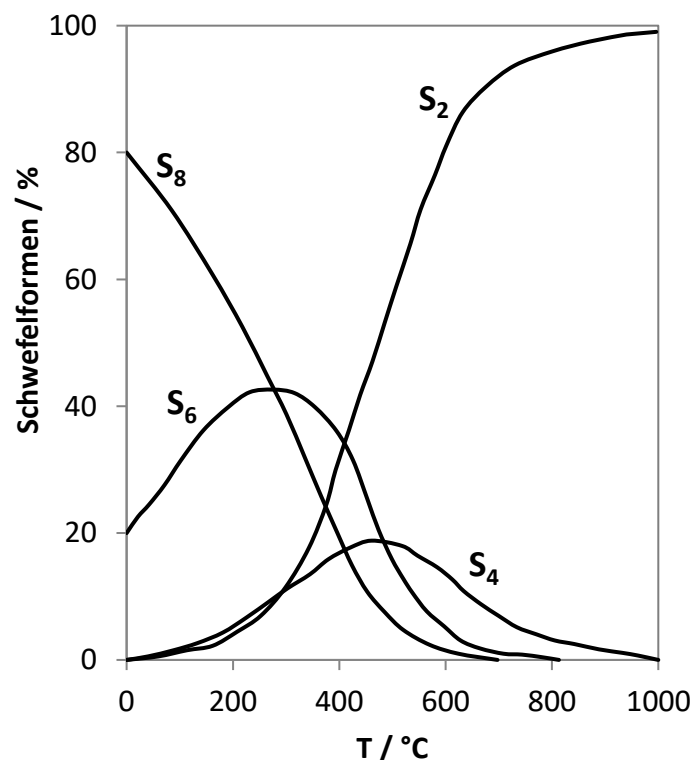


Abbildung 2.2: Verteilung der allotropen Schwefelformen gegen  $T$ , angepasst aus [48].

Historisch wurde Schwefel entweder über direkten geologischen Abbau gewonnen, was mit großen gesundheitlichen Risiken verbunden ist, oder über das Frasch-Verfahren abgebaut, wobei Schwefel in unterirdischen Lagerstätten in situ aufgeschmolzen und dann extrahiert wird [59]. Da die Fördermengen für Erdöl und Erdgas seitdem sehr stark gestiegen sind, wird

fast der gesamte Schwefelbedarf der Welt durch die Entschwefelung dieser fossilen Rohstoffe abgedeckt.

### **Chlor**

Das bei Raumtemperatur als hellgelbes Gas vorliegende Halogen Chlor kommt in der Natur aufgrund seiner hohen Reaktivität niemals elementar, sondern in Form von Chloriden, oft gebunden an Alkali- oder Erdalkalimetalle, vor [60]. Chlor wird hauptsächlich aus Steinsalz durch die Chloralkali-Elektrolyse gewonnen, bei der außerdem noch Natriumhydroxid und Wasserstoff anfallen. Die Produktionsmenge des Halogens betrug 2015 über 75 Millionen Tonnen, wobei der größte Einsatzbereich die Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) und Isocyanaten ist. Etwa 62 % des weltweit produzierten Chlors wird in diesen Bereichen eingesetzt [60].

Aufgrund seiner hohen Reaktivität sowie seiner Giftigkeit [61] sind beim Arbeiten mit Chlor besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, welche in Kapitel 2.3.2 näher erläutert werden.

### **Brom**

Das dunkelbraune Halogen Brom kommt in der Natur ebenfalls ausschließlich in Form von Bromiden vor. Die häufigsten Quellen sind Natriumbromid (NaBr) und Kaliumbromid (KBr) im Meerwasser, aus denen elementares Brom gewonnen wird, welches hauptsächlich zur Produktion von Flammschutzmitteln verwendet wird [62]. Bei 20 °C liegt Brom als zweiatomiges Molekül mit einer hohen Dichte von  $\rho = 3,12 \text{ g cm}^{-3}$  flüssig vor, hat jedoch mit 22 kPa einen hohen Dampfdruck, was beim praktischen Arbeiten mit Brom zu beachten ist. Der Siedepunkt von Brom liegt bei 58,5 °C [55].

Aufgrund seiner ätzenden, giftigen und umweltgefährdenden Eigenschaften [74, 161] müssen beim Arbeiten mit Brom eine Reihe von Sicherheitsvorschriften eingehalten werden. Es ist darauf zu achten, dass die Versuchsanlage gegen Brom beständig ist, dass Hautkontakt mit Brom vermieden wird und dass das Halogen sowie sämtliche bromhaltigen Produkte am Ende der Versuche neutralisiert werden und die Anlage nicht verlassen.

### **Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff**

Wie auch die Halogene Chlor und Brom ähneln sich die Verbindungen Chlor- und Bromwasserstoff stark. Beide liegen unter Normalbedingungen gasförmig vor und fallen meist als Nebenprodukte bei Prozessen an, in welchen die entsprechenden Halogene eingesetzt werden. Sie sind mit 823 g/L für HCl und 665 g/L für HBr sehr gut in Wasser löslich, da sie bei Kontakt mit Wasser elektrolytisch dissoziieren, wobei sich Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure bilden [56, 57]. Dieser Vorgang ist exotherm und daher mit Temperaturerhöhung verbunden. Die zugehörige Säurestärke, dargestellt mithilfe von pKs-Werten, steigt dabei umso mehr, je schwächer die Bindung zwischen Halogenatom und Wasserstoffatom ist. HBr ist somit im Vergleich zu HCl die stärkere Säure.

## 2.2 Thermodynamische Untersuchungen

Da die Halogenierung von Schwefelwasserstoff in der Gasphase nur spärlich erforscht ist und gleichzeitig durch die giftigen und ätzenden Einsatzstoffe ein hohes Gefährdungspotential hat, wird vor dem experimentellen Teil eine thermodynamische Betrachtung des Reaktionssystems angestellt. Hier sollen die Exothermie der Reaktionen sowie potenziell auftretende Nebenprodukte näher betrachtet werden.

### 2.2.1 Bromierung und Chlorierung von Schwefelwasserstoff

Die betrachteten Hauptreaktionen lassen sich durch Gl. 2.8 darstellen, wobei  $X_2$  für die Halogene Chlor und Brom steht.



Für diese Reaktionen werden die Reaktionsenthalpie und die Gibbs-Energie für einen Temperaturbereich von 100 – 650 °C berechnet, wobei berücksichtigt wird, dass Schwefel bei Normaldruck bei einer Temperatur von 445 °C siedet [63] und im gasförmigen Zustand Schwefelmoleküle von  $S_1 - S_8$  vorliegen, deren Molanteile  $y_{S_i}$  sich je nach Temperatur stark unterscheiden [48]. Somit werden folgende Gleichungen für die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{R,T}$ , die Entropie  $\Delta S_{R,T}$  und die Gibbs-Energie  $\Delta G_{R,T}$  mit stöchiometrischen Koeffizienten  $v_i$  und den Bildungsenthalpien  $\Delta H_{f,T}^i$  der einzelnen Stoffe unter Berücksichtigung der Temperatur nach Gl. 2.9 – 2.11 erhalten [65]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

$$\Delta H_{R,T} = v^{H_2S} \cdot \Delta H_{f,T}^{H_2S} + v^{X_2} \cdot \Delta H_{f,T}^{X_2} + v^{HX} \cdot \Delta H_{f,T}^{HX} + \sum_{i=2}^8 y_i \frac{v_i}{i} \Delta H_{f,T}^{S_i} \quad 2.9$$

$$\Delta S_{R,T} = v^{H_2S} \cdot \Delta S_T^{H_2S} + v^{X_2} \cdot \Delta S_T^{X_2} + v^{HX} \cdot \Delta S_T^{HX} + \sum_{i=2}^8 y_i \frac{v_i}{i} \Delta S_T^{S_i} \quad 2.10$$

$$\Delta G_T^j = \Delta H_{f,T}^j - T \Delta S_{f,T}^j \quad 2.11$$

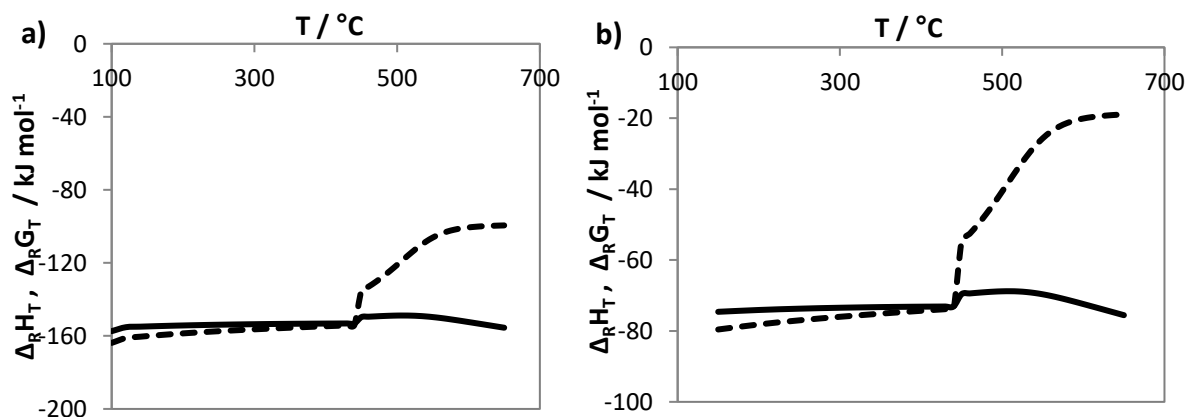


Abbildung 2.3: Reaktionsenthalpie (---) und Gibbs-Energie (—) der (a) Chlorierung und (b) Bromierung von Schwefelwasserstoff bei 1 bar.

Beide Reaktionen sind im betrachteten Temperaturbereich sowohl exotherm als auch exergonisch, wobei die absoluten Werte für  $\Delta H_{R,T}$  und  $\Delta G_{R,T}$  bei der Chlorierung etwa doppelt so groß sind wie bei der Bromierung, was an der hohen Stabilität des HCl Moleküls, verglichen mit HBr, liegt. Wegen der angesprochenen Verdampfung des Schwefels steigen beide Enthalpiekurven bei etwa 450 °C sprunghaft an, die Gibbs Energie bleibt wegen des damit verbundenen Entropiegewinns in etwa konstant. Im Bereich von 450 °C bis 550 °C ist ein weiterer leichter Anstieg der Enthalpien zu beobachten, da hier der Anteil an  $S_2$  immer mehr zunimmt, wohingegen die  $S_8$ - und  $S_6$ -Anteile abnehmen. (Vgl. Abbildung 2.2). Insgesamt ist zu erwarten, dass beide Reaktionen selbstständig ablaufen und dabei viel Wärme freisetzen, was bei den Experimenten beachtet wird.

### 2.2.2 Nebenreaktionen

Neben der gewünschten Hauptreaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Halogen besteht noch die Möglichkeit, dass der produzierte Schwefel mit übrigem Halogen reagiert und es so zu Nebenreaktionen kommt. Diese Nebenreaktionen würden zur Bildung von verschiedenen Schwefelchloriden, wie Schwefeldichlorid ( $SCl_2$ ) Dischwefeldichlorid ( $S_2Cl_2$ ), Chlorsulfanen ( $S_xCl_2$ ) oder den analogen Bromverbindungen führen. Für die Nebenreaktionen mit Brom ergibt eine Literaturrecherche [66, 67, 68], dass die Bildung von Schwefel-Brom-Verbindungen ausgeschlossen werden kann. Sowohl Schwefeldibromid ( $SBr_2$ ) als auch Bromsulfane ( $S_xBr_2$ ) sind bei Raumtemperatur instabil, und während Dischwefeldibromid ( $S_2Br_2$ ,  $\Delta H_{R,298 K} = -10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) gebildet werden könnte, ist diese Reaktion bei Raumtemperatur kinetisch gehemmt und läuft bei höherer Temperatur nicht mehr ab [66].

Daher konzentriert sich diese Arbeit auf die potenzielle Bildung von chlorierten Schwefelverbindungen. Höhere Chlorsulfane können ebenfalls ausgeschlossen werden [69], weshalb nur die Reaktionen in Gl. 2.12 – 2.17 betrachtet werden. Hier sei erwähnt, dass die gebildeten Verbindungen auch über eine Minimierung der freien Enthalpie des gesamten Reaktionssystems ermittelt werden könnten und hierzu keine Reaktionen vorgegeben werden müssten. Die Gleichungen 2.12 und 2.13 zeigen die Nebenreaktion zu  $SCl_2$  und  $S_2Cl_2$  aus den Edukten, Gl. 2.14 und 2.15 beschreiben deren Bildung aus Chlor und Schwefel und Gl. 2.16 und 2.17 beschreiben die Rückbildung der Hauptprodukte aus  $H_2S$  und Schwefelchloriden.







Um besser abschätzen zu können, welche Reaktionen in welchem Maße auftreten, werden analog zur Hauptreaktion in Kapitel 2.2.1 die Reaktionsenthalpien und Gibbs-Energien für die betrachteten Reaktionen berechnet. Die Ergebnisse für die Gibbs-Energien sind in Abbildung 2.4 grafisch dargestellt, wobei die Hauptreaktion aus Abbildung 2.3 zur besseren Einordnung ebenfalls aufgeführt ist.

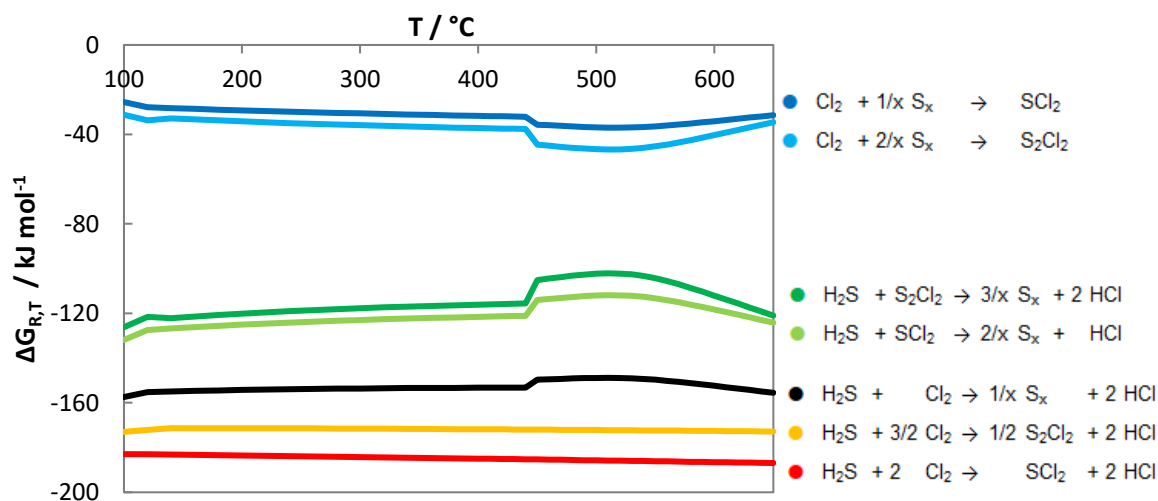


Abbildung 2.4: Gibbs-Energien  $\Delta G_{R,T}$  der Nebenreaktionen der Chlorierung von Schwefelwasserstoff bei 1 bar.

Aus den Berechnungen wird ersichtlich, dass die Gibbs-Energien aller betrachteten Nebenreaktionen negativ und somit von Relevanz sind. Die freien Enthalpien der Edukte zu  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (rot/orange) sind dabei noch stärker negativ als die Hauptreaktion (schwarz) und damit dominant für das untersuchte Reaktionssystem. Es ist also mit der Bildung von Schwefelchloriden während der Experimente zu rechnen. Weiterhin kann gezeigt werden, dass das eingesetzte Chlor mit Schwefel eine Nebenreaktion eingehen kann (blau), in der ebenfalls Schwefelchloride entstehen, wobei die Gibbs-Energie hier nur leicht negativ ist. Dies ist vor allem bei unvollständiger Reaktion oder bei Fahren der Reaktion mit Chlorüberschuss von Relevanz.

Was auf den ersten Blick wie ein Nachteil für die gewünschte Reaktion aussieht, nämlich die thermodynamische Begünstigung von Nebenprodukten, ist möglicherweise von Vorteil, wie die Betrachtung der Nebenreaktionen von  $\text{H}_2\text{S}$  und Schwefelchloriden (grün) zeigt. Es stellt sich heraus, dass  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , wenn sie mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Berührung kommen, in der Lage sind, das giftige Gas unter Bildung der Hauptprodukte zu entfernen. Richtig eingesetzt bilden die Schwefelchloride so eine Art Puffer für das Reaktionssystem. Überschüssiges Chlor reagiert verstärkt zu Schwefelchloriden, welche sich gut im Schwefel lösen und bei Kontakt mit  $\text{H}_2\text{S}$  die Produkte Schwefel und Chlor freisetzen können und so den Umsatz von Schwefelwasserstoff zusätzlich erhöhen. Umgekehrt würde überschüssiges  $\text{H}_2\text{S}$  mit dem Chlor reagieren, das in den

Schwefelchloriden gebunden vorliegt, womit Auswirkungen von Schwankungen im Eduktzulauf nach oben oder nach unten vorgebeugt wäre.

### 2.3 Aufbau und Durchführung

Im folgenden Kapitel werden die für die Bromierung und Chlorierung von  $\text{H}_2\text{S}$  verwendeten Versuchsanlagen beschrieben, wobei auch auf die zu beachteten Sicherheitsmaßnahmen und experimentellen Methoden eingegangen wird.

#### 2.3.1 Versuchsaufbauten



Abbildung 2.5: Aufbau der Anlage zur Bromierung von Schwefelwasserstoff.

Der Aufbau der Bromierungsanlage ist in Abbildung 2.5 bildlich und in Abbildung 2.6 als R&I Fließbild dargestellt. Schwefelwasserstoff wird in der Gasflasche  $\text{H}_2\text{S}$ -1 vorgelegt, über den Massendurchflussregler MFC-2 dosiert und anschließend in den Reaktor R-1 geleitet. Um im Notfall die Zufuhr von Schwefelwasserstoff in den Reaktor unterbrechen zu können, wird ein Magnetventil zwischen  $\text{H}_2\text{S}$ -Flaschenkopf und dem Durchflussregler installiert. Zusätzlich besitzt die  $\text{H}_2\text{S}$ -Gasflasche eine Überdrucksicherung, wodurch  $\text{H}_2\text{S}$  im Notfall über eine Drossel in die Waschflasche WF-3 abgeleitet und dort mit wässriger  $\text{NaOH}$ -Lösung neutralisiert werden kann. Der Rückstrom von Wasser aus WF-3 in die Gasflasche  $\text{H}_2\text{S}$ -1 würde zur Korrosion führen und muss verhindert werden. Dazu wurde der Filter F-2 installiert, wobei es sich um ein mit Trocknungsmittel (Silicagel) gefülltes Glasrohr handelt. Aufgrund der hohen Exothermie der  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierungsreaktion wird der Eduktstrom auf einen Anteil an Reaktanten von maximal 40 Vol.-% verdünnt. Zu diesem Zweck und zur präzisen Einstellung der Verweilzeit wird über ein T-Stück Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) hinzugefügt, dessen Volumen über die Rotameter FI-1 und FI-2 geregelt wird.

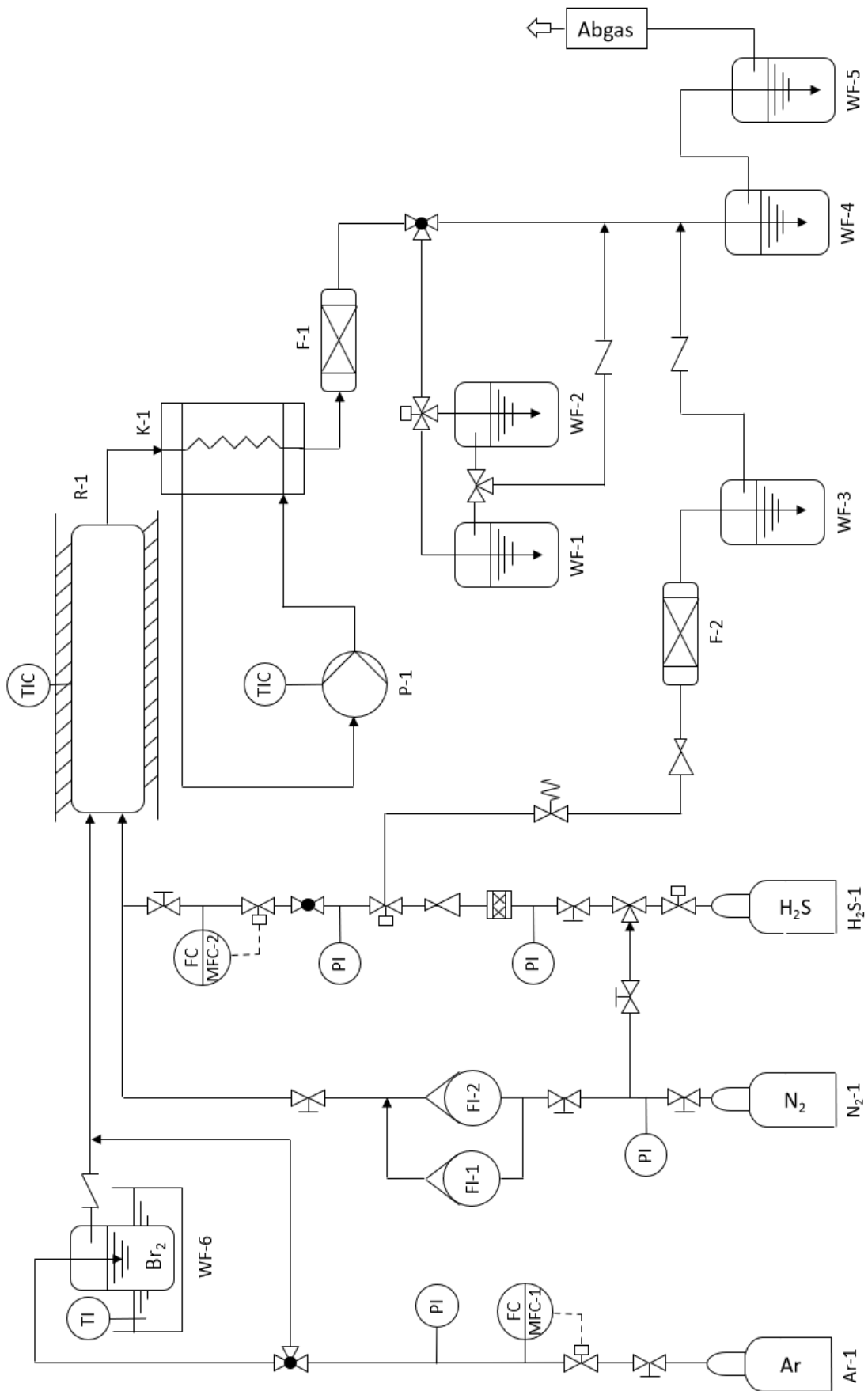


Abbildung 2.6: R&I Fließbild der Anlage zur Bromierung von Schwefelwasserstoff.

Das zweite Edukt der Reaktion, Brom, ist bei Raumtemperatur flüssig, kann aber aufgrund seines hohen Dampfdrucks mithilfe von Argon (Ar) präzise gefördert werden. Das Edelgas, dessen Zufuhr über den Massendurchflussregler MFC-1 eingestellt wird, wird auf diese Weise mit Brom beladen und fungiert als Trägergas. Argon wird mithilfe einer mit einem Rückschlagventil versehenen Gaswaschflasche WF-6 durch das Brom geleitet, sodass ein Argon/Bromdampf-Gemisch in den Reaktor R-1 eintritt.

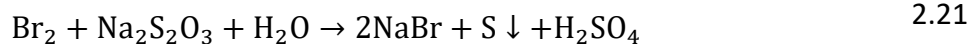
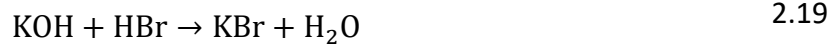
Die Bromflasche kann zum Spülen oder zur Notabschaltung der Anlage mit einem Bypass über das elektronisch geregelte 3-Wege-Magnetventil umgangen werden. Der Bromstrom lässt sich über den Stoffmengenstrom von Argon  $\dot{n}_{Ar}$  und die Temperatur des Broms bestimmen, welche durch ein Wasserbad konstant gehalten wird und mit einem Thermometer gemessen wird. Berechnet wird die Brommenge nach Gl. 2.18 mit dem temperaturabhängigen Dampfdruck von Brom  $p_{Br_2}$  [70].

$$\dot{n}_{Br_2} = \frac{p_{Br_2}}{p_{ges} - p_{Br_2}} \dot{n}_{Ar} \quad 2.18$$

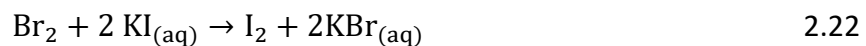
Der Reaktor R-1 wird elektrisch beheizt, wobei die Temperatur über einen PID-Regler auf den gewünschten Wert eingestellt werden kann. Im Reaktor wird Schwefelwasserstoff von Brom nach Gl. 2.8 zu elementarem Schwefel oxidiert, wobei ebenfalls Bromwasserstoff entsteht. Die Reaktionstemperatur beträgt bei allen Experimenten mindestens 450 °C, damit der anfallende Schwefel stets gasförmig vorliegt; flüssiger Schwefel würde zu unerwünschten Verstopfungen führen und wird daher vermieden. Auf den Reaktor folgt die Abtrennung des Schwefels aus dem Produktgas durch den Separator K-1, welcher durch ein mit Thermoöl betriebenes Heizbad P-1 auf 130 °C beheizt wird, wodurch Schwefel auskondensiert. Eine vollständige Feinabtrennung des Schwefels wird durch einen Glaswollefilter F-1 gewährleistet, welcher die feinen Schwefelpartikel vor der Analyse- und Neutralisationseinheit abtrennt, sodass das Produktgas lediglich aus HBr, Inertgasen und nicht umgesetzten Edukten besteht. Weitere Details zu den Apparaten sind dem Anhang in Kapitel 7 zu entnehmen.

Es folgen die Analyse- und Neutralisationseinheit der Anlage zwischen welchen mit einem 3-Wege-Magnetventil gewechselt werden kann, um präzise Analysezeiten zu erhalten. Zur Analyseeinheit gehören die zwei Gaswaschflaschen WF-1 und WF-2, welche mit dem Produktgas durchströmt werden und sowohl auf produziertes HBr als auch auf nicht umgesetztes Br<sub>2</sub> analysiert werden können. Die Analysemethoden werden in Kapitel 2.3.3 erläutert. Es werden jeweils 2 Proben genommen, um Aussagen über die Genauigkeit der Experimente treffen zu können, und um zu erkennen, ob die Reaktion einen stationären Zustand erreicht hat. Das übrige Produktgas wird in der Neutralisationsflasche WF-4 von allen schädlichen Stoffen befreit. Die Neutralisationsflüssigkeit ist eine wässrige Lösung versetzt mit Kaliumhydroxid (KOH), Natriumthiosulfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und eingefärbt mit dem pH-Indikator Bromthymolblau. Wie in Gl. 2.19 – 2.21 zu sehen, werden Bromwasserstoff und

Schwefelwasserstoff von KOH in Säure-Base-Reaktionen neutralisiert, während Natriumthiosulfat das Brom in einer Redoxreaktion zu Natriumbromid (NaBr) umsetzt [71, 72]. Sollte das basische KOH vollständig abreagieren, wird die Lösung sauer, und ein Farbumschlag des pH-Indikators signalisiert, dass neues KOH benötigt wird.



Sollte das Brom allerdings nicht mehr in WF-4 abreagieren und die Neutralisationseinheit verlassen, wird dies dank der Sicherheitseinheit WF-5 bemerkt. Diese Gaswaschflasche ist mit wässriger Kaliumiodid-Lösung (KI) gefüllt, welches bei Kontakt mit Brom nach Gl. 2.22 zu elementarem Iod reagiert, was mit einem gut sichtbaren Farbumschlag von farblos zu braun geschieht [72]. Auf diese Art werden alle gefährlichen Gase aus dem Produktgas entfernt, welches die Anlage dann als Inertgas verlässt.



Der Versuchsaufbau der H<sub>2</sub>S-Chlorierung unterscheidet sich nur geringfügig von der Bromierung; das R&I Fließbild ist in Abbildung 2.7 zu sehen, wobei die detaillierte Auflistung der Apparate und der technischen Geräte im Anhang 7.2 zu finden ist.

Der Versuchsaufbau ist insofern vereinfacht, als dass für das eingesetzte Chlor die Druckgasflasche Cl<sub>2</sub>-1 verwendet werden kann. Eine Förderung per Trägergas, wie beim flüssigen Brom, entfällt hier. Die Chlorgasflasche befindet sich in einem PVC-Behälter und wird räumlich von der H<sub>2</sub>S-Gasflasche getrennt, um im Falle einer Leckage das Vermischen der gefährlichen Gase zu verhindern. Außerdem ist die Chlorflasche ebenfalls an das erwähnte System zur Überdrucksicherung über den Filter F-2 und die Waschflasche WF-3 angeschlossen. Die Argon-Gasflasche Ar-1 wird hier zusätzlich eingesetzt, um den Gasflaschenaufsatz des Chlorbehälters Cl<sub>2</sub>-1 nach dem Experiment zu reinigen. Sowohl der Chlor- als auch H<sub>2</sub>S-Strom werden mit N<sub>2</sub> über die Rotameter FI-1 und FI-2 verdünnt. Davon abgesehen sind Chlor- und Bromanlage identisch.

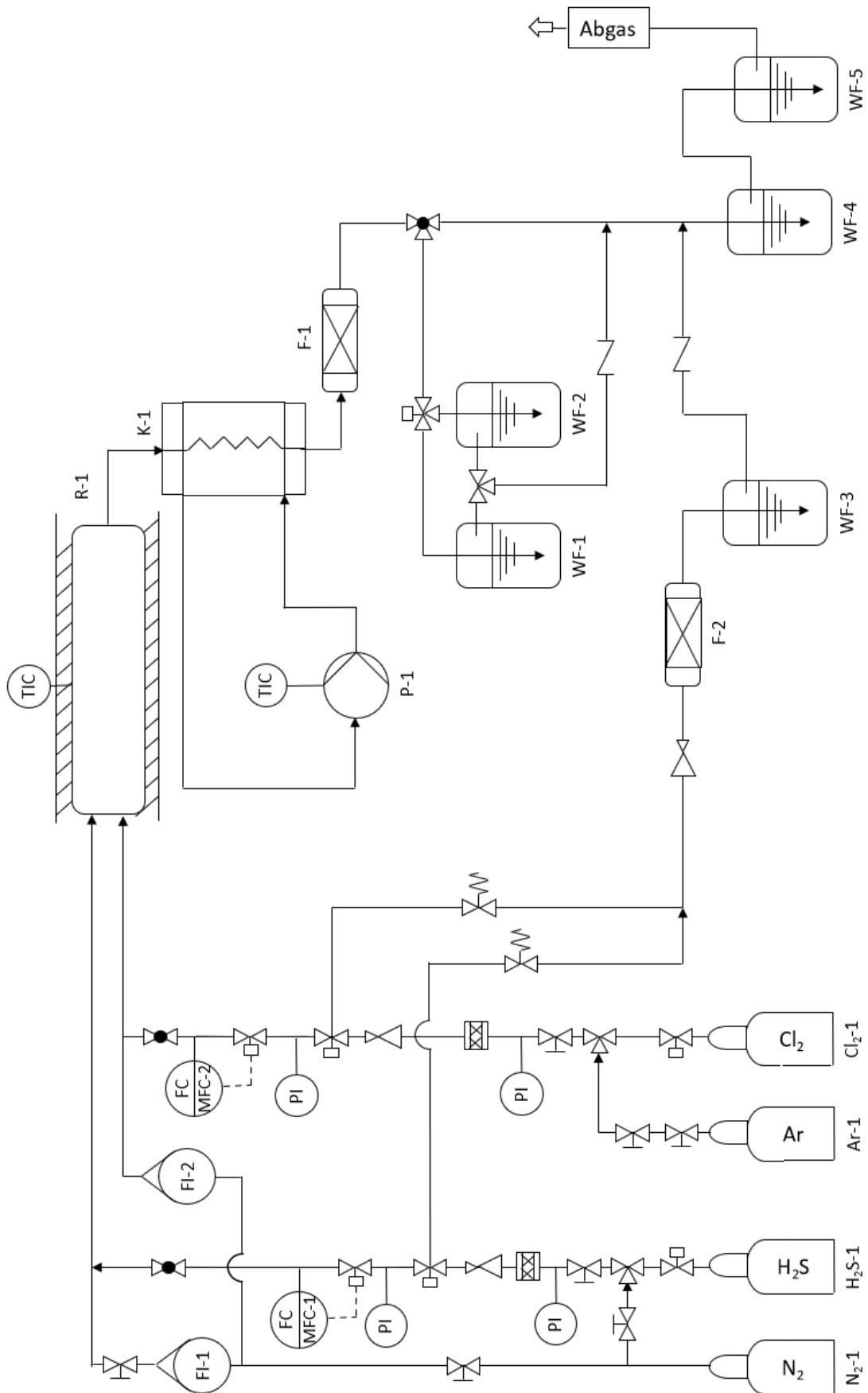


Abbildung 2.7: R&I Fließbild der Anlage zur Chlorierung von Schwefelwasserstoff.

### 2.3.2 Sicherheitsmaßnahmen

Im Hinblick auf die Sicherheit beim Betreiben der Halogenierungsanlagen müssen mehrere potenzielle Gefahren im Blick behalten werden. Erstens wird experimentell mit Schwefelwasserstoff, Chlor, Brom, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff gearbeitet, welche giftig, ätzend und umweltschädigend sind, und es muss ausgeschlossen werden, dass diese aus der Anlage bzw. aus dem Abzug gelangen können. Zweitens kann das Anfallen von festem Schwefel während des Experiments im schlimmsten Fall zur Verblockung von Engpässen und zu starken Druckanstiegen führen, was ebenfalls vermieden werden soll. Drittens soll die gesamte Anlage per Computer gesteuert werden können, wodurch manuelle Eingriffe während des Experiments überflüssig werden.

Was die Arbeit mit Gefahrstoffen angeht, so ist es entscheidend, dass alle Anlagenteile, die mit  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{HBr}$  in Berührung kommen aus resistenten Materialien gefertigt sind. Aus diesem Grund bestehen die Leitungen der Anlage aus Fluorethylenpropylen (FEP), welches diese Anforderung erfüllt und bis zu einer Temperatur von  $200\text{ °C}$  eingesetzt werden kann. Darüber hinaus ist FEP durchsichtig, wodurch bestimmte Vorgänge, wie die Förderung von braunem Bromdampf oder Verblockungen durch Schwefel, während der Experimente beobachtet werden können. Alle verwendeten Dichtungen, Verbindungsstücke und Verschraubungen sind soweit möglich ebenfalls aus FEP oder Polytetrafluorethylen (PTFE). Der Reaktor R-001 und der Separator K-001 werden aus Quarzglas gefertigt, da diese auf über  $600\text{ °C}$  erhitzt werden und FEP aufgrund der mangelhaften Hitzebeständigkeit nicht in Frage kommt. Eine Ausnahme von der Regel bilden die MFCs; diese sind aus Edelstahl gefertigt, welcher auch mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Cl}_2$  in Berührung kommt. Dies führt allerdings nur in Kombination mit Wasser zu Korrosionen am MFC, weswegen stets darauf geachtet wird, das System trocken zu halten. Daher wird auch die zusätzliche Trockenfalle F-002 eingebaut. Auf der Anlagenseite werden die Leitungen nach jedem Experiment mehrere Stunden mit Inertgas gespült und verschlossen, sodass auch von dieser Seite keine Feuchtigkeit eindringen kann.

Zusätzlich zu diesen Maßnahmen befindet sich die Anlage in einem Abzugsstand, in welchem für alle gefährlichen Gase spezielle Detektoren angebracht sind, um eventuell auftretende Leckagen sofort zu bemerken. Der Abzug verfügt ebenfalls über ein Brandmeldesystem. Die Gasmessgeräte sind immer dort angebracht, wo eine Leckage des entsprechenden Gases am wahrscheinlichsten ist. Beispielsweise befindet sich der  $\text{H}_2\text{S}$ -Detektor direkt neben der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gasflasche. Im Falle eines Gaslecks wird ein lauter Alarm ausgesendet, sodass entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet werden können.

Eine weitere Gefahrenquelle ist der Druck in der Anlage. Die eingesetzten FEP-Schläuche und Verbindungsstücke sind zwar chemisch sehr stabil, können aber nur bis zu einem Druck von 6 bar betrieben werden, darüber besteht die Gefahr, dass die Verschraubungen abplatzen. Da die Anlage hinten zur Atmosphäre offen ist, herrscht nur im Bereich der Gasflaschen und Massendurchflussregler ein erhöhter Druck, was durch mehrere Manometer (pressure indicator, PI) überwacht wird. Ein Druckanstieg in der Anlage bedingt durch den benötigten

## 2 Experimentelle Bromierung und Chlorierung von Schwefelwasserstoff

Vordruck der MFCs, die Reaktion oder durch Schwefelverblockungen ist aufgrund der korrosiven und gefährlichen eingesetzten Stoffe zu vermeiden, weswegen die Beobachtung des Drucks essenziell für die Anlagensicherheit ist.

Die  $\text{H}_2\text{S}$ - sowie die  $\text{Cl}_2$ -Gasflasche weisen einen Innendruck von bis zu 20 bar auf und verfügen über eine zusätzliche Überdrucksicherung in Form eines Überdruckventils. Dieses wird bei einer Fehlfunktion und einem Druckanstieg von 6 bar innerhalb der Gasflasche ausgelöst, wodurch das Gas im Notfall über die Trockenfalle F-002 und eine Gaswaschflasche WF-006 in die Neutralisationseinheit geleitet werden kann. Diese Neutralisation wurde in Kapitel 2.3.1 bereits beschrieben und hat die Aufgabe, sämtliche Gefahrstoffe aus dem Abgas zu entfernen, was anschließend in den Abzug geleitet wird.

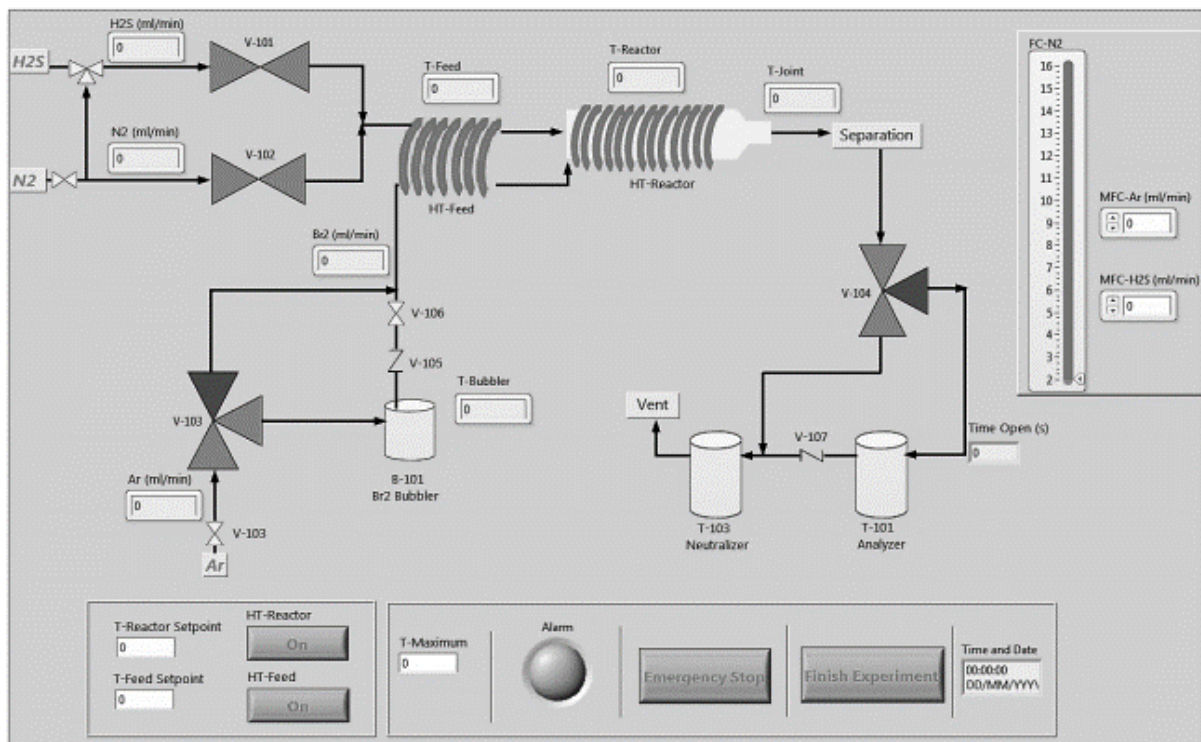


Abbildung 2.8: Benutzeroberfläche des LabVIEW-Programms zur Anlagensteuerung.

Die Steuerung der Anlage während des Experiments erfolgt komplett per Computer, wozu die Laborsoftware LabVIEW verwendet wird. Mit einem selbst erstellten Programm werden sowohl die Reaktorheizung, die im Experiment wichtigen Ventile als auch die Massendurchflussregler gesteuert. Darüber hinaus werden Daten wie die Temperatur des Broms oder die Analysenzeit an eine APAX-Box und dann weiter zum Computer gesendet, und können so leicht verfolgt werden. Die Benutzeroberfläche des verwendeten Programms ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die steuerbaren 2-Wege- und 3-Wege-Magnetventile sind mit Dreiecken dargestellt, rechts befindet sich die Steuerung für die Gaszufuhr, die im Fließbild selbst nochmals angezeigt wird, und unten sind sowohl Temperatursteuerung als auch Notfallmaßnahmen zu sehen. Auf diese Weise können alle Experimente sicher durchgeführt



werden und es wurde während der gesamten Versuchszeit nur ein Alarm aufgrund einer defekten Leitung ausgelöst.

### 2.3.3 Analytik und Messfehler

Um den Reaktionsfortschritt nachzuverfolgen, können entweder die übrigen Reaktanten der Halogenierung aus Gl. 2.8, also  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{Cl}_2/\text{Br}_2$  oder aber die gebildeten Produkte, nämlich Schwefel oder  $\text{HCl}/\text{HBr}$  quantifiziert werden. Ersteres liefert den Reaktionsumsatz  $X_i$ , letzteres die Ausbeute  $Y_P$  des Produktes  $P$ . Der Umsatz wird über die Stoffmenge des Edukts zu Reaktionsbeginn  $n_{i,0}$  und nach verstrichener Zeit berechnet (Gl. 2.23), bei der Ausbeute kommen noch die stöchiometrischen Koeffizienten hinzu (Gl. 2.24) [65].

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \cdot 100 \% \quad 2.23$$

$$Y_P = \frac{n_p - n_{p,0}}{n_{i,0} \cdot \frac{|v_p|}{|v_i|}} \cdot 100 \% \quad 2.24$$

Die Analyse des gebildeten Schwefels ist nicht praktikabel, da dieser in der Anlage fein verteilt vorliegt und zur Quantifizierung eingesammelt werden müsste. Eine Mengenbestimmung vom nach der Reaktion übrigen  $\text{H}_2\text{S}$  ist theoretisch möglich, z.B. per Gaschromatographie (GC), allerdings muss das Gas dafür zuerst von halogenhaltigen Verbindungen getrennt werden, da diese den Chromatographen beschädigen würden. Darüber hinaus wären bei nahezu vollständiger Reaktion nur sehr kleine  $\text{H}_2\text{S}$  Mengen zu analysieren, was eine präzise Messung schwierig macht und weswegen auch diese Möglichkeit verworfen wurde.

Die Analyse der gebildeten Halogenwasserstoffe  $\text{HBr}$  und  $\text{HCl}$  dagegen ist per Säure-Base-Titration sehr gut möglich. Hierbei wird der Halogenwasserstoff der Probelösung mit Natronlauge bekannter Konzentration titriert, sodass über die benötigte Menge an Lauge Rückschlüsse auf die Stoffmenge in der Probelösung möglich sind (Gl. 2.25).

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \quad 2.25$$

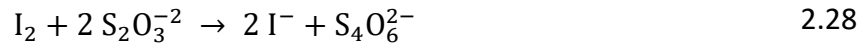
Bei bekanntem Edukt-Stoffstrom und bekannter Analysenzeit lässt sich über diesen Wert die Ausbeute bestimmen. Jedoch ist es möglich, dass diese Messung durch Chlor (und Brom) verfälscht wird, da dieses in Wasser zu hypochloriger Säure und Salzsäure disproportioniert (Gl. 2.26). Um dies zu verhindern, wird in die Probelösung  $\text{KI}$  zugegeben, welches mit Chlor analog zu Gl. 2.22 zu Iod reagiert. Iod disproportioniert viel langsamer als die übrigen Halogene und Voruntersuchungen ergeben, dass eine geringe Menge Iod keinen Einfluss auf die durchgeführte Säure-Base-Titration hat.



Zuletzt ist es ebenfalls möglich, das übrige Halogen indirekt über iodometrische Titration zu quantifizieren, wobei der Analyt (hier  $\text{Br}_2$ ) in der Probelösung durch überschüssige Zugabe von  $\text{KI}$  in einer Redoxreaktion zunächst in eine Iod-Lösung überführt wird [73].



Das Iod dient somit wegen seiner braun-violetten Färbung als Indikator und wird im Anschluss durch ein Reduktionsmittel wie  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zu Iodid-Ionen bis zur Farblosigkeit reduziert. Der Äquivalenzpunkt ist demnach erreicht, wenn kein Iod mehr in der Probelösung vorhanden ist.



Aufgrund des benötigten Thiosulfatvolumens, der bekannten Konzentration der Maßlösung und dem aus Gl. 2.27 und Gl. 2.28 stöchiometrischen Verhältnis der Stoffe zueinander, kann die Konzentration des Analyten (hier Brom) analog der Säure-Base-Titration ermittelt werden. Eine Bestimmung des Umsatzes ist mit dieser Messung jedoch nicht möglich, weil Halogene sich gut im produzierten Schwefel lösen und nicht vollständig zur Analyselösung gelangen. Trotzdem wird diese Analyse für andere Rückschlüsse im Ergebnisteil eingesetzt, was im entsprechenden Abschnitt näher erläutert wird.

Der Fehler bei dieser Analysemethode wird durch die Nutzung von automatischen Titratoren gegenüber einer manuellen Titration erheblich verringert. Eine Probe mit bekannter Konzentration kann mit einem Fehler von  $> 1 \%$  genau titriert werden und zusätzlich ergibt sich beim Massendurchflussregler für  $\text{H}_2\text{S}$  ein Fehler von  $> 1 \%$  und bei Argon/Brom ein Fehler von  $1,4 \%$ . Die Stickstoff-Rotameter fördern mit einem Fehler von  $4 \%$  genau, was aber nicht die Messung, sondern nur die Verweilzeit im Reaktor beeinflusst.

### 2.4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Beobachtungen und Messergebnisse bei der Bromierung und Chlorierung von Schwefelwasserstoff beschrieben und diskutiert. Für beide Halogene werden individuell Messreihen geplant, welche zum Ziel haben, dass Schwefelwasserstoff vollständig umgesetzt wird. Dabei werden die Versuchsparameter Reaktionstemperatur ( $T_R$ ) und Verweilzeit ( $\tau$ ) variiert. Darüber hinaus wird aufgrund von Voruntersuchungen angenommen, dass ein Überschuss an Halogen ( $u_{Hal}$ ) vorteilhaft für den Umsatz von  $\text{H}_2\text{S}$  ist, welcher das Verhältnis von Halogen zu  $\text{H}_2\text{S}$  angibt. Ist  $u_{Hal} > 1$ , liegt ein Überschuss an Halogen vor; der Halogenüberschuss wird als Parameter mit in den Versuchsplan aufgenommen. Wie in Kapitel 2.3.3 besprochen, werden zur Analyse der Versuche die Ausbeuten an  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{HBr}$  untersucht und gelegentlich wird das übrige  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  quantifiziert. Zunächst konnte wegen des hohen Vor- und Nachbereitungsaufwands der Experimente nur ein Versuch pro Tag durchgeführt werden, dieser Wert konnte später auf bis zu drei Versuche täglich gesteigert werden.

Reaktionstemperatur und Überschuss können problemlos mit dem verwendeten experimentellen Aufbau variiert werden, für sehr kleine Verweilzeiten wurde ein zusätzlicher Reaktor gefertigt. Dies hat den Vorteil, dass die Volumenströme insgesamt klein gehalten werden können, was sicherheitstechnisch relevant ist. Beide Reaktoren sind in Abbildung 2.9 abgebildet. Die langen Einläufe sind der Größe der Heizmanschette geschuldet.

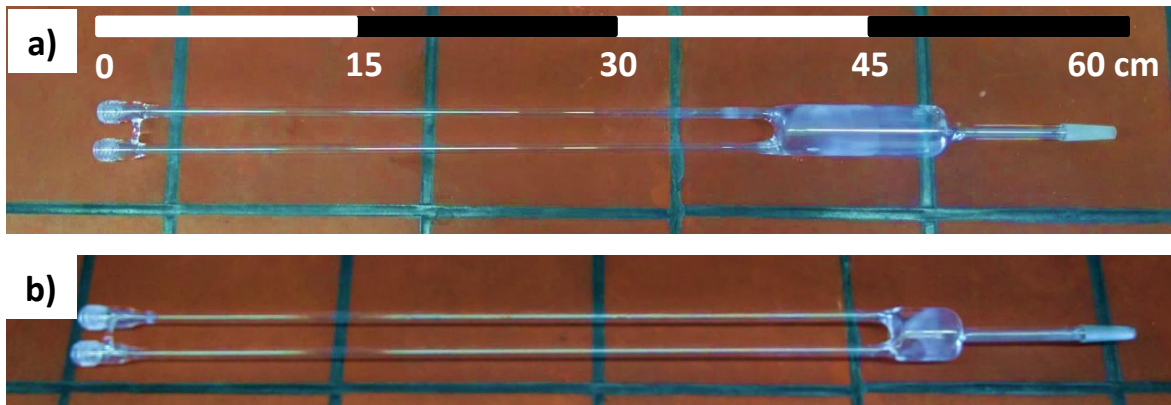


Abbildung 2.9: Halogenierungs-Reaktoren für a)  $3 \text{ s} \leq \tau \leq 9 \text{ s}$  und b)  $1,5 \text{ s} \leq \tau \leq 3 \text{ s}$ .

### 2.4.1 Bromierung von Schwefelwasserstoff

Bevor mit der Parameterstudie zur Gasphasen  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierung begonnen wurde, wurden Vorversuche angestellt, um die passenden Untersuchungsbereiche für die einzelnen Parameter besser abschätzen zu können. Eine Eigenschaft, die im Vorfeld der Studie schnell erkannt und ausgiebig untersucht wurde, ist die Zeit, die die Bromierungsanlage benötigt, um den stationären Zustand zu erreichen, d. h. bei sonst gleichen Versuchsbedingungen auch die gleichen Ergebnisse zu liefern. Es wurde festgestellt, dass je nach untersuchter Verweilzeit die Anlage erst nach  $t = 20 - 60 \text{ min}$  stationär ist, wie Abbildung 2.10 zeigt. Eine relative Ausbeute von 1 bedeutet hier, dass der stationäre Zustand erreicht ist. Diese Eigenschaft wird im Folgenden bei allen Versuchen berücksichtigt.

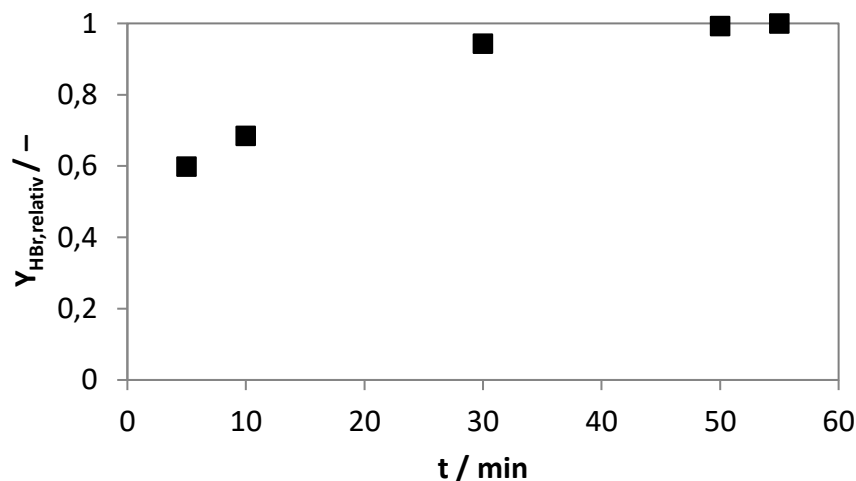


Abbildung 2.10: Relative Ausbeute der  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierung in Experimenten zum stationären Zustand;  $\tau = 9 \text{ s}$ ,  $T_R = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Mit diesem Umstand im Hinterkopf wurde die erste Messreihe der  $\text{H}_2\text{S}$  Bromierung unter Variation von Verweilzeit, welche zwischen  $3 \text{ s}$  und  $9 \text{ s}$  lag, und Reaktionstemperatur von  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der Halogenüberschuss wurde konstant bei  $u_{\text{Hal}} = 10 \text{ Mol-\%}$  gehalten. Da schnell ersichtlich wurde, dass die resultierenden HBr-Ausbeuten sehr hoch sind, wurde versucht, das Anlagenpotenzial mit kurzen Verweilzeiten von  $\tau = 1,5 - 3 \text{ s}$  und der

niedrigsten Temperatur von  $T_R = 450\text{ °C}$  voll auszureizen, die Ergebnisse sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Eine vollständige Auflistung aller  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierungsversuche ist in Anhang 7.1 zu finden.

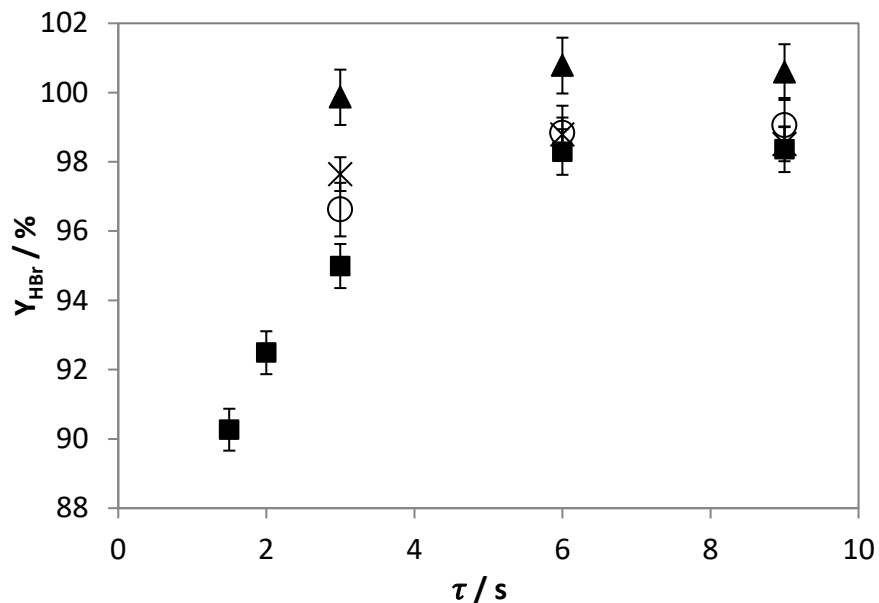


Abbildung 2.11: HBr-Ausbeuten der ersten Parameterstudie zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierung;  $\tau = 1,5\text{ s} - 9\text{ s}$ ,  $u_{\text{Br}_2} = 10\text{ Mol-\%}$ ,  $T_R = 450\text{ °C}$  (■),  $500\text{ °C}$  (○),  $550\text{ °C}$  (x) und  $600\text{ °C}$  (▲).

Anhand dieser Ergebnisse können mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden:

Es ist möglich, Schwefelwasserstoff in der Bromierungsreaktion vollständig oder fast vollständig umzusetzen. Die Ausbeuten liegen nah an 100 % und teilweise leicht darüber, was Messfehlern oder Systemfluktuationen, wie z.B. Schwankungen im Eduktzulauf, zuzuschreiben ist.

Der kurvenförmige Verlauf der Messergebnisse, insbesondere der der Messwerte bei  $T_R = 450\text{ °C}$  deutet auf präzise Ergebnisse hin. Die Ergebnisse sind darüber hinaus gut reproduzierbar.

Eine Erhöhung der Temperatur führt durchweg zu besseren Ausbeuten bei sonst gleichen Bedingungen. Eine Steigerung der Verweilzeit hat bis zu  $\tau = 6\text{ s}$  den gleichen Effekt, bei Steigerung von  $6\text{ s}$  auf  $9\text{ s}$  können keine höheren Ausbeuten festgestellt werden. Das Reaktionssystem entspricht somit den Erwartungen.

Im Bereich der kleinen Verweilzeiten bis  $\tau = 3\text{ s}$  sind die größten Änderungen der Ausbeuten zu beobachten.

Aufgrund der letzten Erkenntnis wird im Folgenden der Verweilzeitbereich bis  $\tau = 3\text{ s}$  weiter untersucht, um bessere Aufschlüsse über den Kurvenverlauf der Ausbeuten zu erhalten. Dabei wird auch der Einfluss des Bromüberschusses untersucht, die Reaktionstemperatur wird diesmal konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.12 dargestellt.

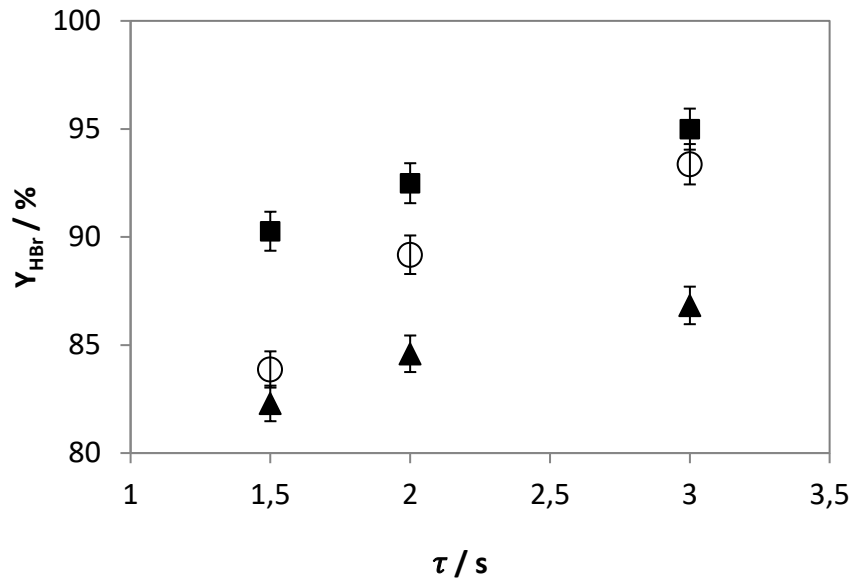


Abbildung 2.12: HBr-Ausbeuten der  $H_2S$ -Bromierung bei geringen Verweilzeiten;  $\tau = 1,5 \text{ s} - 3 \text{ s}$ ,  $T_R = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $u_{Br_2} = 10 \text{ Mol-\%}$  (■),  $5 \text{ Mol-\%}$  (○) und  $0 \text{ Mol-\%}$  (▲).

Im Allgemeinen stimmen auch diese Ergebnisse mit den Erwartungen überein. Im Bereich von  $\tau = 1,5 \text{ s} - 3 \text{ s}$  hat die Verweilzeit einen größeren Einfluss auf die Ausbeute als bei den bisher untersuchten  $\tau = 3 - 9 \text{ s}$ . Der Unterschied in der Ausbeute ( $\Delta Y_{HBr}$ ) zwischen  $1,5 \text{ s}$  und  $3 \text{ s}$  liegt bei den einzelnen Messreihen zwischen  $4 \%$  und  $9 \%$ , bei  $\tau = 3 - 9 \text{ s}$  beträgt er nur  $1 - 4 \%$ . Verglichen mit stöchiometrischen Verhältnissen von Brom und  $H_2S$  steigen die Ausbeuten bei  $10 \%$ -igem Bromüberschuss um  $8 \%$ , was zeigt, dass der Bromüberschuss für höhere Umsätze sehr hilfreich ist. Bei einer Verweilzeit von  $3 \text{ s}$  wurden jedoch mit  $u_{Br_2} = 5 \text{ Mol-\%}$  ähnliche Ausbeuten wie mit  $10 \text{ Mol-\%}$  Bromüberschuss erzielt, was darauf hindeutet, dass ein  $10 \%$ -iger Überschuss möglicherweise nicht notwendig ist, um  $H_2S$  vollständig umzusetzen. Dies wäre insofern von Bedeutung, als dass Brom verglichen mit Chlor relativ teuer ist und daher Einsatzmengen und Verluste von Brom minimiert werden sollten [74].

Während der Versuche mit einem Bromüberschuss von  $10 \%$  wurde bei der Beobachtung des anfallenden Schwefels festgestellt, dass dieser eine bräunliche Verfärbung aufwies. Dieser sammelte sich insbesondere im unteren Teil des Separators an und ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

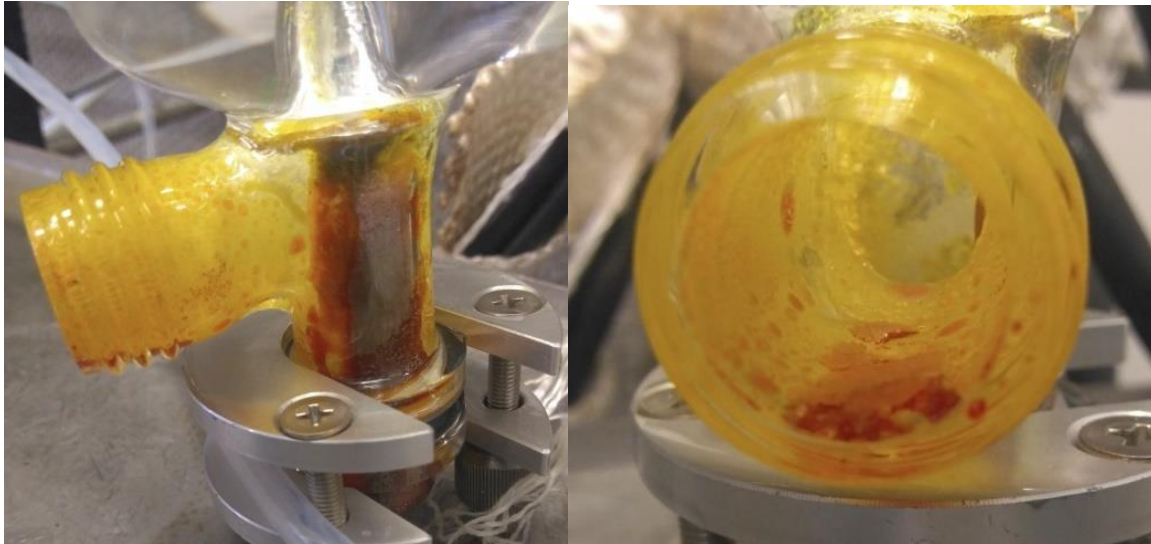
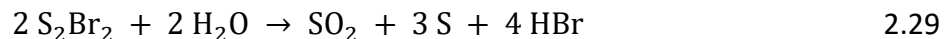


Abbildung 2.13: Ansammlung von kontaminiertem Schwefel am Boden des beheizten Separators bei  $u_{Br_2} = 10$  Mol-%.

Da diese Beobachtung nur bei hohen Bromüberschüssen gemacht wurde, liegt der Verdacht nahe, dass es sich bei der braunen Verunreinigung entweder um eine Schwefel-Brom-Verbindung oder um im Schwefel gelöstes Brom handelt. Ersteres ist zwar thermodynamisch unwahrscheinlich, wird hier aber dennoch mit untersucht. Für den Nachweis auf Dischwefeldibromid wird die Probe mit Wasser versetzt, was eine stark exotherme und gut sichtbare Reaktion starten würde, wie in Gl. 2.29 gezeigt. Der Bromnachweis wird wiederum über eine Zugabe von wässriger KI-Lösung erbracht, welche sich bei Vorhandensein von Brom verfärben würde.



Die entnommene Schwefelprobe reagierte nicht mit Wasser, aber verfärbte sich bei KI-Zugabe sofort dunkelviolet, was zeigt, dass das Brom nur im Schwefel gelöst, aber nicht kovalent gebunden vorliegt.

Eine Anreicherung von Brom im Schwefel ist jedoch aus verschiedenen Gründen problematisch. Zum einen ist das eigentlich harmlose Reaktionsprodukt Schwefel durch die Kontamination höchst giftig und umweltschädlich und muss aufbereitet werden, zum anderen muss das Brom unbedingt in die Halogenierungsreaktion zurückgeführt werden, da ein Verlust von Brom aufgrund des angesprochenen hohen Preises immer ein wirtschaftliches Problem darstellt.

Aus diesem Grund wurde die Brom-Schwefel-Probe mit Inertgas gespült, um zu versuchen, das Brom unter Ausnutzung des Phasengleichgewichts aus dem Schwefel zu verdrängen. Dies gelang auch, nach einer Spülzeit von 12 Stunden war die Schwefelprobe charakteristisch hellgelb und ein erneuter Bromnachweis blieb negativ.

Um zu bestimmen, wie hoch der Anteil des im Schwefel verbleibenden Broms ist, wurde die aus dem Separator im Gasstrom mitgeführte Brommenge iodometrisch behandelt und

anschließend titriert. Ein Vergleich zwischen im Schwefel verbleibenden und in den Analysen nachgewiesenem Brom zeigt, dass nur ca. 5 % des Broms, das nicht an der Reaktion teilnimmt, sich im Schwefel löst. Es kann angenommen werden, dass das intensive Spülen nach der Reaktion eben diesen Großteil des Broms, der nicht nachgewiesen werden kann, in die Neutralisationsflasche spült. Um dies zu bestätigen wäre ein Anlagenumbau erforderlich, weswegen die Quantifizierung des Broms in diesen Versuchsreihen auch nicht weiter betrachtet wurde.

### 2.4.2 Chlorierung von Schwefelwasserstoff

Da zuvor bei den Bromierungs-Experimenten festgestellt wurde, dass sich überschüssiges Brom teilweise im produzierten Schwefel lösen kann, wurde der gleiche Effekt auch für die Chlorierung von  $\text{H}_2\text{S}$  untersucht, da hier, anders als bei der Bromierung, mit Nebenprodukten in Form von Chlor-Schwefel-Verbindungen wie hellgelbem  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und dunkelrotem  $\text{SCl}_2$  nach Gl. 2.12 und 2.13 zu rechnen wäre. Während der Experimente kommt es unten im Separator zu einer, abhängig vom verwendeten Chlorüberschuss unterschiedlichen Verfärbung des Schwefels, wie in Abbildung 2.14 gezeigt wird.

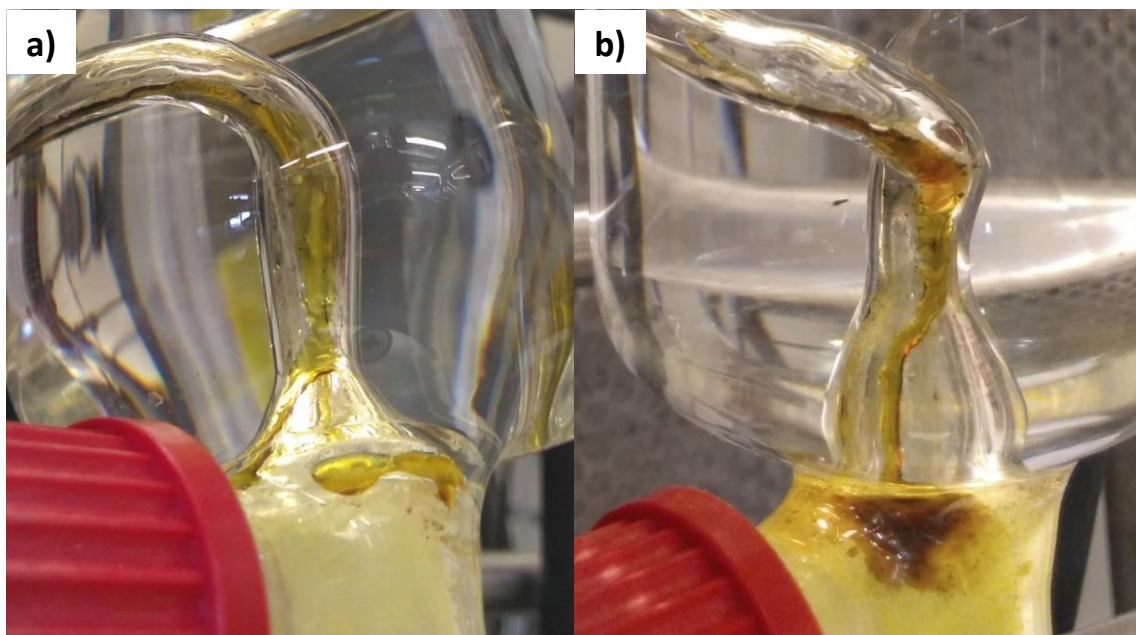


Abbildung 2.14: Ansammlungen im Separator bei a)  $u_{\text{Cl}_2} = 0$  Mol-% und b)  $u_{\text{Cl}_2} = 10$  Mol-%.

Es ist zu erkennen, dass die Verunreinigungen bei 10 % Chlorüberschuss braun gefärbt sind, während sie bei stöchiometrischen Verhältnissen der Edukte eine gelbe Farbe aufweisen. Diese Beobachtung passt gut zu den Farben der zu erwartenden Nebenprodukte; zur Bildung von braunem  $\text{SCl}_2$  ist ein höheres Chlor/Schwefel Verhältnis nötig als für gelbes  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , was aufgrund der verwendeten Chlorüberschüsse gegeben ist. Obgleich dies ein guter Beleg für Nebenprodukte ist, kann ein endgültiger Nachweis für diese nicht erbracht werden, da die beobachtete Verfärbung beim Spülen der Anlage mit Inertgas verschwindet. Dies ist insofern logisch, als dass die Schwefelchloride einem chemischen Gleichgewicht, dargestellt in Gl. 2.14 und 2.15, unterliegen, das zwar auf der Produktseite liegt, sich aber beim Spülen nach dem

Prinzip von Le Chatelier zur Eduktseite hin verschiebt, da das gasförmige Chlor konstant aus der Reaktionszone entfernt wird. Der Nachweis von Schwefelchloriden mit Wasser, analog zu Schwefelbromiden in Gl. 2.29 blieb negativ. Ein qualitativer Nachweis der Schwefelprobe auf  $S_2Cl_2$ -Komponenten könnte lediglich direkt nach dem Versuchsende erfolgen, dies ist jedoch durch das Sicherheitskonzept der Halogenierungsanlage unterbunden, welches gründliches Spülen vorsieht. Andererseits zeigt diese Beobachtung auch, die Aufreinigung des Schwefels durch Spülung mit Inertgas bei den Chlorierungsversuchen nur ca. 2 Stunden in Anspruch nimmt. Bei der Bromierung sind es bis zu 12 Stunden Spülzeit, obwohl dort keine Brom-Schwefel-Verbindungen vorliegen und das Brom nur im Schwefel gelöst ist.

Eine Möglichkeit, die im Folgenden weiterverfolgt wird, ist, dass die Schwefelchloride eine Art Pufferwirkung auf das Reaktionssystem ausüben, was experimentell von großem Vorteil wäre und auch von Sims et al. beobachtet wurde [54]. Überschüssiges Chlor verlässt hier das Reaktionssystem nicht, sondern reagiert mit Schwefel im Separator zu Schwefelchloriden, welche nach Gl. 2.16 und 2.17 in der Lage sind, weiteres  $H_2S$  zu neutralisieren und so den Umsatz der Reaktion weiter zu erhöhen. Außerdem ist dieses System in der Lage, mögliche Schwankungen im Eduktzulauf für  $H_2S$  und  $Cl_2$  auszugleichen. Im Fall von Chlorüberschuss oder einem Engpass bei der  $H_2S$ -Versorgung kann der produzierte Schwefel das Chlor aus dem Gasstrom aufnehmen. Umgekehrt reagieren die Schwefelchloride bei Chlor-Unterversorgung weiter mit Schwefelwasserstoff, was die angesprochene Pufferwirkung verdeutlicht.

Bei Experimenten zum Einlaufverhalten der  $H_2S$ -Chlorierung konnten Beobachtungen gemacht werden, die auf diese Pufferwirkung hinweisen. Der Verlauf der Voruntersuchungen zum stationären Zustand ist in Abbildung 2.15 abgebildet. Für diese Versuche wurden die Analyseproben zusätzlich iodometrisch auf Chlor untersucht, sodass Rückschlüsse auf den Chlorgehalt des Prozessgases getroffen werden können. Da die Ausbeuten der Reaktion durch Säure-Base-Titration des  $HCl$  bekannt sind, kann aus der Menge des aufgefangenen Chlors darauf geschlossen werden, wieviel Chlor sich im Schwefel gelöst hat und als vermeintlicher Puffer verbleibt.



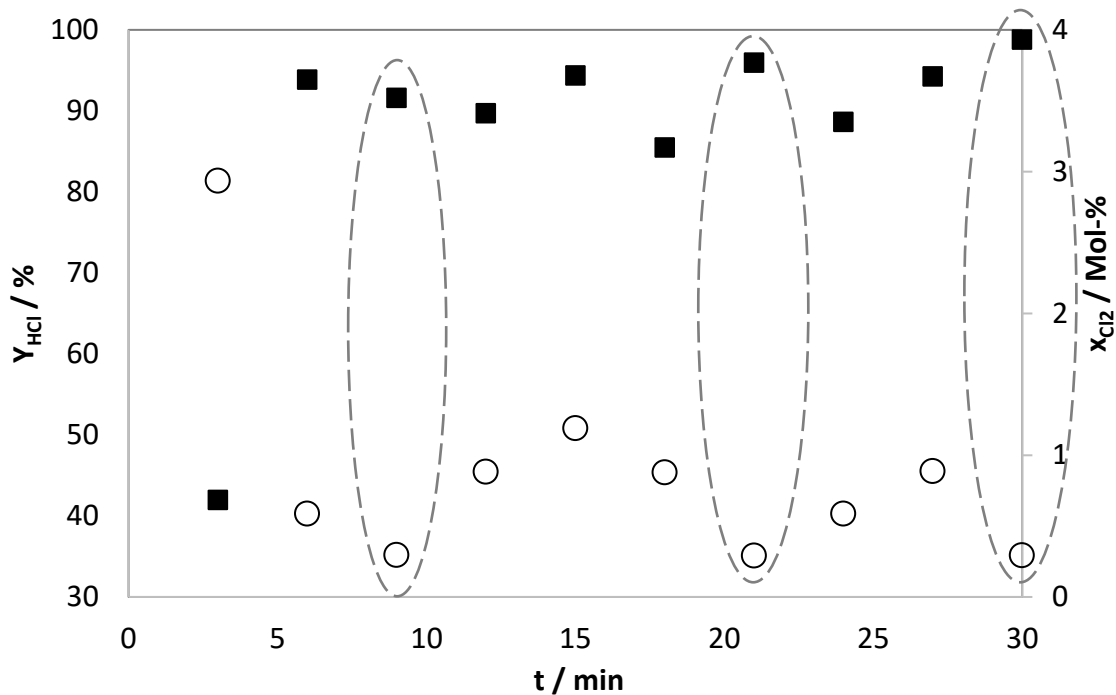


Abbildung 2.15: Ergebnisse zu HCl-Ausbeute (■) und dem Anteil des Chlorstroms im Schwefel (○) der  $\text{H}_2\text{S}$ -Chlorierung;  $T_R = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 6 \text{ s}$ ,  $u_{\text{Cl}_2} = 10 \%$ .

Die Ergebnisse zeigen zunächst, dass der stationäre Zustand bei der Chlorierung von Schwefelwasserstoff deutlich schneller erreicht wird als bei der Bromierung. Bereits nach 6 Minuten werden Ausbeuten von über 90 % erhalten, die Bromierung erreicht dies bei gleichen Bedingungen erst nach ca. 40 Minuten. Dies ist mit der Förderung der Halogene zu begründen; während Chlor aus einer Druckgasflasche entnommen wird, kommt bei Brom das Trägergas Argon zum Einsatz, wodurch sich Druck und Temperatur in der Entnahmevorrichtung stabilisieren müssen, was etwas Zeit erfordert.

Jedoch weichen die Ausbeuten der Chlorierung stärker nach oben und unten ab als bei der Bromierung. Auf den ersten Blick scheint dies unerklärlich, jedoch kann ein Zusammenhang zwischen Ausbeuten und Chlor-Anteil im Schwefel vermutet werden, wenn die zuvor diskutierte Pufferwirkung miteinbezogen wird. Die Messwerte beider Kurven bei Minute 9, 21 und 30 zeigen, dass die HCl-Ausbeuten dann besonders hoch sind, wenn der Chlorgehalt im Schwefel grade niedrig ist, was in Abbildung 2.15 durch gestrichelte Ovale gekennzeichnet ist. Wenn die Pufferwirkung mit einbezogen wird, könnte dies bedeuten, dass die Schwefelchloride sich zyklisch bilden und dann an der Reaktion teilnehmen, wo sie mit  $\text{H}_2\text{S}$  reagieren, was die Ausbeute an HCl messbar erhöht. Wenn die Schwefelchloride abreagiert sind, nimmt der Schwefel wieder mehr Chlor auf und die Ausbeuten sinken leicht. Im Durchschnitt verbleiben über die Versuchszeit von 30 Minuten ca. 0,8 % des gesamten Chlorstroms im Schwefel, was (bei  $u_{\text{Cl}_2} = 10 \%$ ) 8 % des Chlorüberschusses entspricht. Der Großteil des Chlors verlässt also nach wie vor den Prozess.

Zunächst wird die Variation des molaren Verhältnisses der beiden Reaktanten Chlor und Schwefelwasserstoff bei  $\tau = 5$  s und  $T_R = 450$  °C untersucht. Es wurde auch ein Experiment mit 10 % weniger Chlor, also einem Molverhältnis von  $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,9$  durchgeführt, was praktisch keinen Sinn macht, da die vollständige Neutralisation von  $\text{H}_2\text{S}$  so nicht möglich ist, aber dazu dient, die vorherrschenden Trends besser zu erkennen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.16 dargestellt. Aufgrund der beobachteten stärker schwankenden Ausbeuten wurde die Zeit der Probenahme stark erhöht, um vergleichbare Mittelwerte zu erhalten; außerdem ist die höhere Abweichung in den Fehlerbalken berücksichtigt. Es sind zunehmende Ausbeuten mit zunehmendem Chlorüberschuss zu beobachten, was den Erwartungen entspricht, ein Überschuss von 10 % bewirkt eine Steigerung der Ausbeute um ca. 4 % und es können nahezu vollständige Ausbeuten erhalten werden.

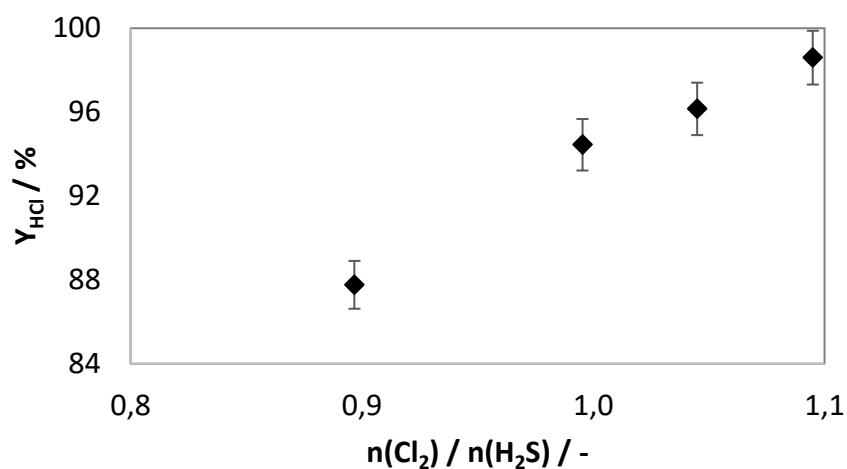


Abbildung 2.16: HCl-Ausbeuten der Versuche zum  $\text{Cl}_2$ -Überschuss mit  $T_R = 450$  °C und  $\tau = 5$  s.

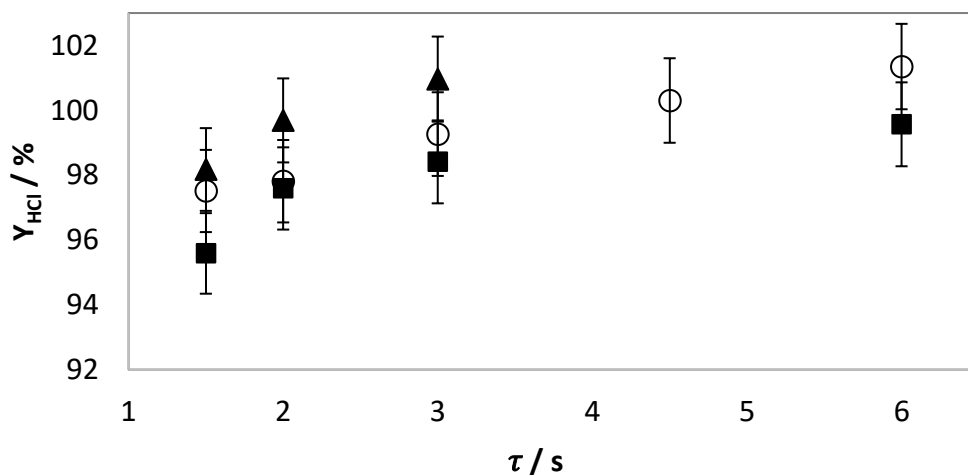


Abbildung 2.17: HCl-Ausbeuten der Parameterstudie zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Chlorierung;  $\tau = 1,5$  s - 6 s,  $u_{\text{Cl}_2} = 10$  Mol-%,  $T_R = 450$  °C (■), 500 °C (o) und 550 °C (▲).

Abschließend wurden der Einfluss von Verweilzeit und Reaktionstemperatur auf die Ausbeuten der Chlorierung untersucht, wobei die gewählten Parameterbereiche denen aus der Bromierung ähnlich sind. Der Chlorüberschuss wurde konstant bei  $u_{Cl_2} = 10\%$  gehalten. Auf Messungen bei  $\tau = 9\text{ s}$  wurde verzichtet, da die Ausbeuten schon bei geringeren Verweilzeiten nahezu vollständig sind, außerdem erschien eine Untersuchung von  $T_R = 600\text{ °C}$  in Vorversuchen überflüssig. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.17 dargestellt. Auch hier ist zu beobachten, dass die HCl-Ausbeuten, den Erwartungen entsprechend, mit steigender Verweilzeit und steigender Reaktionstemperatur höher sind. Wie erwähnt entstehen bei der Chlorierung nicht vermeidbare stärkere Schwankungen der Ergebnisse, die Varianz ist somit im Vergleich zu den Unterschieden der ermittelten Ausbeuten  $\Delta Y_{HCl}$  relativ hoch.

Es kann beobachtet werden, dass eine Verdopplung der Verweilzeit von  $\tau = 1,5\text{ s}$  auf  $\tau = 3\text{ s}$  zu Ausbeutensteigerungen von, je nach Temperatur,  $\Delta Y_{HCl} = 2 - 3\%$  führt. Eine weitere Verdopplung auf  $\tau = 6\text{ s}$  bewirkt dagegen eine Erhöhung um  $\Delta Y_{HCl} = 1 - 2\%$ . Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um  $100\text{ °C}$  im untersuchten Bereich hat ähnliche Effekte und erhöht die HCl-Ausbeuten um  $2 - 3\%$ .

Im Rahmen der Messgenauigkeit können die Ausbeuten bei  $\tau = 3\text{ s}$  und  $T_R = 550\text{ °C}$  sowie bei  $\tau = 6\text{ s}$  und  $T_R = 500\text{ °C}$  als vollständig angenommen werden. Hier sei noch erwähnt, dass laut Sims et al. auch bei  $150\text{ °C}$  vollständige  $H_2S$ -Umsätze erreicht werden können, wobei die Verweilzeiten aber viel höher liegen dürften [54]. So tiefe Temperaturen konnten mit dem verwendeten Aufbau allerdings nicht untersucht werden.

### 2.4.3 Vergleich von Bromierung und Chlorierung

Nach den experimentellen Untersuchungen werden die wichtigsten Erkenntnisse der Bromierung und Chlorierung von Schwefelwasserstoff gegenübergestellt und bewertet. Bei der  $H_2S$ -Bromierung konnte keine Bildung von Nebenprodukten festgestellt werden, während bei der Chlorierung die Bildung der chlorierten Schwefelverbindungen  $SCl_2$  und  $S_2Cl_2$  sowohl thermodynamisch naheliegt als auch mutmaßlich beobachtet werden konnte. Der eindeutige Nachweis konnte jedoch aus Sicherheitsgründen nicht erbracht werden. Entgegen dem ersten Eindruck könnte die Bildung dieser Nebenprodukte jedoch von Vorteil sein, da ein Teil des Chlors so im Reaktionssystem bleibt und in der Lage ist, zusätzliches  $H_2S$  zu neutralisieren. In beiden Fällen muss der produzierte Schwefel aufgereinigt werden.

Weiterhin wird bei der  $H_2S$ -Chlorierung der stationäre Zustand der Reaktion schneller erreicht und schon nach wenigen Minuten werden sehr hohe Ausbeuten erhalten. Allerdings sind die  $30 - 50\text{ min}$ , die bei der Bromierung bis zum stationären Zustand benötigt werden, ebenfalls als schnell einzustufen. Das Einlaufverhalten beider Halogenierungen wird in Abbildung 2.18 verglichen.

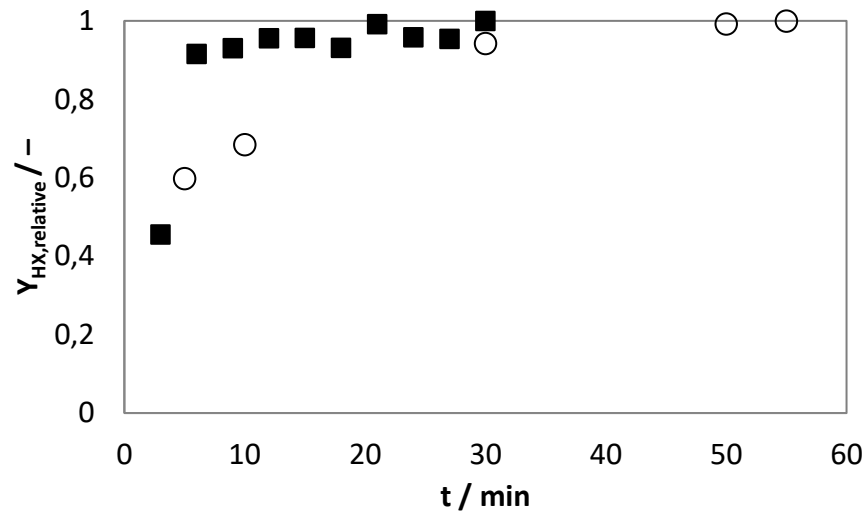


Abbildung 2.18: HX-Ausbeuten beim Einlaufverhalten von  $H_2S$ -Chlorierung (■) und  $H_2S$ -Bromierung (○);  $\tau_{Cl_2} = 6$  s,  $\tau_{Br_2} = 9$  s,  $u_{X_2} = 10$  %,  $T_R = 450$  °C.

Vergleicht man die Ausbeuten der Versuche miteinander, lässt sich feststellen, dass beide Halogene in der Lage sind, Schwefelwasserstoff vollständig umzusetzen, bei Brom ist allerdings eine höhere Temperatur notwendig. Darüber hinaus sind die Ausbeuten bei gleichen Reaktionsbedingungen für die Chlorierung leicht höher, wie in Abbildung 2.19 gezeigt wird.

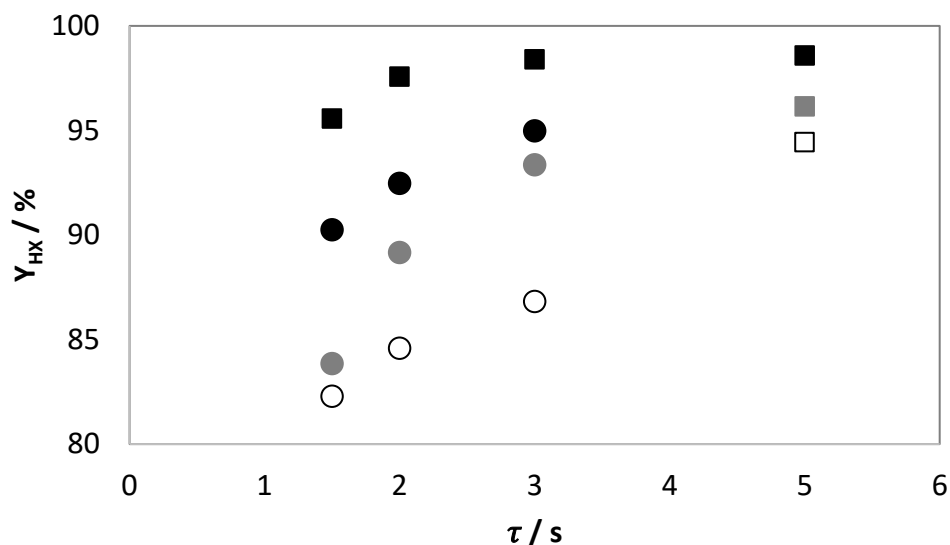


Abbildung 2.19: Vergleich der HCl- (■) und HBr-Ausbeuten (●) bei  $\tau = 1,5$  s - 5 s;  $u_{X_2} = 10$  % (schwarz),  $u_{X_2} = 5$  % (grau),  $u_{X_2} = 0$  % (weiß),  $T_R = 450$  °C.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die bei der Chlorierung gebildeten Nebenprodukte für die Reaktion hilfreich sein können, jedoch liegen sie im momentanen Versuchsaufbau nicht in der heißen Reaktionszone vor und sind dadurch noch nicht optimal am Umsatz von  $H_2S$  beteiligt. Um diesen Umstand zu verbessern, könnte es sich als vorteilhaft erweisen, Reaktion und Separation simultan in einer Stufe ablaufen zu lassen, wobei Temperaturen unter 450 °C

untersucht werden sollten. Der Schwefel würde dann zusammen mit den Schwefelchloriden in flüssiger Form im Reaktor vorliegen, was den Prozess etwas vereinfachen und vielleicht sogar verbessern würde. Für die Bromierung bringt die Prozessintegration nicht dieselben Vorteile, da hier keine Nebenprodukte entstehen, ist aber ebenfalls denkbar.

Mit Blick auf den gesamten Zyklus ist die Frage, wie das Halogen aus Halogenwasserstoff regeneriert werden soll, ebenfalls bedeutend. Dieses Thema wird in Kapitel 4 dieser Arbeit detailliert untersucht und diskutiert. Hier unterscheiden sich Chlor und Brom relativ stark und haben spezifische Vor- und Nachteile. Der Preis für Chlor ist etwa um den Faktor 10 niedriger als für Brom, was allerdings nur ins Gewicht fällt, wenn ein Teil des Halogens im Zyklus verloren geht und ersetzt werden muss. Dafür ist der Energieaufwand für die Regeneration von Brom aus HBr aufgrund der geringeren H-Br Bindungsenergie wesentlich geringer als für die Regeneration von Chlor. Insbesondere die Deacon Reaktion zur HCl Spaltung mit O<sub>2</sub> [38, 39], wie z.B. von Sumitomo untersucht [75] sind als kritisch anzusehen. Wenn der Verlust von Halogen während des Prozesses vermieden wird, kann davon ausgegangen werden, dass die einfachere Spaltung von HBr im direkten Vergleich zu HCl den entscheidenden Vorteil darstellt.

Mit Rückblick auf die Überlegungen aus Kapitel 1, dass die Halogenierung von H<sub>2</sub>S die problematischere Reaktion beim Einsatz von Brom darstellt, kombiniert mit der gewonnenen Erkenntnis, dass Brom H<sub>2</sub>S vollständig umsetzt, wird Brom an dieser Stelle gegenüber Chlor favorisiert und im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich untersucht.

## 2.5 Zusammenfassung

Nachdem in Kapitel 1 dieser Arbeit dargelegt wurde, wie Halogene im Zusammenhang mit Wasserstoffgewinnung eingesetzt werden können, wurde hier die Möglichkeit untersucht, Schwefelwasserstoff durch Chlor und Brom in einer Gasphasenreaktion zu spalten, um aus den Halogenwasserstoffen in einem späteren Prozessschritt H<sub>2</sub> zu erhalten und gleichzeitig H<sub>2</sub>S in einer Redoxreaktion in Schwefel zu überführen.

### Abschnitt 2.1: Stand der Technik

Es werden verschiedene Möglichkeiten zur Neutralisation von Schwefelwasserstoff beschrieben und diskutiert. Die weltweit am weitesten verbreitete Methode ist bis heute der Claus-Prozess, bei welchem H<sub>2</sub>S durch kontrollierte Sauerstoffzufuhr zu Schwefel und Wasser umgesetzt wird. Dennoch ist der Claus-Prozess nicht einwandfrei, weshalb auch alternative Methoden zur H<sub>2</sub>S-Entfernung aufgezeigt werden. Darüber hinaus werden wichtige stoffliche Eigenschaften der Reaktanten und Produkte der H<sub>2</sub>S-Halogenierung vorgestellt.

### Abschnitt 2.2: Thermodynamische Untersuchungen

Hier werden die zu untersuchenden Haupt- und Nebenreaktionen einer thermodynamischen Betrachtung unterzogen. Es wird festgestellt, dass beide Hauptreaktionen durchführbar sind, da sowohl  $\Delta H_R$  als auch  $\Delta G_R$  für die H<sub>2</sub>S-Chlorierung und -Bromierung stark negativ sind, wobei die Exothermie der Chlorierung etwa doppelt so hoch wie die der Bromierung ist,

weshalb mit starker Wärmeentwicklung gerechnet wird. Außerdem kann erwartet werden, dass bei der Chlorierung Nebenprodukte in Form der chlorierten Schwefelverbindungen  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  gebildet werden.

### **Abschnitt 2.3: Aufbau und Durchführung**

Die Versuchsanlagen für die Bromierung und Chlorierung von  $\text{H}_2\text{S}$  werden detailliert beschrieben, wobei besonderes Augenmerk auf Sicherheitsaspekte gelegt wird. Durch sorgfältige Materialauswahl bei der Anlage und durch elektronische Überwachung aller sicherheitsrelevanten Vorgänge kann die Anlage vollständig per Fernsteuerung am Computer bedient werden. Darüber hinaus ist eine zweifache Probennahme möglich, was die erhaltenen Ergebnisse validiert und Messfehler teilweise ausgeschlossen werden können. Bei allen Experimenten kann der Umsatz des Halogens und die Ausbeute des Halogenwasserstoffs bestimmt werden.

### **Abschnitt 2.4: Ergebnisse und Diskussion**

Aus den experimentellen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass Schwefelwasserstoff sowohl in der Bromierung als auch in der Chlorierung nahezu vollständig umgesetzt wird und allenfalls noch Spuren von  $\text{H}_2\text{S}$  im Abgas vorhanden sind. Die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierung liefert bei  $600\text{ °C}$ , 3 s Verweilzeit und 10 % Bromüberschuss vollständige HBr-Ausbeuten. Da die  $\text{H}_2\text{S}$ -Chlorierung thermodynamisch günstiger als die Bromierung ist, liegen die Parameter mit  $550\text{ °C}$ , 2 s und 10 % noch etwas niedriger. Der Halogenüberschuss von 10 % ist bei allen Versuchsreihen sehr relevant; ein niedrigerer Überschuss von 0 % oder 5 % führt in keinem Experiment zu vollständigen Ausbeuten.

Während bei der Bromierung die Bildung von Nebenprodukten ausgeschlossen wurde, liegt die begründete Vermutung vor, dass es bei der  $\text{H}_2\text{S}$ -Chlorierung zur Bildung von Schwefelchloriden kommt. Der Beweis dafür konnte jedoch aus Sicherheitsgründen nicht erbracht werden. Insgesamt scheinen die Nebenprodukte jedoch hilfreich für die Reaktion zu sein, da sie einerseits überschüssiges Chlor in der Reaktionszone binden und andererseits relativ leicht in Chlor und Schwefel überführt werden können.

Reaktionstechnisch eignen sich sowohl  $\text{Cl}_2$  als auch  $\text{Br}_2$  für die Spaltung von  $\text{H}_2\text{S}$ . Welches Halogen weiterhin eingesetzt wird, hängt von Überlegungen hinsichtlich des Gesamtprozesses ab. Da für die Regeneration von Brom weniger Energie benötigt wird als für Chlor, wird ersteres für die folgenden Experimente und Simulationen verwendet.

# 3 Experimentelle Bromierung von Biomasse

---

---

## **Überblick**

Biomasse stellt, nach Schwefelwasserstoff, den zweiten Ausgangsstoff für den untersuchten Bromierungszyklus dar. Durch experimentelle Studien soll hier die Frage beantwortet werden, ob Biomasse für den Bromierungszyklus eingesetzt werden kann. Dabei wird vor allem der Frage nachgegangen, ob Biomasse vollständig und ohne Nebenprodukte umgesetzt werden kann.

### **Abschnitt 3.1: Stand der Technik**

Es werden die vielfältigen Methoden zur Energieerzeugung aus Biomasse beschrieben, wobei Wärme, elektrischer Strom oder Biokraftstoffe als Produkte gebildet werden können. Ebenfalls werden publizierte Ergebnisse zur Halogenierung von Biomasse vorgestellt.

### **Abschnitt 3.2: Versuchsaufbau und Durchführung**

Der zur Bromierung von Biomasse eingesetzte Reaktor und die Versuchsdurchführung werden vorgestellt, wobei auch ein Screening und eine Auswahl der verschiedenen Biomassen für die Experimente erfolgt. Weiterhin wird erläutert, wie und warum das Reaktionsgemisch auf Nebenprodukte untersucht wird.

### **Abschnitt 3.3: Experimentelle Ergebnisse und Diskussion**

Die erhaltenen Ergebnisse aus den Bromierungen werden vorgestellt und diskutiert. Dabei wird neben der Variation der Reaktionszeit besonders auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Biomasse-Einsatzstoffen eingegangen. Die Ergebnisse der Analysen zu möglichen Nebenprodukten werden ebenfalls wiedergegeben.

### **Abschnitt 3.4: Zusammenfassung**

Die Befunde der Arbeit mit Biomasse werden rekapituliert und auf die wesentlichen Erkenntnisse reduziert. Die experimentellen Ergebnisse bilden die Grundlagen für die durchgeführten Simulationen in Kapitel 5.

---



### 3.1 Stand der Technik

Pflanzliche Biomasse wird mithilfe von Sonnenlicht aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet, wobei auch Sauerstoff als Nebenprodukt entsteht. Primär entstehen dabei  $\text{C}_5$ - und  $\text{C}_6$ -Zucker, welche, durch Polymerisation von Glucose, Cellulose und Hemicellulose bilden. Die dritte Hauptkomponente von Biomasse, Lignin, wird aus substituierten aromatischen Verbindungen gebildet und verleiht der Pflanze zusammen mit Cellulose und Hemicellulose ihre Stabilität. Davon abgesehen bilden Pflanzen oft Verbindungen, um Energie leicht zugänglich zu speichern, wie z.B. Zucker oder Stärke. Biomasseprodukte fallen häufig als Abfall in Industrie oder Landwirtschaft aber auch im Haushalt an, und werden zu großen Anteilen nicht weiterverwendet. Dazu kommt noch die Tatsache, dass Biomasse ein  $\text{CO}_2$ -neutraler oder sogar  $\text{CO}_2$ -negativer Energieträger sein kann [76], da Pflanzen in ihrer Wachstumsphase  $\text{CO}_2$  aus der Umgebung aufnehmen.

Aufgrund dieser Tatsachen forscht die Menschheit seit jeher an Prozessen zur Energieerzeugung aus Biomasse [77, 78]. Eine einfache Möglichkeit ist die Verbrennung, wodurch primär Wärme erzeugt wird, wobei über Dampfturbinen aber auch Stromerzeugung möglich ist (Combined Heat and Power, CHP). Die Verbrennung von Holz findet in vielen Haushalten Verwendung, wobei sich in skandinavischen Ländern ein großer Markt für Biomassen-basierte Fernwärmesysteme und CHP gebildet hat [79]. Typischerweise wird die Verbrennung von Biomasse in der Papier- und Zellstoffindustrie eingesetzt, um Abfälle weitestgehend verwerten zu können.

Außerdem kann Biomasse vergast werden, wobei ein brennbares Gasgemisch entsteht, was dann energetisch oder zur Produktion von Chemikalien genutzt werden kann [80]. Die Hauptkomponenten des Gemisches bei kontrollierter Zugabe von  $\text{O}_2$  sind  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ , wobei deren Anteile je nach eingesetzter Biomasse und Sauerstoffzufuhr variieren können [81]. In Abwesenheit von  $\text{O}_2$  entsteht bei der Pyrolyse von Biomasse ein Gemisch aus Biogas, Ölen und Kohle. Aufgrund des verglichen mit fossilen Rohstoffen sehr niedrigen Schwefelgehalts, welcher oft als Katalysatorgift wirkt, ist auch eine katalytische Vergasung gut möglich und wird intensiv erforscht [81, 82].

Ein weiterer großer Forschungszweig beschäftigt sich mit der Herstellung von auf Biomasse basierender Kraftstoffe wie Biomethanol, Bioethanol oder Biodiesel [83, 84]. Da die gängigen fossilen Rohstoffe nicht in Zeitskalen, welche für die Menschheit relevant sind, neu gebildet werden, sind schnell wachsende Pflanzen eine interessante Alternative zur Treibstoffherstellung. Zusätzlich zu Bodenpflanzen wird auch die mögliche Nutzung von Meerespflanzen erforscht [85]. In diesem Zuge untersuchten Dumesic et al. in einer Reformierungsreaktion (Aqueous-phase Reforming, APR) die katalytische Herstellung von kurzkettigen Alkanen sowie Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen [191, 192]. Dabei wurden erneuerbare, Biomasse-basierte Ausgangsstoffe wie Glucose und Sorbitol eingesetzt. Die in dieser Arbeit thematisierte Reaktion ähnelt dem APR in mehrfacher Hinsicht, da auch

hier eine Reaktion in wässriger Phase untersucht wird, welche die langkettigen Biomassen-Moleküle in HBr, und letztendlich in Wasserstoff, umwandelt.

Die wichtigsten Möglichkeiten, um Biomasse energetisch oder stofflich zu nutzen sind in Abbildung 3.1 zusammengefasst. Hierbei ist anzumerken, dass bisher keine großtechnische Methode zur Erzeugung von reinem H<sub>2</sub> aus Biomasse aufgeführt ist, wie es in dieser Arbeit angestrebt wird.

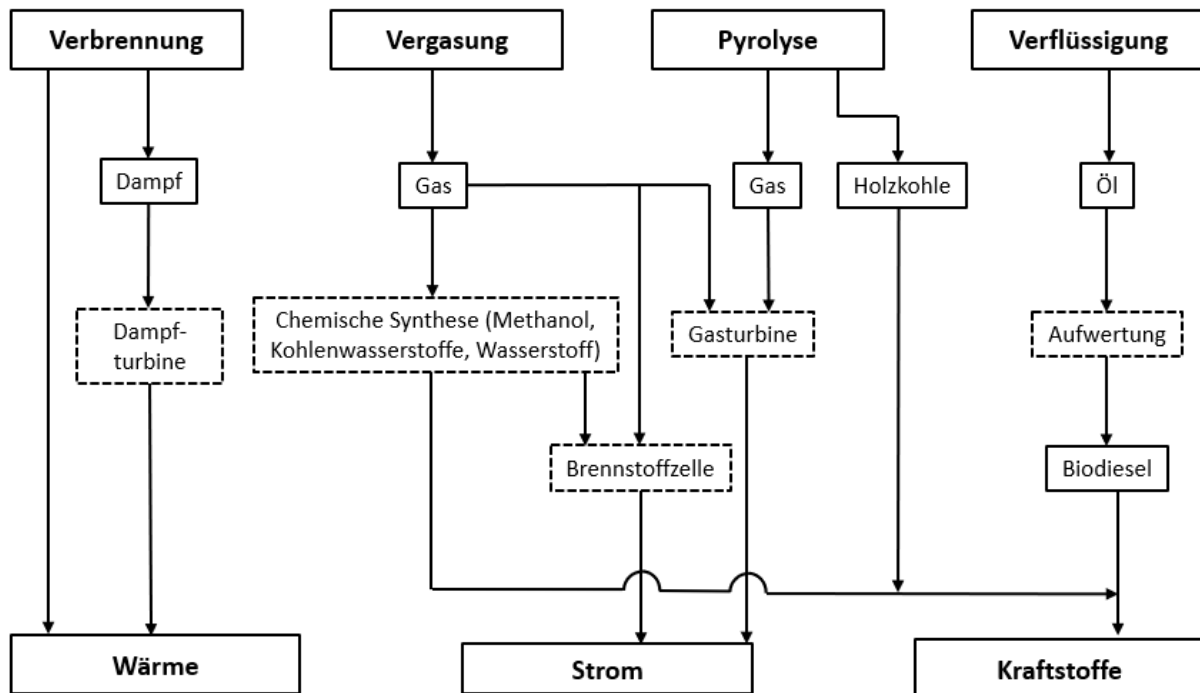
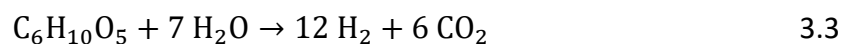


Abbildung 3.1: Thermochemische Möglichkeiten zur Umwandlung von Biomasse, angepasst aus [86].

In der vorliegenden Arbeit wird ein Reaktionszyklus untersucht, bei welchem Biomasse in zwei Schritten zu Wasserstoff und CO<sub>2</sub> umgewandelt wird. Den ersten Schritt stellt dabei die Bromierung von Biomasse dar, wobei HBr und CO<sub>2</sub> gebildet werden (Gl. 3.1 – 3.3). Zur Vereinfachung wird für Biomasse die vereinfachte Summenformel von Cellulose verwendet. Das entstandene HBr wird in einem angedachten zweiten Reaktionsschritt elektrolysiert, wobei das eingesetzte Br<sub>2</sub> zurückgewonnen wird und gleichzeitig H<sub>2</sub> entsteht. In diesem Kapitel der Arbeit wird ausschließlich der erste Reaktionsschritt, die Bromierung von Biomasse, behandelt, während die Regeneration von Brom in Kapitel 4 näher untersucht und der Zyklus in Kapitel 5.2 im Gesamten dargestellt wird.



Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Prozessen wird hier als Reagenz  $\text{Br}_2$  verwendet, dafür allerdings reiner Wasserstoff mit hoher Ausbeute erhalten. Die Idee ist dabei nicht neu und wurde in allgemeiner Form schon 1978 von Rockwell International in Patentform veröffentlicht [87]. Die Autoren untersuchten die Umsetzung von Biomasse mit Chlor, Brom, Iod bei Temperaturen von etwa 250 °C und Drücken von 7 – 12,5 MPa in Bezug auf die Ausbeute von HBr. Aus einem später veröffentlichten Patent können weitere Daten über die Bromierung von Biomasse und Kohle entnommen werden [88]. Die vorliegende Arbeit will die bestehenden Ergebnisse erweitern, indem verschiedene Biomassen gezielt auf die HBr-Ausbeuten untersucht werden. Zusätzlich soll die mögliche Bildung von Nebenprodukten während der Bromierung analysiert werden.

## 3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Im folgenden Kapitel wird der Aufbau des Reaktors zur Bromierung von Biomasse sowie die experimentelle Vorgehensweise erläutert. Die Ziele der Versuchsreihen sind eine möglichst vollständige Bromierung von verschiedenen Arten von Biomasse sowie die Untersuchung auf mögliche Nebenprodukte.

### 3.2.1 Versuchsaufbau und Sicherheit

Da die Bromierung von Biomasse nach Gl. 3.1 bei Temperaturen von über 200 °C durchgeführt wird, wo aufgrund von Gasbildung auch Überdruck entstehen kann und darüber hinaus mit den giftigen und ätzenden Chemikalien Brom und Bromwasserstoff gearbeitet wird, sind bei der Auswahl des Reaktionsgefäßes besondere Vorsichtsmaßnahmen zu treffen. Daher werden sämtliche Versuche in einem mit PTFE ausgekleideten Hochdruckreaktor der Firma Berghof vom Typ DB-300 durchgeführt, welcher schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt ist [89].

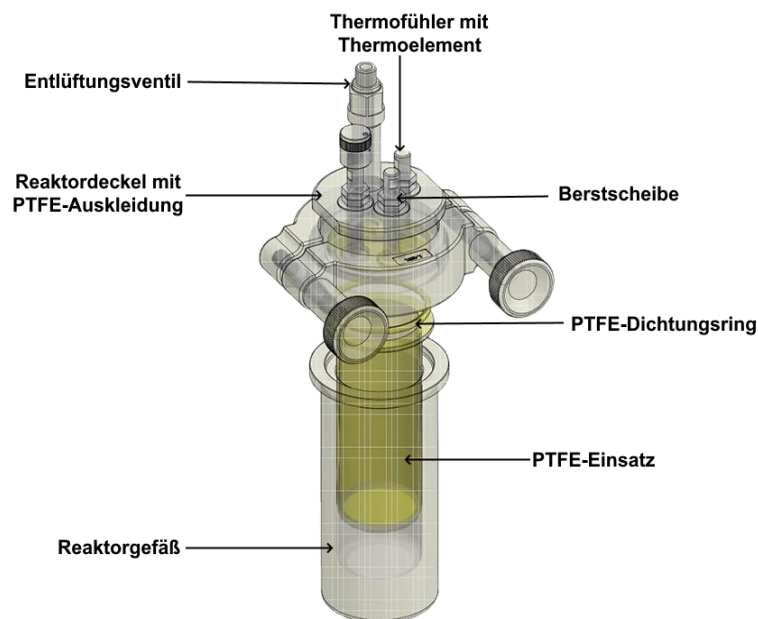


Abbildung 3.2: DB-300 Reaktor der Firma Berghof für die Bromierung von Biomasse, übernommen aus [89].

Der Reaktor DB-300 wird über einen Edelmantel auf bis zu 230 °C geheizt und per Flansch verschlossen, sodass der apparative Maximaldruck 200 bar beträgt. Alle Medienberührenden Teile sind aus PTFE (in Abbildung 3.2 gelb dargestellt), Reaktordeckel und Reaktionsgefäß werden über einen Dichtungsring abgedichtet. Zur Sicherheit verfügt der Reaktor über eine Berstscheibe und ein Entlüftungsventil. Der einzige Nachteil besteht darin, dass bei diesem Modell kein Rührer installiert ist, daher kann das Reaktionsgemisch nur über eine Magnetplatte gerührt werden, womit eine gleichmäßige Durchmischung der Reaktanten nicht immer gewährleistet werden kann. Der Heizprozess wird über eine Temperaturkontrolleinheit gesteuert, wobei ein Thermoelement mit PTFE-Auskleidung zum Einsatz kommt.

Aufgrund der hohen Temperatur, des hohen Drucks und der Giftigkeit der Reaktanten sind verschiedene Sicherheitsaspekte zu beachten. Erstens wird der gesamte Versuch im Laborabzug aufgebaut, damit im Fall einer Leckage kein Brom bzw. HBr in die Umgebung gelangt. Weiterhin kommen spezielle Handwarngeräte für HBr und Br<sub>2</sub> zum Einsatz, welche die Gase im ppm Bereich detektieren und eventuelle Leckagen schnell entdecken können. Um das Risiko für Leckagen dennoch zu minimieren, werden vor jedem Versuch Dichtigkeitsprüfungen durchgeführt und nur bei einem dichten Reaktor der Versuch gestartet. Zuletzt wird immer eine Sprühflasche mit einer wässrigen Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumthiosulfat bereitgehalten, um alle gefährlichen Stoffe notfalls neutralisieren zu können.

#### 3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche zur Bromierung von Biomasse haben zwei wesentliche Ziele. Erstens sollen für verschiedene Biomasse-Einsatzstoffe der Reaktionsumsatz an Br<sub>2</sub> und die HBr-Ausbeute bestimmt werden und zweitens soll das Reaktionsgemisch auf mögliche Nebenprodukte analysiert werden. Die Bromierung läuft für beide Versuchsreihen identisch ab, bei der Analyse auf Nebenprodukte folgt eine Derivatisierung.

Für die Bestimmung von Umsatz und Ausbeute werden Reaktionszeiten von  $t = 1$  h, 2 h und 4 h untersucht, wobei immer die höchstmögliche Temperatur von  $T_R = 210$  °C zum Einsatz kommt; bei höheren Temperaturen wird der PTFE-Einsatz des Reaktors beschädigt. Zuvor wurden Vorversuche mit  $T = 180$  °C durchgeführt, wie in Anhang 7.3 dargestellt ist.

Zuerst werden 85 mL bidestilliertes H<sub>2</sub>O abgemessen und in den Reaktor gefüllt; Wasser dient hier als Reaktant (siehe Gl. 3.1), aber auch als Lösungsmittel für Brom und wird daher im Überschuss zugegeben. Dann werden möglichst genau 3,0 g Brom abgewogen und ins Reaktionsgefäß gegeben, wobei die Waage aufgrund der Giftigkeit von Br<sub>2</sub> ebenfalls im Abzug stehen muss und es durch den Luftzug zu Ungenauigkeiten bei der Einwaage kommen kann. Es wurden daher Abweichungen von bis zu 10 % festgestellt, was bei der nachfolgenden Einwaage der Biomasse berücksichtigt wurde, um stöchiometrische Verhältnisse der Edukte zu garantieren. Nach Zugabe der Reaktanten wird der Reaktor verschlossen und auf 210 °C aufgeheizt, wobei dieser Prozess aufgrund der Größe des Reaktors wenige Minuten in Anspruch nimmt. Die Mischung ist also bei jedem Versuch etwas länger heiß als in der

Reaktionszeit angegeben. Nach Ablauf der Versuchszeit wird der Reaktor so schnell wie möglich mit Eiswasser auf Raumtemperatur abgekühlt. Sobald der Siedepunkt von Brom ( $T_{Sied} = 58,8\text{ °C}$ ) unterschritten ist, kann der Reaktor geöffnet und das Gemisch analysiert werden [55]. Die eingesetzten Analysemethoden entsprechen denen, welche in Kapitel 2.3.3 ausführlich beschrieben wurden. Zur Analyse des Umsatzes kann das nicht umgesetzte  $\text{Br}_2$  über iodometrische Titration quantifiziert werden und zur Bestimmung der Ausbeute wird das entstandene  $\text{HBr}$  mit  $\text{NaOH}$  titriert. Beide Analysen erfolgen über automatische Titratoren, wodurch potenzielle Fehler durch manuelle Titration erheblich verringert werden.

Zusätzlich zu Reaktionsumsatz und Ausbeute soll überprüft werden, ob bei der Bromierung von Biomasse mit Nebenprodukten zu rechnen ist. Insbesondere soll untersucht werden, ob bei dieser Reaktion bromierte Dioxinverbindungen entstehen können. Diese Verbindungen, welche in Abbildung 3.3 dargestellt sind, entstehen hauptsächlich bei der Herstellung von organischen Bromverbindungen oder bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Brom [90]. Insbesondere chlorierte Dioxinverbindungen sind äußerst giftig für Menschen, weshalb anzunehmen ist, dass bromierte Dioxine ähnliche Eigenschaften besitzen [91]. Darüber hinaus lagern sich Dioxine aufgrund ihrer organischen Struktur im menschlichen Fettgewebe an, weswegen bis heute keine Möglichkeit zur Entgiftung bekannt ist [92]. Aus diesem Grund ist bei technischen Prozessen besonders darauf zu achten, die Bildung von Dioxinverbindungen zu vermeiden.

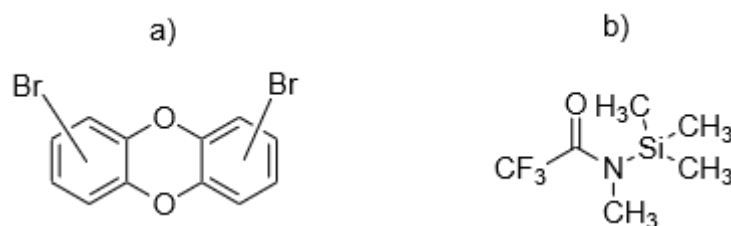


Abbildung 3.3: Strukturformeln von a) bromierten Dibenzodioxinen und b) MSTFA.

Zur Analyse auf Nebenprodukte werden die in der Produktlösung enthaltenen Verbindungen nach Literaturvorschrift dreimal mit Toluol oder Ethylacetat (EtAc) extrahiert, dann mit *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoracetamid (MSTFA), gezeigt in Abbildung 3.3 b), derivatisiert [93] und anschließend per Kombination aus Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS) beim Institut für Umweltforschung (INFU) der TU Dortmund analysiert. Nach Trocknung der Proben mit Dichlormethan (DCM) unter einem Stickstoffstrom wird MSTFA zugegeben, die Probe zentrifugiert und der Überstand zur GC/MS-Analyse geschickt. Die Einsatzstoffe, welche für die Experimente zur Nebenproduktanalyse zum Einsatz kommen, sind Papier (Cellulose), Saccharose und Pflanzenblätter.

### 3.2.3 Auswahl der Biomassen

Neben der generellen Durchführbarkeit der Reaktion wird außerdem untersucht, wie gut sich verschiedene Proben von Biomasse bromieren lassen. Zu diesem Zweck wird ein Edukt-Screening durchgeführt, um verschiedene Biomassen zu testen, welche sich möglichst stark in

ihrer atomaren Zusammensetzung, ihrem Mahlgrad, ihrem Wassergehalt und anderen Eigenschaften unterscheiden.

Die häufigste in Pflanzen vorkommende organische Verbindung ist Cellulose, weshalb die erste Versuchsreihe mit reiner Cellulose als Edukt durchgeführt wird, um zu überprüfen, ob die Bromierungsreaktion zur Spaltung von Biomasse geeignet ist. Für diese Versuche wird Papier verwendet, was zu ca. 98 % aus Cellulose besteht. Das verwendete Papier wird vor den Versuchen in Stücke mit einer Größe von wenigen Quadratzentimetern zerkleinert, was im Vergleich zu den folgenden Biomasse-Proben eher grob ist.

Ein weiteres wichtiges organisches Molekül ist Stärke, welches wie Cellulose aus verknüpften Glucose Monomeren besteht, allerdings sind diese bei Stärke  $\alpha$ -glycosidisch und bei Cellulose  $\beta$ -glycosidisch verknüpft [94]. Stärke wird einerseits als Einsatzstoff gewählt, um zu untersuchen, ob der Unterschied der Monomer-Verknüpfung eine Rolle bei der Bromierung spielt, andererseits weist die eingesetzte Speisestärke sowohl eine hohe Reinheit von 99,99 % auf und liegt als feines Pulver vor, was Unterschiede im Mahlgrad deutlich machen kann.

Da nicht nur die erwähnten reinen Einzelbestandteile von Biomasse, sondern auch real vorkommende Einsatzstoffe untersucht werden sollen, wurden im Folgenden weitere Formen von Biomasse nach speziellen Kriterien ausgewählt. Zunächst ist es vorteilhaft, wenn der Einsatzstoff in großen Mengen und kostengünstig anfällt, wie zum Beispiel als Abfallprodukt in der Landwirtschaft, und anderweitig nicht gut nutzbar ist. Zweitens sollte die Biomasse nach Möglichkeit eine präzise chemische Zusammensetzung besitzen, um die ablaufende Reaktion möglichst gut auswerten und charakterisieren zu können, auch wenn die genauen Zusammensetzungen aller natürlichen Einsatzstoffe im Rahmen dieser Forschungen nur abgeschätzt werden. Weiterhin wird von Parker et al. in einem Patent angegeben, dass sich bei der Bromierung von Biomasse Ascherückstände bilden können [88]. Falls Asche in großen Mengen entsteht, kann  $\text{Br}_2$  von dieser gebunden werden, was zu Produktverlusten und Recyclingproblemen beim Brom führen könnte. Dies soll durch Biomassen mit hohem Ascheanteil verifiziert werden; falls die Überlegung zutreffend ist, wären hohe Ascheanteile im späteren Prozess dringend zu vermeiden.

Als erstes biogenes Einsatzprodukt wird Stroh ausgewählt. Die getrockneten Halme und Blätter, welche nach dem Dreschen von Getreide auf dem Feld zurückbleiben, werden als Stroh bezeichnet und hauptsächlich als Nährstoff sowie für landwirtschaftliche Nutzflächen verwendet [95]. Für die Bromierung wird Gerstenstroh eingesetzt, da für dieses eine genaue chemische Zusammensetzung vorliegt, welche in Tabelle 3.1 aufgeführt ist.

Weiterhin wird Heu als biogener Einsatzstoff aus der Landwirtschaft untersucht. Als Heu gilt getrocknete Biomasse von Gräsern, Kräutern und Hülsenfrüchten, wobei im Unterschied zum Stroh sämtliche Samen noch vorhanden sind und der Eiweißgehalt etwas höher liegt [96]. Davon abgesehen sind sich Heu und Stroh relativ ähnlich und der Vergleich soll dazu dienen herauszufinden, wie groß der Eiweißgehalt der Probe auf Umsatz und Ausbeute ist. Wie schon angesprochen können genaue stoffliche Zusammensetzungen im Rahmen dieser Arbeit nur

abgeschätzt werden, jedoch liegt der Aschegehalt von Heu mit ca. 7 % etwas höher als der von Stroh [96], die übrigen Stoffdaten sind in Tabelle 3.1 zu finden. Als Einsatzstoff wird Heu von einem Feld aus dem westlichen Ruhrgebiet genutzt, das im ersten Schnitt des Jahres 2020 bodengetrocknet wurde.

Das nächste biogene Einsatzprodukt das oft als Abfall anfällt und daher untersucht wird ist Holz in Form von Holzspänen, welche in der Forstwirtschaft oder der Holzindustrie als Abfallstoffe anfallen. Durchschnittlich weisen Holzspäne einen Cellulosegehalt von ca. 50 %, und Anteile von Hemicellulose (Polyose) mit ca. 20 % sowie Lignin von 30 % auf [97, 98]. Somit lassen sich durch die Untersuchung von Holz gut Aussagen über den Einfluss von Hemicellulose und Lignin treffen, wenn man die Ergebnisse mit den Experimenten von reiner Cellulose vergleicht. Der Aschegehalt von Holz ist mit ca. 2 % sehr gering und Holzspäne haben einen relativ hohen Wassergehalt von etwa 40 % [99]. Um zu überprüfen, ob der Wassergehalt der Einsatzstoffe Einfluss auf die Ausbeute des HBr besitzt, wird der eingesetzte Wassergehalt des Holzspans durch Lagerung für mehrere Tage bei 130 °C im Ofen verringert. Die genauen Zusammensetzungen sind ebenfalls in Tabelle 3.1 zu finden.

Zuletzt werden typische Lebensmittelabfälle untersucht, angefangen mit Biertreber, welcher bei der Herstellung von Bier anfällt und hauptsächlich aus Spelzen der unlöslichen Stützstoffe von Getreide besteht. Pro Hektoliter Bier fallen zirka 22 kg frischer Biertreber an, der aufgrund seines hohen Eiweißgehalts meist als Futtermittel eingesetzt wird. Bisher wird Biertreber aufgrund seines hohen Wassergehalts nicht als Energiequelle genutzt, jedoch ist das Interesse von Brauereien an der energetischen Nutzung groß, da dies eine geringere Last durch Energiekosten zur Folge hätte [100].

Kaffeesatz ist ein weiterer Abfall der Lebensmittelindustrie, der oft sofort entsorgt wird, keine weitere Verwendung hat und deswegen für den Bromierungsprozess zur Energiegewinnung interessant sein kann. Kaffeesatz besitzt einen Anteil an Lignocellulose von ca. 35 % und mit 4 – 5 % einen relativ hohen Aschegehalt [101]. Aufgrund der hohen Verfügbarkeit von Kaffeesatz und der mangelnden Nutzung wird er in dieser Arbeit ebenfalls untersucht.

Zuletzt soll ein Biomasse-Einsatzstoff ausgewählt werden, der stellvertretend für Bioabfälle aus Haushalten steht. Zu diesem Zweck werden Kartoffeln untersucht, die zu etwa 77 % aus Wasser bestehen und einen Stärkeanteil von 15 % aufweisen [102]. Zusätzlich wird so eine Probe mit hohem Wasseranteil und geringem Ascheanteil von etwa 1 % untersucht. Die genauen Spezifikationen sind, soweit bekannt, in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Zusätzlich sind die verwendeten Proben der einzelnen Biomassen in Abbildung 3.4 als Bilder hinzugefügt, um einen Eindruck über die Beschaffenheit der einzelnen Proben zu ermöglichen.

Tabelle 3.1: Übersicht der Biomasse-Einsatzstoffe für die Bromierung und deren chemische Zusammensetzung [96 - 98, 100 - 103].

|                          | Papier | Stärke | Stroh | Heu  | Holzspan | Holzspan<br>(getrocknet) | Biertreber | Kaffeesatz | Kartoffel |
|--------------------------|--------|--------|-------|------|----------|--------------------------|------------|------------|-----------|
| <b>C / % tr.</b>         | 40     | 40     | 47,5  | 45,1 | 50       | 50                       | 49,2       | -          | -         |
| <b>H / % tr.</b>         | 6,7    | 6,7    | 5,9   | 5,9  | 6,3      | 6,3                      | 6,9        | -          | -         |
| <b>O / % tr.</b>         | 53,3   | 53,3   | 41,1  | 40,7 | 42,8     | 42,8                     | 37,5       | -          | -         |
| <b>N / % tr.</b>         | -      | -      | 0,5   | 1,3  | -        | -                        | 3,2        | -          | -         |
| <b>S / % tr.</b>         | -      | -      | 0,09  | 0,16 | 0,02     | 0,02                     | 0,3        | -          | -         |
| <b>Cellulose / % tr.</b> | 98     | -      | 36-54 | 30,5 | 45-50    | 45-50                    | 24         | 35         | 0,7       |
| <b>Polyose / % tr.</b>   | -      | -      | 22-28 | -    | 15-20    | 15-20                    | 32         | -          | -         |
| <b>Lignin / % tr.</b>    | -      | -      | 14-16 | -    | 25-30    | 25-30                    | 7          | 3          | -         |
| <b>Stärke / % tr.</b>    | -      | 99,9   | -     | 0,3  | -        | -                        | -          | -          | 65        |
| <b>Fette / % tr.</b>     | -      | -      | 2-4   | -    | -        | -                        | 11         | 17         | 1         |
| <b>Eiweiße / % tr.</b>   | -      | -      | -     | 10,1 | -        | -                        | 21         | 10         | 9,5       |
| <b>Asche / % tr.</b>     | -      | -      | 4,8   | 7,1  | 2        | 2                        | 5          | 4,5        | 2,5       |
| <b>Wasser / %</b>        | -      | -      | 15-20 | 14,1 | 38       | 25                       | 80         | -          | 77        |



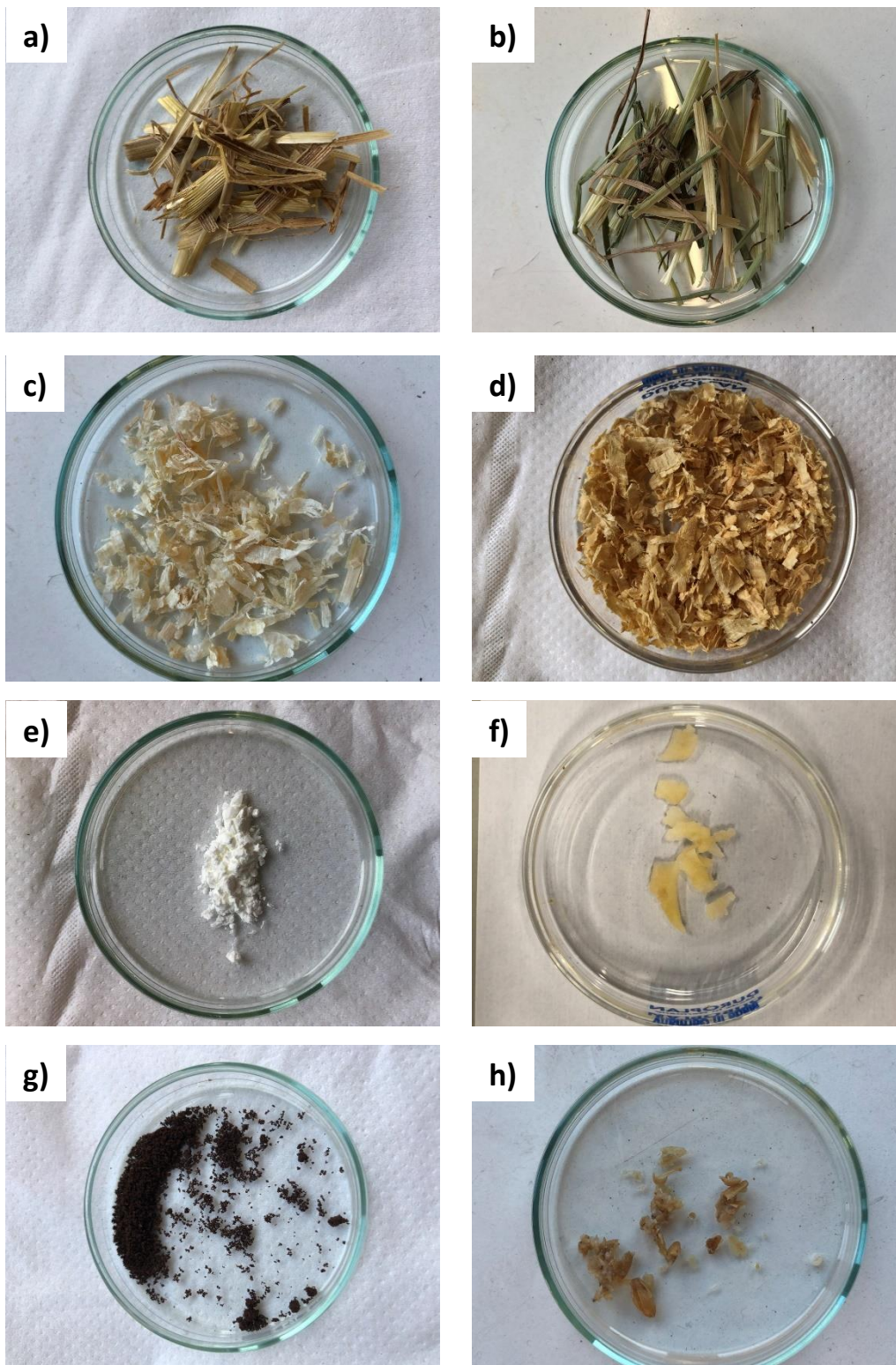


Abbildung 3.4: Zur Bromierung eingesetzte Proben an Biomasse in Petrischalen mit  $d = 10$  cm; a) Stroh, b) Heu, c) Holzspäne (unbehandelt), d) Holzspäne (getrocknet), e) Stärke, f) Kartoffel, g) Kaffeesatz, h) Biertreber.

### 3.3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der beschriebenen Experimente zur Bromierung von Biomasse präsentiert und diskutiert. Beginnend mit der Studie über verschiedene Einsatzstoffe werden die per Titration bestimmten Umsätze und Ausbeuten betrachtet. Anschließend folgt die Analyse der möglicherweise vorhandenen Nebenprodukte aus der Bromierung.

#### 3.3.1 Bromierung verschiedener Biomassen

Bei der Versuchsreihe über mögliche Edukte für die Bromierung werden die zueinander ähnlichen Einsatzstoffe gemeinsam diskutiert, um die erhaltenen Ergebnisse direkt einordnen zu können. Die erhaltenen Ausbeuten werden grafisch miteinander verglichen, wobei der Messfehler der Titration weniger als 1 % beträgt. Als Reaktionstemperatur wird die für das Reaktormaterial PTFE höchstmögliche Temperatur von 210 °C gewählt, die Reaktionszeit variiert zwischen 1 h und 4 h.

Vor der Besprechung der Ergebnisse sei noch erwähnt, dass im untersuchten Reaktionssystem Brom in Wasser gelöst vorliegt, was eine Disproportionierungsreaktion analog zu Gl. 2.26 möglich macht und zu Verfälschungen der Ausbeute führen kann, da HBr in einer Nebenreaktion entsteht, ohne dass Biomasse umgesetzt wird. Um zu überprüfen, wie groß dieser Effekt ist, wurden im Reaktor 70 mL H<sub>2</sub>O mit 1,4 g Br<sub>2</sub> für 1 h auf 180 °C erhitzt, was eine HBr-Ausbeute von 6,5 % ergab. Da kinetische Daten zu Haupt- und Nebenreaktion nicht vorliegen, kann lediglich mit den sehr hohen Ausbeuten der Hauptreaktionen von bis zu 99 % argumentiert werden, dass diese bevorzugt ablaufen und die Nebenreaktion aufgrund des entstehenden sauren Milieus zurückdrängen. Eine leichte Verfälschung der Ergebnisse um wenige Prozent ist dennoch möglich.

#### Papier und Stärke

Die Gemeinsamkeit von den Einsatzstoffen Papier und Stärke ist, dass es sich um die einzigen nahezu reinen Biomassen handelt; beide bestehen fast ausschließlich aus Polymeren der Glucose, bei denen die einzelnen Einheiten lediglich unterschiedlich verknüpft sind. Durch den Vergleich lässt sich eine Aussage darüber treffen, ob die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -glycosidische Verknüpfung eine Auswirkung auf die Bromierungsreaktion hat. Die gemessenen Br<sub>2</sub>-Umsätze und HBr-Ausbeuten sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

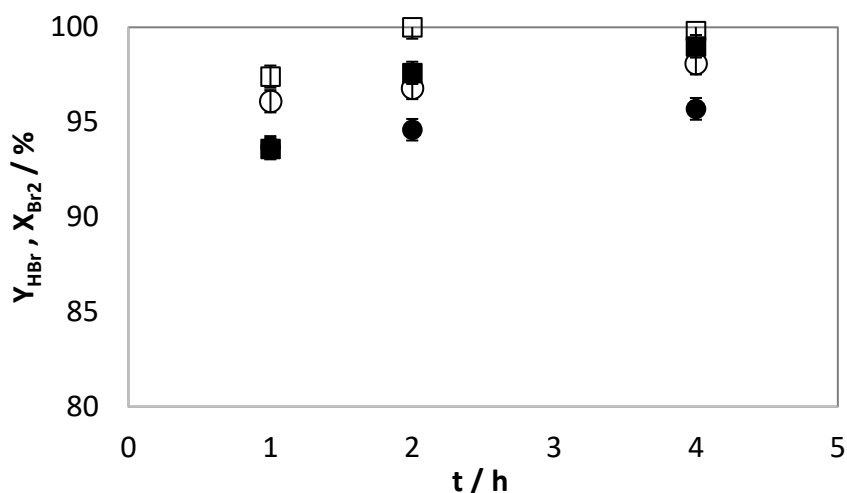


Abbildung 3.5: HBr-Ausbeuten und Br<sub>2</sub>-Umsätze der Bromierung von Papier und Stärke;  $T_R = 210\text{ °C}$ , Papier:  $Y_{HBr}$  (■),  $X_{Br_2}$  (□), Stärke:  $Y_{HBr}$  (●),  $X_{Br_2}$  (○).

Bei Betrachtung der Ergebnisse ist es auffallend, dass für beide Einsatzstoffe Ausbeuten von über 93 % erzielt werden können, bei Papier beträgt die maximale Ausbeute nach  $t = 4\text{ h}$  sogar 99 %. Ein Argument, warum hier keine vollständige Ausbeute erzielt werden kann, ist, dass das eingesetzte Papier nur zu 98 % aus Cellulose besteht, bei den übrigen 2 % kann nur vermutet werden, dass es sich um restliche Bestandteile von Holz handelt. Der Br<sub>2</sub>-Umsatz ist bei Papier für  $t = 2\text{ h}$  und  $t = 4\text{ h}$  vollständig, was bedeutet, dass ein kleiner Teil des Broms zu Nebenprodukten reagiert.

Weiterhin ist es bemerkenswert, dass die Ausbeuten bei der Bromierung von Stärke grade bei langen Reaktionszeiten um bis zu 3 % niedriger liegen als für Papier. Dies mit der  $\alpha$ -glycosidischen Verknüpfung von Stärke zu erklären, wäre etwas weit hergeholt, da doch gleichviel Energie benötigt wird, um die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verknüpfungen der einzelnen Glucose-Moleküle zu spalten. Eine mögliche Erklärung liefern die Br<sub>2</sub>-Umsätze von Stärke, welche anders als bei den Papierversuchen unvollständig sind und daher nahelegen, dass zu wenig Stärke eingewogen wurde und daher beide Analysen niedrigere Werte liefern als erwartet. Dennoch kann für die untersuchten Reinstoffe geschlussfolgert werden, dass die Bromierung so gut wie vollständig mit geringer Bildung von Nebenprodukten ablaufen kann.

### Gerstenstroh und Heu

Als nächstes wurden zwei biogene Produkte der Landwirtschaft als Einsatzstoffe für den Bromierungs-Zyklus untersucht. Gerstenstroh und Heu sind keine Reinstoffe, sondern bestehen zu großen Anteilen aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin (Lignocellulose). Der größte Unterschied in der Zusammensetzung ist, dass beim Heu die eiweißhaltigen Samen der Pflanzen noch enthalten sind, außerdem ist der durchschnittliche Aschegehalt etwas höher. Die Ergebnisse der Analysen sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

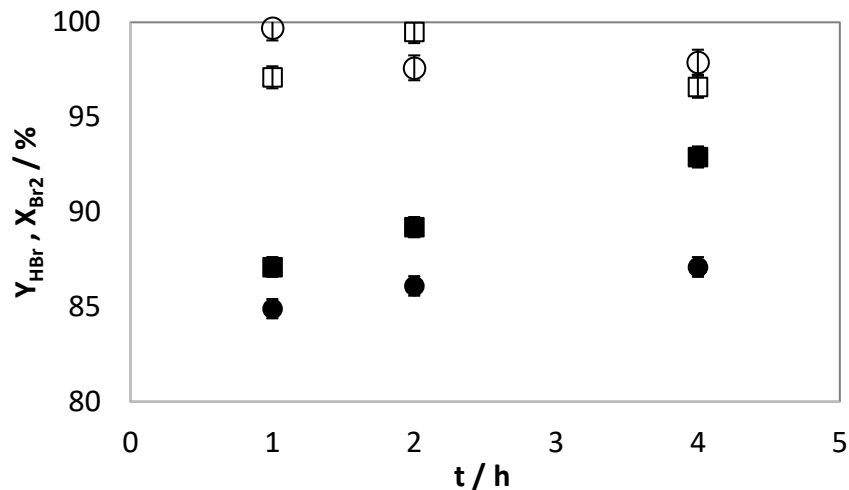


Abbildung 3.6: HBr-Ausbeuten und  $Br_2$ -Umsätze der Bromierung von Stroh und Heu;  $T_R = 210\text{ °C}$ , Stroh:  $Y_{HBr}$  (■),  $X_{Br_2}$  (□), Heu:  $Y_{HBr}$  (●),  $X_{Br_2}$  (○).

Die erste auffällige Beobachtung ist, dass die Ausbeuten der Bromierung von Gerstenstroh und Heu niedriger sind als die Ausbeuten der Reinstoffe. Je nach Reaktionszeit und Edukt liegen diese hier zwischen 85 % und 93 %, während bei Papier, also fast reiner Cellulose, Ausbeuten von bis zu 99% gemessen wurden. Zusammen mit der Tatsache, dass fast vollständige  $Br_2$ -Umsätze erzielt werden, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass bei der Bromierung von Stroh und Heu eine erhöhte Bildung von Nebenprodukten vorliegt. Außerdem steigen die Ausbeuten bei Erhöhung der Reaktionszeit von 2 h auf 4 h noch deutlich an, was ein Indiz dafür ist, dass die maximale Ausbeute noch nicht erreicht ist und etwas höher liegt als die höchste gemessene Ausbeute von  $Y_{HBr,max} = 93\text{ %}$ .

Beim Vergleich von Gerstenstroh und Heu untereinander ist zu erkennen, dass die  $Br_2$ -Umsätze ähnlich hoch liegen, die Ausbeuten beim Einsatzstoff Stroh jedoch größer sind als beim Heu. Diese Beobachtung passt gut zu den zuvor angestellten Überlegungen, wonach die Ausbeute beim Heu aufgrund des hohen Eiweißgehalts von ca. 10 % und des höheren Aschegehalts geringer ausfallen sollte. Eiweiße sind aus Aminosäuren aufgebaut, welche mehr Heteroatome (meist Stickstoff) enthalten als Cellulose oder Lignin, was zur Bildung von Nebenprodukten führen kann. Bezüglich der Asche stand vor den Versuchen die Vermutung im Raum, dass nach der Reaktion bromierte Asche als festes Nebenprodukt im Reaktor verbleiben könne. Das konnte jedoch nicht bestätigt werden, es wurde kein Feststoffanfall beobachtet.

#### Holzspäne

Um den wichtigen Naturstoff Holz zu untersuchen, wurden Holzspäne verwendet, welche in zwei Versuchsreihen bromiert wurden. Zuerst wurden Holzspäne unbehandelt bromiert, wohingegen vor den Versuchen für die zweite Versuchsreihe der Holzspan für 6 Tage bei  $130\text{ °C}$  im Ofen getrocknet wurde, um mögliche Einflüsse auf die Ausbeuten festzustellen. Nach dem fünften Tag wurde der Holzspan nicht mehr leichter, sodass die maximale

Entfeuchtung durch den Ofen erreicht wurde. Es konnten so ca. 10 % des enthaltenen Wassers verdampft werden. Aufgrund des kapillaren Druckes des Holzes konnte der Wassergehalt durch einfaches Trocknen im Ofen nicht weiter verringert werden. Die untersuchten Holzspäne haben Längen von 0,3 mm bis zu 1 cm und eine Dicke von unter einem Millimeter. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 3.7 zu sehen.

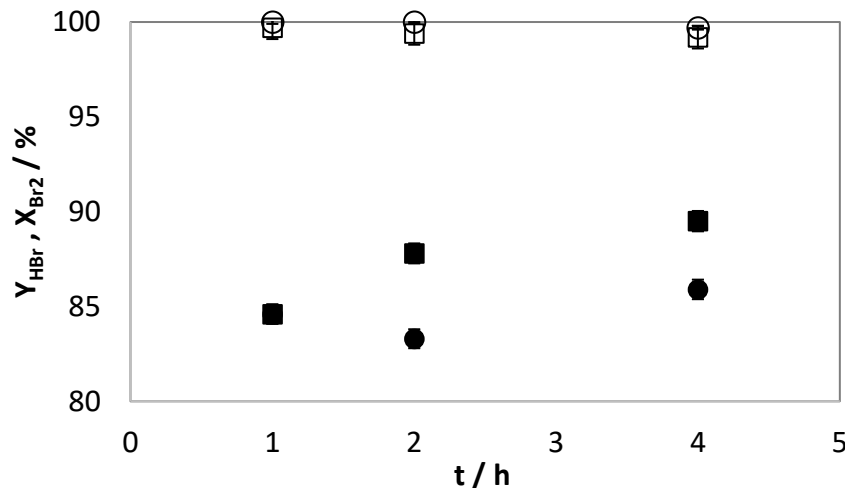


Abbildung 3.7: HBr-Ausbeuten und  $Br_2$ -Umsätze der Bromierung von Holzspänen;  $T_R = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ , Holzspan nass:  $Y_{HBr}$  ( $\blacksquare$ ),  $X_{Br_2}$  ( $\square$ ), Holzspan trocken:  $Y_{HBr}$  ( $\bullet$ ),  $X_{Br_2}$  ( $\circ$ ).

Die  $Br_2$ -Umsätze von Holzspänen liegen bei allen Versuchen über 99 %, die Ausbeuten von allen Versuchen jedoch unter 90 %, was ein deutlicher Hinweis auf bromierte Nebenprodukte ist. Außerdem werden für die Ausbeuten von unbehandelten Holzspänen höhere Werte erzielt als für die im Ofen getrockneten Proben. Zusätzlich zum Verringern des Wassergehalts bewirkt die Trocknung im Ofen außerdem, dass Hemicellulose in kürzere Ketten aufgespalten wird; dies passiert ab etwa  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  [104]. Es ist außerdem denkbar, dass sich durch die Trocknung die Holzoberfläche verändert und die Reaktion deswegen langsamer abläuft, jedoch kann diese Vermutung nicht belegt werden. Weiterhin wurden bei der Bromierung von getrockneten Holzspänen erstmals Ascherückstände beobachtet, was beim nassen Einsatzstoff nicht auftrat und auf strukturelle Veränderungen des Holzes während des Trocknens hindeutet. Zusammenfassend liefern Holzspäne mittelmäßige HBr-Ausbeuten und die Bildung von Nebenprodukten kann nicht ausgeschlossen werden.

### Haushaltsabfälle

Abschließend wurden mehrere Biomassen bromiert, die in großen Mengen als Abfall anfallen und momentan nicht in nennenswertem Maßstab weiterverwendet werden. Biertreber ist ein typischer Brauereiabfall, der außerdem durch eine besondere stoffliche Zusammensetzung auffällt, die sich aufgrund des sehr hohen Eiweiß- und Fettgehalts von den übrigen Einsatzstoffen stark unterscheidet. Ein weiterer Haushaltsabfall ist die Kartoffel bzw. die Kartoffelschale, die, zusammen mit Biertreber, der Einsatzstoff mit dem am Abstand höchsten Wassergehalt von 77 % darstellt. Davon abgesehen besteht eine Kartoffel

größtenteils aus Stärke und Eiweiß und kann mit den Ergebnissen der Bromierung von reiner Stärke verglichen werden. Der Einsatzstoff Kaffeesatz weist durch das vorausgehende Mahlen der Bohnen die kleinste Partikelgröße aller Proben von unter 1,5 mm auf. Es konnten für Kaffeesatz keine genauen Angaben zur stofflichen Zusammensetzung nach dem Brühen gefunden werden, weshalb näherungsweise die Werte für Kaffeebohnen verwendet wurden [105]. Die Ergebnisse der Analysen sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

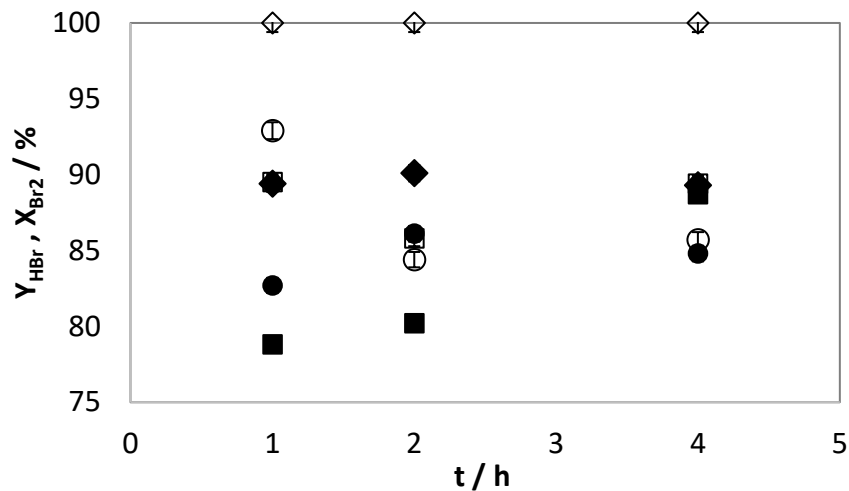


Abbildung 3.8: HBr-Ausbeuten und Br<sub>2</sub>-Umsätze der Bromierung von Haushaltsabfällen;  $T_R = 210\text{ °C}$ , Kartoffel:  $Y_{HBr}$  (■),  $X_{Br_2}$  (□), Treber:  $Y_{HBr}$  (●),  $X_{Br_2}$  (○), Kaffeesatz:  $Y_{HBr}$  (◆),  $X_{Br_2}$  (◇).

Direkt wird deutlich, dass der Br<sub>2</sub>-Umsatz bei den Einsatzstoffen mit hohem Wassergehalt, Kartoffeln und Biertreber, mit  $X_{Br_2} = 84 - 93\%$  deutlich unter den Werten der anderen Messreihen liegt. Erklärt werden kann dies dadurch, dass der Wassergehalt dieser Proben zu gering abgeschätzt wurde und ein Überschuss an Brom zugegeben wurde, weswegen Br<sub>2</sub> nicht komplett abreagierte. Außerdem liegt bei Biertreber der Ausbeutenwert bei  $t = 2\text{ h}$  über dem gemessenen Umsatz, wobei es sich um einen durch Messungenauigkeiten bedingten Fehler handeln muss. Die bestimmten Ausbeuten für Biertreber und Kaffeesatz sind ebenfalls mit  $Y_{HBr} = 79 - 89\%$  die niedrigsten aus allen Messreihen, jedoch sind diese Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten, da durch die falsche Abschätzung des Wassergehalts die Ausbeuten ebenfalls zu niedrig ausfallen müssen, da zu wenig Biomasse eingewogen wurde.

Bei der Bromierung von Kaffeesatz kam es, wie zuvor bei trockenen Holzspänen, zur Bildung von Feststoffrückständen nach der Reaktion. Beim Kaffeesatz waren diese Rückstände leicht rötlich gefärbt, was ein Indiz für Bromverbindungen sein kann. Bei den Analysen von Kaffeesatz zeigt sich, dass einerseits gute Ausbeuten von 90 % erzielt werden können, andererseits wird die maximale Ausbeute und der maximale Br<sub>2</sub>-Umsatz schon nach  $t = 1\text{ h}$  erreicht, was dem feinen Mahlgrad der Probe zugeschrieben werden kann. Eine kleine Partikelgröße führt also, in Übereinstimmung mit den Erwartungen, bei kurzen Reaktionszeiten höheren Umsätzen.

### Trends aus der Studie zu Biomasse Einsatzstoffen

Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse der Studie über verschiedene Einsatzstoffe aus Biomasse diskutiert und Trends aus den einzelnen Versuchen herausgestellt. Eine Auflistung der Ergebnisse der Reaktionszeiten von 1 h und 4 h ist in Tabelle 3.2 zu finden.

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Bromierung verschiedener Biomassen.

| Biomasse-Einsatzstoff | $Y_{HBr}$ (1h) / % | $X_{Br_2}$ (1h) / % | $Y_{HBr}$ (4h) / % | $X_{Br_2}$ (4h) / % |
|-----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| Papier                | 93,6               | 97,4                | 99,0               | 99,8                |
| Stärke                | 93,7               | 96,1                | 95,7               | 98,1                |
| Stroh                 | 87,1               | 97,1                | 92,9               | 96,6                |
| Heu                   | 84,9               | 99,7                | 87,1               | 97,9                |
| Holzspan nass         | 84,6               | 99,7                | 89,5               | 99,2                |
| Holzspan getr.        | 84,6               | 100                 | 85,9               | 99,7                |
| Biertreber            | 82,7               | 92,9                | 84,8               | 85,7                |
| Kaffeesatz            | 89,4               | 100                 | 89,3               | 100                 |
| Kartoffeln            | 78,8               | 89,5                | 88,7               | 89,4                |

Diese Daten zeigen deutlich, dass die gewählten Einsatzstoffe fast vollständig mit Brom zu HBr umgesetzt werden können, die HBr-Ausbeuten reichen dabei von knapp 85 % bis 99 %. Zudem fällt auf, dass die mit Abstand besten Ausbeuten bei Biomassen mit hoher Reinheit, nämlich Papier und Stärke, erzielt werden konnten, bei biogenen Edukten liegen die Werte um bis zu 10 % niedriger. Bei Steigerung der Reaktionszeit von 1 h auf 4 h ist eine mittlere Ausbeutensteigerung von etwa 4 % zu beobachten, wobei die Steigerung, je nach Probe, zwischen 0 % und 10 % liegt.

Das Edukt Brom wird bei fast allen Versuchen nach  $t = 4$  h vollständig umgesetzt, was bei gleichzeitig unvollständigen Ausbeuten bedeutet, dass sich bromhaltige Nebenprodukte bilden können. Die Differenz zwischen Umsatz und Ausbeute nach 4 h beträgt im Mittel 6 %, jedoch sind hier zwischen den einzelnen Proben deutliche Unterschiede zu beobachten. Während die Differenz aus  $X_{Br_2}$  und  $Y_{HBr}$  bei fünf von neun Proben vernachlässigbar gering ist, liegt der Wert für Heu, nasse Holzspäne und Kaffeesatz bei etwa 10 % und für trockene Holzspäne sogar bei 14 %, womit für diese Einsatzstoffe mit signifikanter Bildung von Nebenprodukten zu rechnen ist. Mit dieser Beobachtung stellt sich auch die Frage, ob und wie das Brom aus Nebenprodukten regeneriert werden kann, da ein Bromverlust einen nennenswerten wirtschaftlichen und ökologischen Schaden bedeutet.

Weiterhin kann aus den Daten die Information gezogen werden, ob eine geringere Partikelgröße der Probe Auswirkungen auf die Ergebnisse der Analysen hat. Die Einsatzstoffe mit der geringsten Partikelgröße sind Speisestärke und Kaffeesatz und während die Ausbeuten nach  $t = 4$  h verglichen mit Papier bzw. den anderen Haushaltsstoffen nicht außerordentlich hoch sind, fällt auf, dass beide schon nach einer Reaktionszeit von 1 h fast die maximale

Ausbeute aufweisen. Die mittlere Steigerung der Ausbeuten zwischen  $t = 1$  h und  $t = 4$  h beträgt, wie zuvor erwähnt, 4 %; sowohl Stärke als auch Kaffeesatz liegen mit 2 % sowie 0 % deutlich darunter. Diese Beobachtung dient als Indiz dafür, dass durch die feinen Partikel und die damit größere Oberfläche der Probe die Reaktion insgesamt beschleunigt wird, was mit allgemeinen Überlegungen zu Feststoffreaktionen übereinstimmt.

Der Aschegehalt einer Probe war Bestandteil der den Experimenten vorangegangenen Überlegungen, wobei vermutet wurde, dass anorganische Bestandteile der Asche in der Lage sein könnten, Bromverbindungen zu bilden und damit die Ausbeuten der Versuche zu senken. Vergleicht man die Aschegehalte der biogenen Einsatzstoffe, stellt sich heraus, dass Holzspäne und Kartoffeln einen geringen Aschegehalt von ca. 2 % aufweisen, während dieser bei den übrigen Proben zwischen 4,5 % und 7 % liegt. Tatsächlich aber hat die Biomasse mit der höchsten Ausbeute von 93 %, Stroh, einen relativ hohen Aschegehalt von 4,8 %. Auch bei den übrigen Einsatzstoffen ist diesbezüglich kein Trend feststellbar. Daher lässt sich schlussfolgern, dass sich kein Zusammenhang zwischen hohem Aschegehalt der Probe und niedriger HBr-Ausbeute herstellen lässt.

Abschließend kann diskutiert werden, ob ein hoher Eiweißgehalt in der Probe aufgrund von Heteroatomen wie Stickstoff und Schwefel zu verminderten Ausbeuten führt oder nicht. Zu diesem Zweck können die biogenen Proben in eiweißhaltig (Heu, Birtreber, Kaffeesatz, Kartoffeln) und nicht eiweißhaltig (Stroh, Holzspäne) eingeteilt werden. Tatsächlich liegen die Ausbeuten von nicht eiweißhaltigen Edukten im Durchschnitt um etwa 2 % höher, allerdings werden bei diesem Vergleich alle anderen Aspekte der Proben ausgelassen, was ihn weniger aussagekräftig macht. Vergleicht man die sonst ähnlichen Biomassen Stroh und Heu miteinander, zeigt sich, dass bei Stroh für  $t = 1$  h die Ausbeute  $Y_{HBr}$  um 2 % höher liegt, für  $t = 4$  h sind es fast 6 %, was ein Indiz dafür ist, dass ein hoher Eiweißgehalt die Ausbeute an HBr vermindern kann.

#### 3.3.2 Analyse der Nebenprodukte

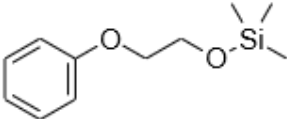
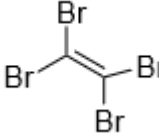
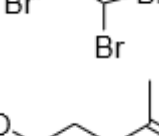
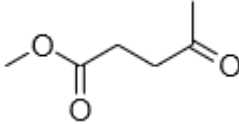
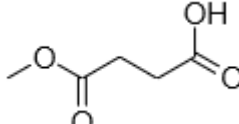
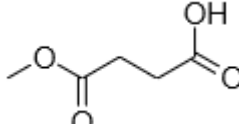
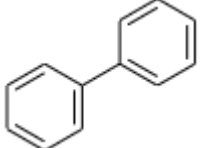
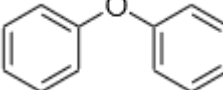
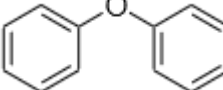
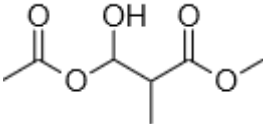
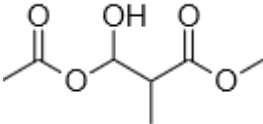
Die verwendeten Analysemethoden bei der Studie über verschiedene Biomasse-Einsatzstoffe erfüllen ihren Zweck bei der Bestimmung von Umsatz und Ausbeute der Reaktionen, darüber hinaus ist die Aussagefähigkeit allerdings begrenzt. Die für viele Messreihen gemessene Diskrepanz zwischen Ausbeute an HBr und Umsatz von  $Br_2$  lässt die Bildung von Nebenprodukten vermuten. Um diesem Verdacht weiter nachzugehen, wurden GC/MS-Analysen durchgeführt, um einige Biomassen Proben nach der Bromierung intensiver auf Nebenprodukte zu untersuchen. Die ausgewählten Biomassen sind Papier, Saccharose und grüne Pflanzenblätter, wobei mit Papier und Saccharose Einsatzstoffe mit bekannter Reinheit und Struktur gewählt wurden, während die Zusammensetzung der Pflanzenblätter nicht eindeutig bestimmt wurde.

Die verschiedenen Einsatzstoffe wurden, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben bromiert, mit Toluol oder Ethylacetat extrahiert, mit MSTFA derivatisiert und abschließend zur GC/MS-Analyse gegeben [93, 181]. Bei der Analyse werden die Moleküle fragmentiert und das Spektrum der



erhaltenen Fragmente aufgenommen. Dieses Spektrum wird dann über Online-Datenbanken mit den Spektren von bereits bekannten Molekülen verglichen, wobei untersucht wird, ob die erhaltenen Spektren weitgehend identisch zu den bekannten sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 dargestellt, die Ähnlichkeit zu den Spektren aus Datenbanken wird über einen Ähnlichkeitsfaktor in Prozent angegeben, wobei nur ein Wert von über 98 % einen verlässlichen Vorschlag für Nebenprodukte bedeutet. Moleküle mit einem geringeren Wert treten entweder in sehr geringen Mengen auf oder sind bei der GC nicht vollständig aufgetrennt worden. Aufgrund der sehr geringen Anzahl an Nebenprodukten sind dennoch alle Strukturen mit einem Wert von über 60 % aufgeführt, um auch eventuell auftretende Strukturen zu diskutieren. Es wurden sowohl derivatisierte als auch nicht derivatisierte Proben untersucht.

Tabelle 3.3: Potenzielle Nebenprodukte der Biomassen-Bromierung aus der GC/MS-Analyse.

| Nr. | Edukt                 | Extraktion     | Derivatisiert | Struktur   | Ähnlichkeit / % |
|-----|-----------------------|----------------|---------------|--|-----------------|
| 1   | Papier                | EtAc           | Ja            |   | 98,3            |
| 2   | Blätter<br>Saccharose | Toluol<br>EtAc | Nein<br>Nein  |  | 88,5            |
|     |                       |                |               |  | 95,1            |
| 3   | Papier<br>Papier      | EtAc<br>EtAc   | Ja<br>Nein    |  | 85,3            |
|     |                       |                |               |  | 77,3            |
| 4   | Papier                | EtAc           | Nein          |  | 77,3            |
| 5   | Saccharose<br>Papier  | EtAc<br>EtAc   | Nein<br>Nein  |  | 70,0            |
|     |                       |                |               |  |                 |
| 6   | Blätter<br>Saccharose | EtAc<br>EtAc   | Nein<br>Nein  |  | 66,4            |
|     |                       |                |               |  | 63,7            |
| 7   | Papier                | EtAc           | Nein          |  | 61,3            |

Die einzige Verbindung, welche einen Ähnlichkeits-Score von über 98 % besitzt und somit eindeutig nachgewiesen werden konnte, ist der mit einer Trimethylsilyl-(TMS)-Schutzgruppe versehene aromatische Alkohol (Nr. 1). Außerdem ist es die einzige Verbindung aus Tabelle 3.3, die mit MSTFA reagiert hat und an welcher die TMS-Schutzgruppe vorhanden ist. Aus dieser Verbindung wird ersichtlich, dass sich bei über 200 °C aromatische Ringe bilden können, im Ausgangsmolekül Cellulose sind diese nicht vorhanden.

Die einzige bromierte Verbindung, die möglicherweise in der Probe enthalten ist, ist Tetrabromethen ( $C_2Br_4$ ) (Nr. 2) mit einem Wert von 88,5 bzw. 95,1 %. Einerseits besteht daher die Möglichkeit, dass bromierte Nebenprodukte entstehen, was zu Bromverlust führen könnte, andererseits sind deren Mengen sehr gering – sonst könnte Tetrabromethen eindeutig nachgewiesen werden – und es konnten keine bromierten Aromaten beobachtet werden, was im Hinblick auf die Möglichkeit der Bildung von bromierten Dioxinen gut ist.

Weiterhin ist es möglich, dass bei der Bromierung von Biomasse Ester-Verbindungen (Nr. 3, 4, 7) als Nebenprodukte entstehen, interessanterweise tritt deren Bildung nur beim Einsatzstoff Papier auf. Mit Ausnahme der Carbonsäure (Nr. 4) führen die Ester jedoch nicht zur Verfälschung der Analyseergebnisse. Außerdem tauchen in der MS-Analyse weitere aromatische Verbindungen (Nr. 5, 6) auf, deren Ähnlichkeitswerte von 64 – 70 % allerdings schon sehr niedrig liegen, weshalb die Relevanz dieses Ergebnisses eher gering ist.

Insgesamt können bei der GC/MS-Analyse, mit Ausnahme von Tetrabromethen, keine bromierten Nebenprodukte nachgewiesen werden, was bedeutet, dass der  $Br_2$ -Verlust bei dieser Reaktion gering ausfallen würde. Außerdem wurden keine bromierten Aromaten gefunden, was die anfängliche Vermutung widerlegt, dass es bei der Bromierung von Biomasse zur Bildung von bromierten Dioxinen kommen könnte; dies ist bei den untersuchten Reaktionsparametern nicht der Fall. Etwas unklar bleibt auch, ob es überhaupt zur signifikanten Bildung von Nebenprodukten kommt, da die Ähnlichkeitswerte zu den Spektren in den Datenbanken durchweg niedrig sind. Nur der TMS-geschützte Alkohol (Nr. 1) konnte eindeutig nachgewiesen werden. Von Tetrabromethen abgesehen, sind die möglichen Nebenprodukte durchweg eher unproblematisch, was die weitere Aufarbeitung zudem erleichtert.

### 3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einsatzstoff Biomasse für eine Anwendung im Bromierungszyklus untersucht. Verschiedene Biomasse-Einsatzstoffe wurden zu  $CO_2$  und  $HBr$  umgewandelt, wobei in einem angedachten zweiten Prozessschritt  $HBr$  zu  $Br_2$  und  $H_2$  zersetzt werden soll. Somit würde Wasserstoff aus Biomasse gewonnen, wobei das vorher von der Biomasse durch Photosynthese gespeicherte  $CO_2$  wieder freigesetzt wird.

#### Abschnitt 3.1: Stand der Technik

Zuerst werden die vielfältigen Methoden zur Energieerzeugung aus Biomasse beschrieben. Neben der klassischen Verbrennung zur Wärmeerzeugung kann über die Kombination mit

einer Dampfturbine auch elektrische Energie gewonnen werden. Weiterhin ist über Vergasung die Erzeugung von Biogas notwendig, welches zur Chemikalienproduktion eingesetzt werden kann. Darüber hinaus können auch flüssige Biokraftstoffe aus Biomasse hergestellt werden.

### **Abschnitt 3.2: Versuchsaufbau und Durchführung**

Hier wird der verwendete Bromierungsreaktor sowie die Versuchsdurchführung bei der Studie über die verschiedenen Biomasse-Einsatzstoffe und der Nebenproduktanalyse detailliert beschrieben. Außerdem werden die verwendeten Biomassen Papier, Stärke, Stroh, Heu, nasse und getrocknete Holzspäne, Birtreber, Kaffeesatz und Kartoffeln im Detail vorgestellt und, wenn möglich, die stoffliche Zusammensetzung genannt.

### **Abschnitt 3.3: Experimentelle Ergebnisse und Diskussion**

Der Ergebnisteil ist in die Studie zu verschiedenen Edukten von Biomasse und die genauen GC/MS-Analysen unterteilt. Bei der Studie zu verschiedenen Einsatzstoffen von Biomasse wurde die Reaktionstemperatur, außer in Vorversuchen, nicht variiert, stattdessen wurde die für den verwendeten Reaktor höchstmögliche Temperatur von 210 °C eingestellt. Es wurden Reaktionszeiten zwischen 1 h und 4 h untersucht, wobei festgestellt wurde, dass das Edukt Brom schon nach  $t = 1$  h in den meisten Fällen fast vollständig umgesetzt ist. Dies gilt insbesondere für fein gemahlene Proben. Die höchste HBr-Ausbeute wurde bei den Edukten mit besonders hoher Reinheit, Papier und Stärke, festgestellt, bei den übrigen Biomassen zeigte sich teilweise eine größere Differenz zwischen Umsatz und Ausbeute, was ein Indiz für die Bildung von Nebenprodukten ist. Entgegen von anfänglichen Überlegungen konnte kein Einfluss des Aschegehalts einer Probe auf die Ausbeute nachgewiesen werden. Allerdings wurde festgestellt, dass bei hohem Eiweißgehalt der Proben die Ausbeuten leicht sinken, was aufgrund von Nebenproduktbildung der Fall sein kann.

Die wichtigen Ergebnisse der Studie über Nebenprodukte sind, dass keine bromierten Aromaten nachgewiesen werden konnten, was die Bildung von hochgiftigen bromierten Dioxinverbindungen ausschließt. Das einzige bromierte Nebenprodukt, was möglicherweise in den Proben enthalten ist, ist Tetrabrommethen. Generell konnten nur sehr wenige Nebenprodukte gefunden werden, oft waren die Mengen zu klein, um diese eindeutig nachzuweisen. Die übrigen möglicherweise gebildeten Stoffe sind aromatische Verbindungen, Carbonsäuren sowie Ester.



## **4 Möglichkeiten zur Regeneration von Brom aus Bromwasserstoff**

---

---

## Überblick

Nachdem in Kapitel 2 und 3 der erste Schritt im Reaktionszyklus, die Halogenierung eines Einsatzstoffes unter Halogenwasserstoffbildung, untersucht wurde, beschäftigt sich dieses Kapitel mit den verschiedenen Möglichkeiten zur Regeneration von Brom.

### **Abschnitt 4.1: Stand der Technik**

Die literaturbekannten Methoden zur Spaltung von HBr in Brom und verschiedene Nebenprodukte werden vorgestellt sowie auf ihre Eignung für den vorgestellten Reaktionszyklus überprüft. Darüber hinaus wird ein thermochemischer auf Metalloxiden basierender Zyklus zur Wasserspaltung beschrieben, welcher für die Anwendung der HBr-Spaltung ebenfalls geeignet ist und im Folgenden experimentell untersucht wird.

### **Abschnitt 4.2: Vorbereitung der Experimente**

Der angesprochene thermodynamische Zyklus besteht aus vier Teilreaktionen, von denen zwei für diese Arbeit relevant sind und daher experimentell untersucht werden. Für beide werden sowohl der Versuchsaufbau als auch die verwendeten Reagenzien vorgestellt, wobei insbesondere auf die Bereitstellung der benötigten Feststoffe eingegangen wird.

### **Abschnitt 4.3: Ergebnisse und Diskussion**

Hier werden die durchgeführten Experimente sowie die gewählten Reaktionsbedingungen beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Dazu gehören zum einen die erhaltenen Umsätze und Ausbeuten und zum anderen die Analysen der Feststoffe vor und nach der Reaktion. Letztlich soll festgestellt werden, ob der untersuchte Reaktionszyklus für die praktische Anwendung zur Regeneration von HBr geeignet ist.

### **Abschnitt 4.4: Zusammenfassung**

Die wichtigsten Ergebnisse der Forschungen und die entsprechenden Schlussfolgerungen werden rekapituliert.

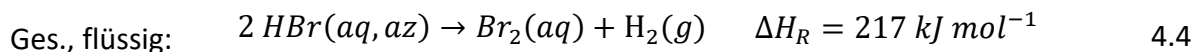
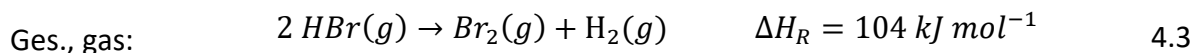
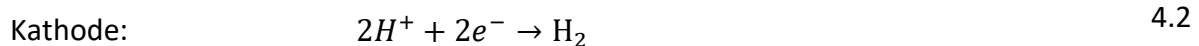
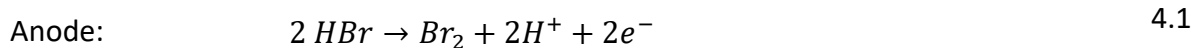
---

## 4.1 Stand der Technik

In diesem Abschnitt werden mit der HBr-Elektrolyse und der HBr-Oxidation mit O<sub>2</sub> die etablierten Methoden zur Gewinnung von Brom aus Bromwasserstoff vorgestellt. Anschließend wird mit einem auf Eisenoxiden basierenden Reaktionszyklus eine neue Methode zur HBr-Spaltung vorgestellt, welche Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit ist. Obwohl Elektrolyse und Oxidation nicht experimentell untersucht wurden, werden die literaturbekannten Forschungen hier vorgestellt, um die Verfahren mit dem untersuchten Eisenoxidzyklus angemessen vergleichen zu können.

### 4.1.1 Elektrolyse von Bromwasserstoff

HBr kann in einem Elektrolyseverfahren durch Einsatz von elektrischem Gleichstrom in seine Elemente aufgespalten werden. Ungewöhnlich ist hier, dass die HBr-Elektrolyse sowohl mit wässrigem als auch mit gasförmigem HBr durchgeführt werden kann [37, 106, 107, 111, 112]. Die beiden Verfahren unterscheiden sich geringfügig voneinander und sollen hier näher beschrieben werden. Für die Anode und Kathode ergeben sich die in Gl. 4.1 - 4.2 beschriebenen Reaktionen [88].



Verglichen mit anderen Elektrolyseverfahren ist die Reaktionsenthalpie sehr niedrig. Zum Beispiel ist für die H<sub>2</sub>O-Elektrolyse mit  $\Delta H_R = 287 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich mehr Energie notwendig. Die Enthalpie für wässriges HBr liegt aufgrund seines ionischen Zustands in Wasser deutlich höher als für gasförmiges HBr. Generell werden für höher konzentrierte Bromwasserstoffsäure-Lösungen geringere Zellspannungen ( $U$ ) benötigt; die Spannung verhält sich hier antiproportional zur Edukt-Konzentration, was in der Praxis vorteilhaft sein kann [113].

Das thermodynamisch nötige Elektrodenpotential, kann über die Nernst-Gleichung in Gl. 4.5 für die allgemeine Reaktion  $\text{Ox.} + n \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red.}$  berechnet werden, wobei  $E_0$  das Standardelektrodenpotential,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $z$  die Anzahl der übertragenen Elektronen,  $F$  die Faraday-Konstante und  $a$  die Aktivität der Reaktionspartner darstellt.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad 4.5$$

Werden die Parameter eingesetzt, liefert die Nernst-Gleichung für die HBr-Elektrolyse mit  $E = 0,58 \text{ V}$  jedoch keine realistischen Werte, da für die Elektrolyse typische Überspannungen zu berücksichtigen sind, welche aufgrund von kinetischen Hemmungen auftreten. Weiterhin

kann die Stromdichte in einer Elektrolysezelle erhöht werden, was zwar die benötigte Spannung weiter erhöht, dafür aber auch den HBr-Umsatz pro Zelle steigert, wodurch insgesamt weniger Zellen benötigt werden. In der Praxis gilt es hier ein Optimum bezüglich der anfallenden Kosten zu finden, da sich bei höheren Stromdichten auch die Standzeit der Zellen verringern kann. Experimentelle Werte für die benötigten Spannungen bei festgelegter elektrischer Stromdichte  $\vec{S}$  für die HBr-Elektrolyse sind in Abbildung 4.1 zu finden und werden mit Spannungswerten für die HCl-Elektrolyse verglichen, welche deutlich höher liegen. Diese Daten unterstützen die am Ende von Kapitel 2 getroffene Entscheidung, Brom anstelle von Chlor als Reagenz für die untersuchten Zyklen zu verwenden. Die zitierten Werte wurden bei 80 °C erhalten, da hohe Temperaturen ebenfalls vorteilhaft sind, solange die Höchsttemperatur der Apparate nicht überschritten wird.

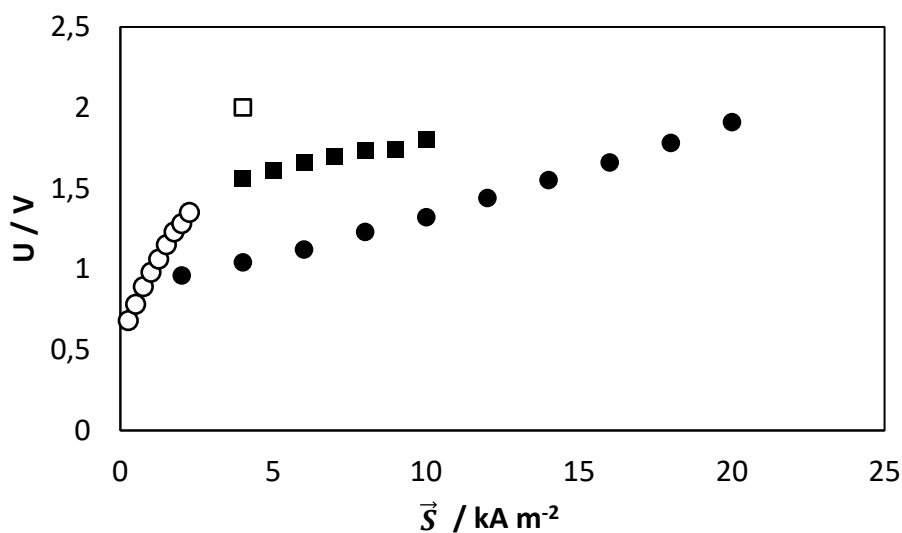


Abbildung 4.1: Experimentelle Zellspannungen von HCl- und HBr-Elektrolyse bei  $T = 80 \text{ °C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ,  $c_{\text{HBr, fl}} = 3,75 \text{ mol L}^{-1}$ ; HCl, fl.: ( $\square$ ), HCl, gas: ( $\blacksquare$ ), HBr, fl.: ( $\circ$ ), HBr, gas: ( $\bullet$ ) [37, 112].

Ein weiterer Vorteil der HBr- gegenüber der HCl-Elektrolyse ist die große Variabilität der Reaktionsparameter, wie in Abbildung 4.1 durch die vielen Betriebspunkte dargestellt. Zum Beispiel kann mit Stromdichten von bis zu  $20 \text{ kA m}^{-2}$  gearbeitet werden, ohne dass es zu Limitierungen beim Stofftransport kommt. Zusätzlich ist der benötigte Katalysator mit Rutheniumdioxid ( $\text{RuO}_2$ ) im Vergleich zum sonst eingesetzten Platin (Pt) relativ günstig [114].

Der Aufbau der Elektrolysezellen für die Flüssig- und Gasphase unterscheidet sich nur geringfügig. In Abbildung 4.2 a) ist der Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) für die Gasphasen-Elektrolyse von HBr dargestellt.



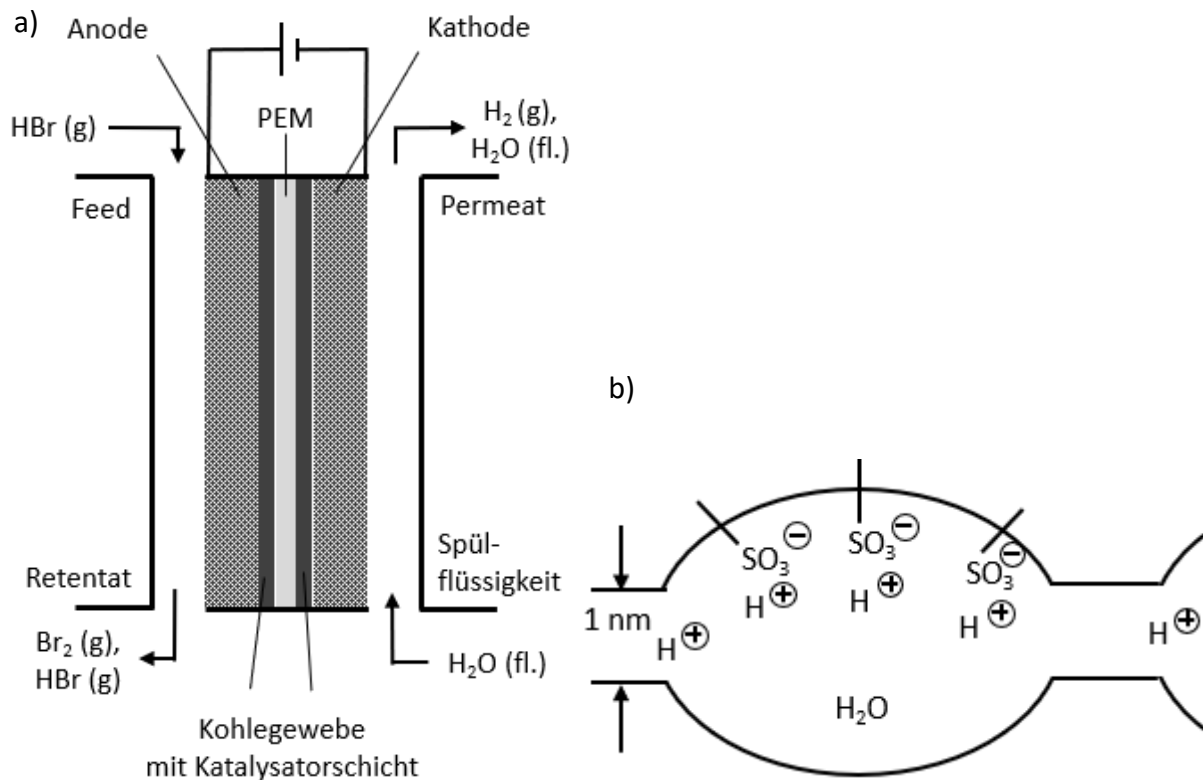


Abbildung 4.2: a) Schematischer Aufbau einer MEA zur HBr-Elektrolyse, b) Struktur und Funktionsweise einer PEM aus Nafion®, angepasst aus [108].

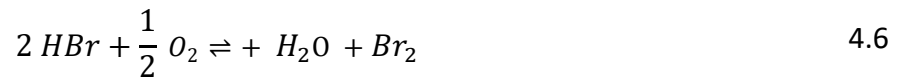
Es kommt beim Aufbau eine Protonenaustauschmembran (Proton Exchange Membrane, PEM) zum Einsatz, nach welcher das Elektrolyseverfahren benannt ist. Hier werden beispielsweise Nafion® Membranen verwendet, welche aufgrund der eingebauten anionischen Sulfonatgruppen nur für Kationen durchlässig sind, wie in Abbildung 4.2 b) gezeigt ist [109, 110]. Auf diese Weise gelangt nur H<sup>+</sup> zur Kathode und wird dort zu H<sub>2</sub> reduziert. Außerdem muss die PEM hydratisiert werden, um operationsfähig zu bleiben, was ein zusätzlicher Grund dafür ist, dass der gebildete Wasserstoff mit einem Wasserstrom abgeführt wird. Die Elektroden befinden sich auf der Kathoden- und Anodenseite der Membran, teure Elektrodenmaterialien wie bei der Wasserelektrolyse entfallen hier. Zwischen Membran und Elektroden wird ein gasdurchlässiges Kohlegewebe eingefügt, auf welchem der Katalysator aufgetragen wird. Die PEM ist beidseitig von Kohlenstoffgewebe umgeben, um die Strömung in der Zelle zu strukturieren, was von Bedeutung ist, da, besonders anodenseitig, die Elektrode gleichmäßig in Kontakt mit HBr kommen muss. Die weiteren Bauteile sind Rückplatten und Stromabnehmer.

Gegenüber der in Kapitel 4.1.2 behandelten HBr-Oxidation mit O<sub>2</sub> hat die Elektrolyse mehrere Vorteile, von welchen der offensichtlichste ist, dass Wasserstoff anstelle von H<sub>2</sub>O produziert wird, welcher als Energieträger weiterverwendet werden kann. Die Betriebsbedingungen sind mit Temperaturen von 80 °C sehr milde und die Anlage ist aufgrund der Verwendung von Strom sehr einfach und schnell an- und abzufahren. Der vielleicht größte Vorteil der PEM-Elektrolyse ist jedoch, dass die Trennung der Produkte H<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> durch die Membran bereits

in die Elektrolyse integriert ist, womit im Vergleich zur Oxidation ein Trennungsschritt entfällt, bei welcher  $H_2O$  und  $Br_2$  aufgetrennt werden müssen, bevor  $Br_2$  zur Halogenierungsreaktion zurückgeführt wird.

### 4.1.2 Oxidation von Bromwasserstoff

Neben der beschriebenen Möglichkeit, HBr elektrolytisch zu spalten, ist dessen Umsetzung mit  $O_2$  nach Gl. 4.6 ebenfalls möglich. Die dazu benötigte Aktivierungsenergie kann entweder thermisch bereitgestellt [115] oder per Katalysator herabgesetzt werden [38], wobei beide Prozesse von Relevanz sein können [4.8].



Bei thermischer Fahrweise wird eine relativ hohe Temperatur von ca. 500 °C benötigt, damit die Reaktion stattfindet [117], für einen signifikanten Umsatz in einer Verweilzeit von wenigen Sekunden sind dagegen über 750 °C notwendig. Bei Temperaturen von 910 °C erhielt González Rebordinos nach 4 Sekunden Reaktionszeit fast vollständige Umsätze [116]. Die rein thermische HBr-Oxidation kann also zu guten Umsätzen führen, hat jedoch in der industriellen Anwendung das Problem, dass der Gleichgewichtsumsatz ab Temperaturen von 1000 °C sinkt (s. auch Abbildung 4.3), welche bei der stark exothermen Reaktion schnell erreicht werden können. Um maximale HBr-Umsätze zu erhalten, muss also eine Kühlung des Gasgemisches durch Kühlmantel, Zwischenkühlung oder Einspeisung von Inertgas erfolgen.

Als Katalysatoren sind beispielsweise Metalloxide von Iridium (Ir), Ruthenium oder Titan (Ti) einsetzbar, wobei  $TiO_2$  bei vielen anderen Reaktionen inaktiv ist, aber sich insbesondere für Brom gut als Katalysator eignet [38, 118]. Durch  $TiO_2$  und  $IrO_2$  können bei ca. 320 °C fast quantitative Umsätze erzielt werden, für  $RuO_2$  liegt die nötige Temperatur knapp unter 300 °C. Da Katalysatoren wie Ruthenium sehr gute Aktivitäten aufweisen und sich andere, wie Titan, dagegen sehr stabil gegen Bromierung erweisen, können  $TiO_2/RuO_2$  Mischkatalysatoren eingesetzt werden, um ein langlebiges Katalysatorsystem mit hoher Aktivität zu erhalten.

Weil der Umsatz der HBr-Oxidation bei hohen Temperaturen stark sinkt, ist es, auch mit Einsatz von Kühlsystemen, schwierig, zu vollständigen Umsätzen kommen. In einer katalysierten Reaktion ist dies zwar möglich, allerdings wird so auch viel Katalysator benötigt, was aus ökonomischer Sicht ungünstig ist. Daher ist es vorteilhaft, ein mehrstufiges Oxidationssystem zu wählen, in welchem ein Großteil des Umsatzes thermisch erzielt wird und den kleinen Anteil, der sich thermisch nicht erreichen lässt, katalytisch umzusetzen, wie in Abbildung 4.3 dargestellt.

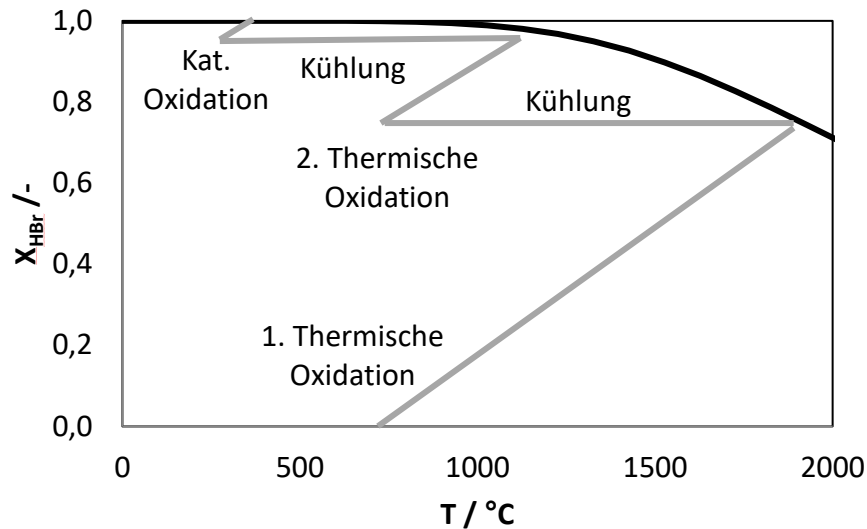


Abbildung 4.3: Gleichgewichtsumsatz (schwarz) und vorgeschlagene Reaktionsführung (grau) der thermischen und katalytischen HBr-Oxidation.

Die HBr-Oxidation mit Sauerstoff hat mehrere Vorteile gegenüber der elektrolytischen Spaltung. Zum einen wird anstelle von teurer elektrischer Energie nur Wärme und Luft zur Oxidation benötigt. Zum anderen ist ein Oxidationsreaktor erheblich günstiger, da Elektroden, Katalysator und Membran für die Elektrolyse nötig sind. Darüber hinaus ist das Scale-Up der HBr-Oxidation einfacher, da sich Elektrolysezellen nicht beliebig vergrößern lassen und somit ein Numbering-Up zur Erhöhung des Durchsatzes notwendig ist.

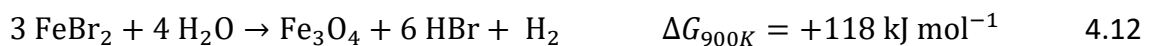
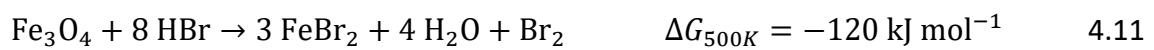
Alternativ zur direkten Oxidation ist es möglich, Metalloxide einzusetzen, welche in einem Zyklus aus Absorption und Reoxidation mit HBr zu Metallbromiden und Wasser reagieren, aus welchen anschließend Brom gewonnen werden kann, wie in Gl. 4.7 und 4.8 gezeigt wird [119]. Insgesamt ergibt sich eine HBr Oxidation analog zu Gl. 4.6, allerdings wird auf diese Art weit weniger Wärme übertragen und durch die Wärmekapazität der Metalloxide führt dies zu einer geringeren Temperaturerhöhung.



Für diesen Reaktionszyklus eignen sich Temperaturen von 400 – 500 °C. Für die Metalloxide eignen sich beispielsweise Zusammensetzungen von Kupferoxid (CuO) und Zirkoniumoxid (ZrO<sub>2</sub>) [120], welche jedoch geringe Bromausbeuten und schlechte Langzeitbeständigkeit aufweisen [119]. Um dies zu vermeiden, gilt die Verwendung von Nickeloxid (NiO<sub>2</sub>) in Kombination mit geschmolzenen Alkalisalzen als vielversprechend.

### 4.1.3 HBr Regeneration über Eisenoxidzyklus

In dieser Arbeit wird ebenfalls eine Möglichkeit zur HBr-Spaltung und zur Regeneration von Brom untersucht, welche auf verschiedenen Eisenoxiden ( $\text{FeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) basiert. Die Idee beruht auf dem „University of Tokyo 3“ (UT-3) Zyklus, einem thermodynamischen Prozess, welcher aus vier heterogenen Reaktionen besteht und ursprünglich zur Wasserspaltung entwickelt wurde, wobei bis zu  $700\text{ }^\circ\text{C}$  benötigt werden, die über solare Energie bereitgestellt werden können [121 - 123]. Das Besondere an diesem Zyklus ist, dass  $\text{H}_2$  über Wärmeenergie aus Wasser erzeugt werden kann, wie in Gl. 4.9 – 4.12 dargestellt ist.



Der UT-3 Zyklus wurde erfolgreich in der „Model Apparatus for studying cyclic operation in Tokyo“ (MASCOT) Anlage untersucht, wobei bis zu  $2 \text{ L h}^{-1}$   $\text{H}_2$  hergestellt wurden und die vier Reaktoren durch Wechsel der Flussrichtung zyklisch betrieben werden konnten, ohne dass ein Wechsel des Festbetts notwendig war [124].

Diese Arbeit bedient sich der Regeneration von Brom aus HBr anhand von Gl. 4.11 und 4.12 mit gleichzeitiger  $\text{H}_2$ -Produktion. Der gesamte Zyklus aus Bromierung eines nicht definierten Edukts ( $\text{H}_n\text{R}$ ) und Rückgewinnung des Broms bei gleichzeitiger  $\text{H}_2$ -Produktion über den Eisenoxidzyklus ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

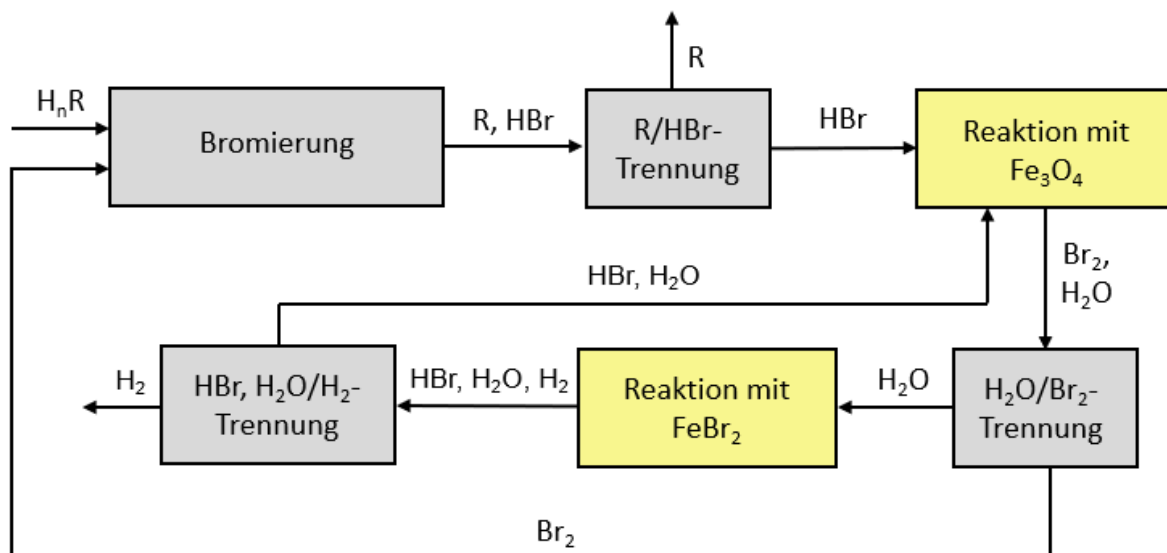


Abbildung 4.4: Blockfließbild von Bromierung und Bromregeneration über  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeBr}_2$ .

Die erste Reaktion von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) mit HBr läuft dabei exotherm und exergonisch ab. Die Separation von Brom und Wasser kann größtenteils durch das Ausnutzen einer Mischungslücke erfolgen, da Brom mit einer Löslichkeit von  $36,5 \text{ g L}^{-1}$  nur schlecht in Wasser löslich ist [55]. Die Hydrolyse von  $\text{FeBr}_2$  aus Gl. 4.12 dagegen ist sowohl endotherm als auch endergonisch, was reaktionstechnisch größere Herausforderungen bedeutet. Einerseits muss die benötigte Wärme zugeführt werden und andererseits ist die Reaktionstemperatur mit ca.  $630 \text{ °C}$  relativ hoch, da die Reaktionsbedingungen so gewählt werden müssen, dass trotz der endergonen Reaktion akzeptable Umsätze erzielt werden können. Neben der hohen Temperatur wird der Umsatz durch niedrigen Druck sowie Überschuss von Wasser begünstigt. Die Reaktortemperatur ist dadurch limitiert, dass  $\text{FeBr}_2$  ab ca.  $680 \text{ °C}$  anfängt zu sublimieren [122].

Damit der zyklische Betrieb der beiden Reaktionen möglichst fehlerfrei erfolgen kann, müssen in beiden Reaktionen hohe Umsätze erreicht werden. Findet die Reaktion aus Gl. 4.11 nicht vollständig statt, gelangt überschüssiges HBr in den zweiten Reaktor, was die Gleichgewichtslage dort negativ beeinflusst, es sei denn, es wird Wasser zur Kompensation hinzugegeben. Andererseits sorgt überschüssiges Wasser aus der Hydrolyse in Gl. 4.12 durch entsprechende Beeinflussung des Gleichgewichts für schlechtere Umsätze in der ersten Reaktion. Die Kenntnis und Kontrolle über die Umsätze der Reaktion ist also entscheidend, für den gewünschten Ablauf der Reaktionen.

## 4.2 Vorbereitung der Experimente

In diesem Kapitel werden der Aufbau der Anlagen zur HBr-Spaltung mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und zur  $\text{FeBr}_2$  Hydrolyse beschrieben, auf die Versuchsdurchführung eingegangen sowie weitere relevante Punkte zum Eisenoxidzyklus besprochen.

### 4.2.1 Reaktorauswahl

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, beide Reaktionen mit einem Wirbelbett- oder Festbettreaktor durchzuführen, wobei beide Reaktortypen ihre Vorteile haben. Wirbelbettreaktoren eignen sich hier besonders, da die pulverförmigen Eisenoxide und Eisenbromid nicht zu Festkörpern verarbeitet werden müssen, sondern direkt eingesetzt werden können. Darüber hinaus kann die Reaktionszeit verglichen mit dem Festbettreaktor durch die kleineren Partikel deutlich verkürzt werden.

Gegen den Wirbelbettreaktor spricht jedoch der große Feststoffabtrag durch die Gasströmung. Um diesen Effekt zu minimieren, müssten umfangreiche Vorversuche durchgeführt werden, damit optimale Strömungsbedingungen gefunden werden können. Darüber hinaus konnte bei hohen Temperaturen im Wirbelbett zum Sintern der Einsatzstoffe [122], weswegen die Wahl letztlich auf einen Festbettreaktor gefallen ist.

Aufgrund der hohen Korrosionsgefahr von HBr und  $\text{Br}_2$  wurde Glas als Reaktormaterial ausgewählt, wobei für die Reaktion zwischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und HBr Temperaturen von bis zu  $300 \text{ °C}$  ausreichen, weswegen hier einfaches Borosilikatglas verwendet werden kann. Für die

Hydrolyse von  $\text{FeBr}_2$  sind hohe Temperaturen von bis zu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ideal, weswegen hier das teurere, aber dafür temperaturbeständige Quarzglas verwendet wird. Um ausreichend hohe Verweilzeiten zu erlauben, welche insbesondere bei der Hydrolyse nötig sein können, fallen die Reaktoren mit  $d = 4\text{ cm}$  und  $l = 50\text{ cm}$  relativ groß aus. Dabei wurde auch bedacht, dass bei der Hydrolyse ein Wasserüberschuss von Vorteil sein könnte. Um diesen bei hoher Verweilzeit bereitzustellen, ist ebenfalls ein großes Reaktorvolumen notwendig.

### 4.2.2 Herstellung der Feststoff-Pellets

Die Stoffe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeBr}_2$  sind im Handel nur als Pulver erhältlich, was das Risiko birgt, dass diese bei der Reaktion aus dem Reaktor ausgetragen werden oder diesen verstopfen können. Aus diesem Grund wird nach einer Methode gesucht, die Feststoffe zu pelletieren, wobei, falls möglich, dieselbe Methode für beide Pulver verwendet werden soll, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sind einige Fertigungsmethoden literaturbekannt und wurden teilweise im Zusammenhang mit dem UT-3 Zyklus entwickelt und erprobt. Das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Pulver kann mit Kieselgel gemischt und durch Zugabe von gesättigter Ammoniumcarbonat-Lösung ( $\text{NH}_4\text{CO}_3$ ) geliert werden, worauf die Pellets geformt, getrocknet und kalziniert werden [125]. Jedoch haben diese Pellets eine schlechte Langlebigkeit, welche durch Zugabe von Graphit und Cellulose erhöht werden kann. Weiterhin können Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Zirkoniumoxide als Binder hinzugegeben werden, jedoch verschlechtern diese Maßnahmen allesamt die Reaktivität der Pellets [126]. Zuletzt wurde die Alkoxid-Methode untersucht [121], welche in sieben Schritten reaktive und stabile Pellets herstellt, allerdings wurde zu diesem Zweck  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verwendet, womit die Anwendbarkeit für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in Frage steht.

Da die genannten Methoden einen großen Aufwand beinhalten, die Resultate auch deutliche Nachteile bezüglich Reaktivität und Beständigkeit zeigen und weil keine Fertigungsmethoden für  $\text{FeBr}_2$  gefunden werden konnten, wurde sich gegen die literaturbekannten Fertigungsmethoden entschieden. Die Wahl der Methode zur Pelletierung ist stattdessen auf eine einfache Verpressung der Einsatzstoffe ohne jegliche Zusätze gefallen. Zunächst wurde in Vorversuchen mit manuell betriebenen Verpresser (s. Abbildung 4.5) festgestellt, dass auf diese Weise stabile Pellets erzeugt werden können. Es wurden mit einer Anpresskraft von  $15\text{ kN}$  feste Pellets mit  $d = 12\text{ mm}$ ,  $h = 3\text{ mm}$  und einem  $m = 1\text{ g}$  erzeugt, die auch unter Einfluss von Druckluft keine Zerfallserscheinungen aufwiesen.

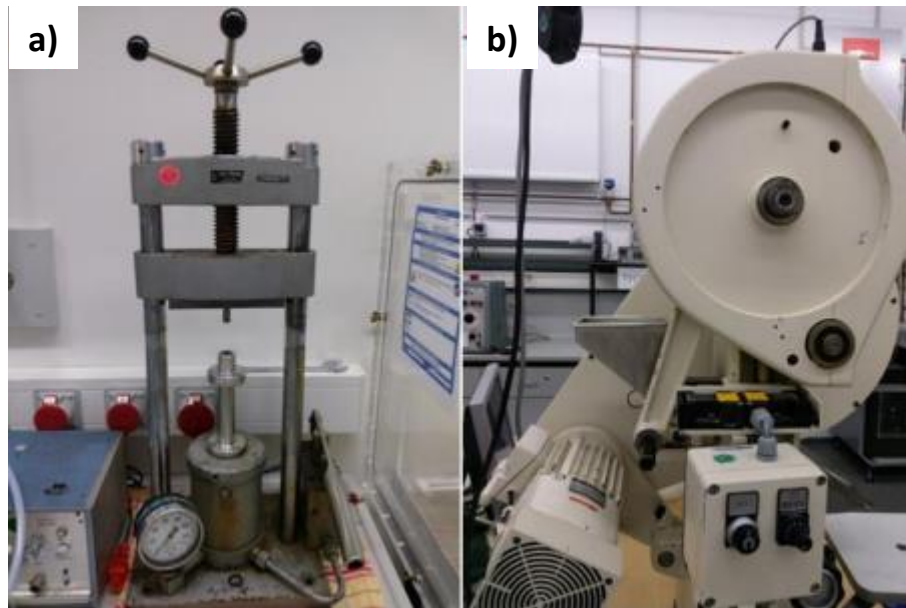


Abbildung 4.5: a) Manueller Verpresser und b) Tablettiermaschine Korsch EK0-DMS mit Füllschuh.

Da nach den Vorversuchen eine größere Anzahl an Pellets verpresst werden sollte, wurde die automatisierte Tablettiermaschine, abgebildet in Abbildung 4.5, für alle weiteren Pellets verwendet. Die Maschine verfügt über einen bikonvexen Stempel, wodurch die Oberfläche der Pellets weiter erhöht wird, sowie einen Füllschuh, der als Vorlage für das pulverförmige Ausgangsmaterial dient. Die Anpresskraft kann je nach Notwendigkeit manuell eingestellt werden und es wird etwa ein Pellet pro Sekunde gefertigt.

Als Alternative zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wurde außerdem rotes Eisen(III)-oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) verpresst, um dessen Anwendbarkeit als möglichen Ersatz für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu überprüfen. Die drei Ausgangsstoffe sind in Pelletform in Abbildung 4.6 gezeigt. Bevor sie in den Reaktor gegeben wurden, wurden diese Pellets mit Füllkörpern aus Keramik vermischt.



Abbildung 4.6: Hergestellte  $\text{FeBr}_2$  (links),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (mittig) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pellets (rechts).

### 4.2.3 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Versuchsaufbauten der HBr-Spaltung und der  $\text{FeBr}_2$  Hydrolyse werden zunächst getrennt voneinander betrachtet.

#### HBr-Spaltung durch $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Das Verfahrensfließbild der Anlage zur HBr-Spaltung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Durch Vorversuche und leichte Modifizierungen der Anlage wurde dieser Aufbau erreicht und letztendlich beibehalten.

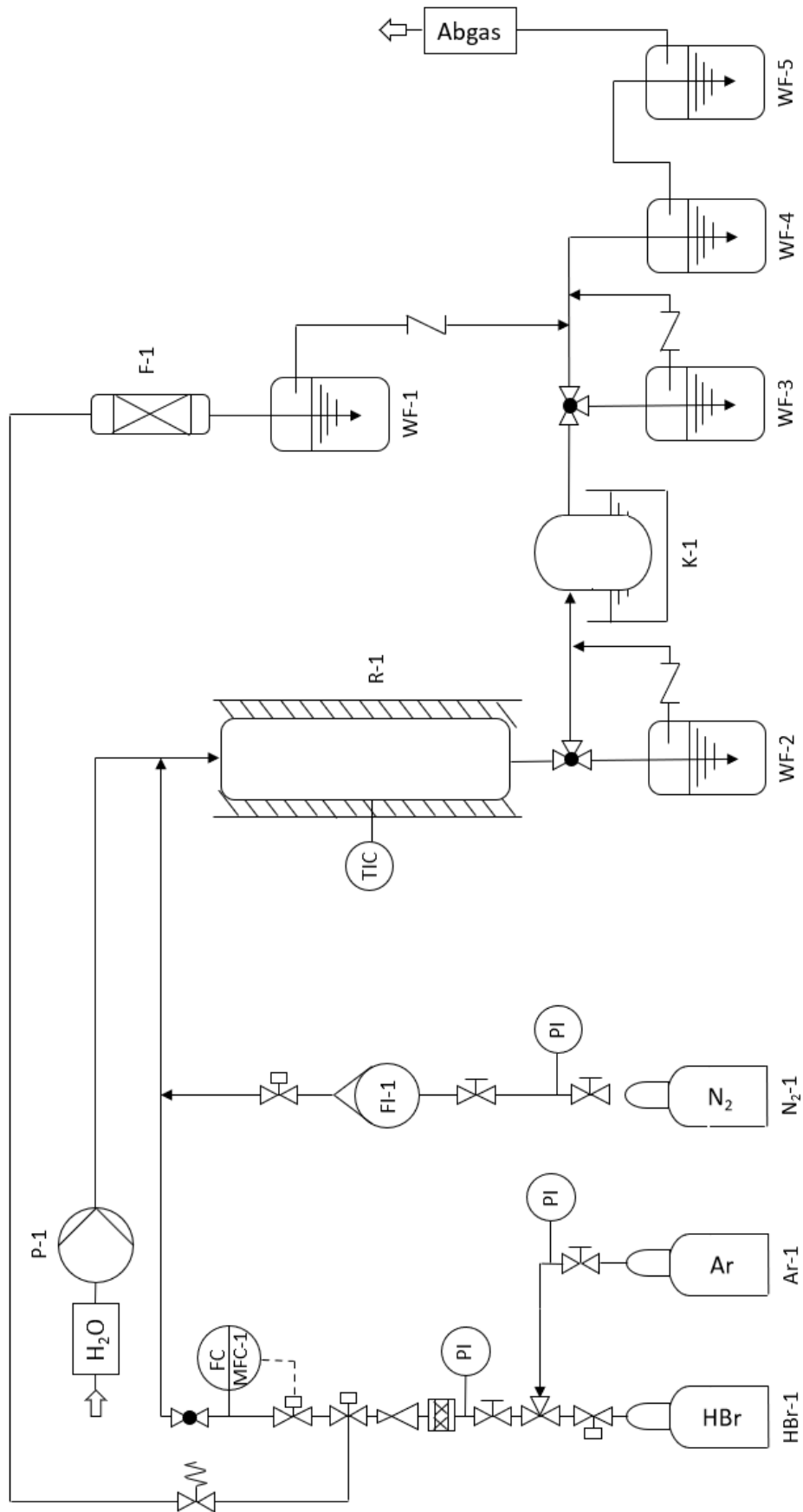


Abbildung 4.7: Verfahrensfließbild für die Versuchsanlage zur HBr-Spaltung mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Die HBr-Vorlage HBr-1 funktioniert so wie die Apparate für  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Cl}_2$  aus Kapitel 2.3.1. Der Flaschenaufsatz kann zur Reinigung mit Argon aus Ar-1 gespült werden und verfügt über eine Überdrucksicherung, welche zum Filter F-1 gefüllt mit Kieselgel und zur Neutralisationseinheit WF-1 führt. Die Zugabe des Reaktanten HBr erfolgt über einen MFC der Firma Bronkhorst®, welcher vor der Durchführung der Versuche kalibriert wurde, wobei sich ein maximaler Fehler von 3 % ergab. Nach dem Austritt aus der Gasflasche wird HBr mit  $\text{N}_2$  vermischt, um die Temperaturerhöhung während der Reaktion etwas abzumildern und um Verweilzeiten präzise einstellen zu können.  $\text{N}_2$  wird über das Rotameter FI-1 hinzugegeben und anschließend mit Wasser vermischt, welches über die Pumpe P-1 gefördert wird.

Direkt hinter dem Ausgang des Reaktors R-1 befindet sich die  $\text{Br}_2$ -Analyse WF-2, welche über ein 3-Wege-Magnetventil überbrückt werden kann. Da Brom bei Raumtemperatur schnell flüchtig wird und in den Leitungen verbleibt, ist die Leitung zur Analyse beheizt. Hinter der Analyse befindet sich ein per Eisbad gekühlter  $\text{Br}_2$ -Kondensator K-1, um das Brom so weit wie möglich von der folgenden HBr-Analyse in der Gaswaschflasche WF-2 fernzuhalten, welche durch Brom nach Gl. 2.26 verfälscht würde. Darauf folgen eine mit NaOH und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  befüllte Waschflasche WF-3, die HBr und  $\text{Br}_2$  neutralisiert sowie eine mit KI-Lösung befüllte Flasche WF-4, welche zur Sicherheit als  $\text{Br}_2$ -Indikator dient.

Darüber hinaus wird der Reaktor von oben nach unten durchströmt und es werden Trocknungsmittel eingesetzt, um die HBr-Gasflasche trocken zu halten, was bei Nichtbeachtung zu Korrosion führen würde. Die Methoden der HBr- und  $\text{Br}_2$ -Analyse wurden in Kapitel 2.3.3 bereits vorgestellt. Die getroffenen Sicherheitsmaßnahmen entsprechen ebenfalls den in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Vorkehrungen und werden daher nur erwähnt, sofern diese sich nennenswert unterscheiden.

Bei der Durchführung der Versuche wurde die Anlage zunächst mit  $\text{N}_2$  gespült und der Reaktor auf die benötigte Temperatur aufgeheizt. Die Volumenströme an HBr und  $\text{N}_2$  wurden daraufhin eingestellt und bis zu 30 Minuten gewartet, um zu gewährleisten, dass keine Verfälschungen durch das Anfahren entstehen konnten und ein stationärer Zustand erreicht wird. Daraufhin erfolgt die  $\text{Br}_2$ -Analyse, wobei für mindestens 200 s analysiert wird. Nach dem Schließen des Ventils und einer kurzen Wartezeit wurde auf die HBr-Analyse geschaltet und ebenfalls für mindestens 200 s analysiert. Anschließend wurde die HBr-Förderung ausgeschaltet und die Anlage mit  $\text{N}_2$  gespült. Nach einigen Minuten wurden ebenfalls beide Analyseeinheiten gespült, um aus Sicherheitsgründen HBr, welches sich noch in der Leitung zur Analyseflasche befindet, auszutragen.

In der technischen Anwendung würde das Festbett mit fortschreitender Zeit immer weiter abregieren, was die Konzentration von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verringert. Um dieses Schwinden eines Reaktionspartners zu untersuchen, wurde das Festbett nicht nach jedem Versuch erneuert, sondern bewusst mit einem teilweise verbrauchten Festbett weitergearbeitet, um die Auswirkungen auf Umsätze und Ausbeuten zu untersuchen.

### Hydrolyse von $\text{FeBr}_2$

Wasser, das Edukt der Hydrolyse, wird bei diesem Aufbau über einen Drucktank gefördert, wobei der Druck durch die Vorlage  $\text{N}_2-1$  aufrechterhalten wird. Stickstoff wird dabei gleichzeitig zur Verdünnung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Stroms eingesetzt. Das Gemisch gelangt in einen beheizten Reaktor R-1, in welchem die heterogene Reaktion mit Eisen(II)-bromid stattfindet. Das produzierte Gas wird auf Bromwasserstoff analysiert, um die Ausbeute festzustellen, wozu ein mit Eis gekühltes Analysegefäß WF-1 verwendet wird. Die Analyse lässt sich über ein 3-Wege-Magnetventil ein- und ausschalten, was genau definierte Analysezeiten ermöglicht. Anschließend wird das Produktgas über  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{NaOH}$  in WF-2 und WF-3 neutralisiert und als Abgas abgelassen. Der gesamte Versuchsaufbau ist als Verfahrensfliessbild in Abbildung 4.8 dargestellt.

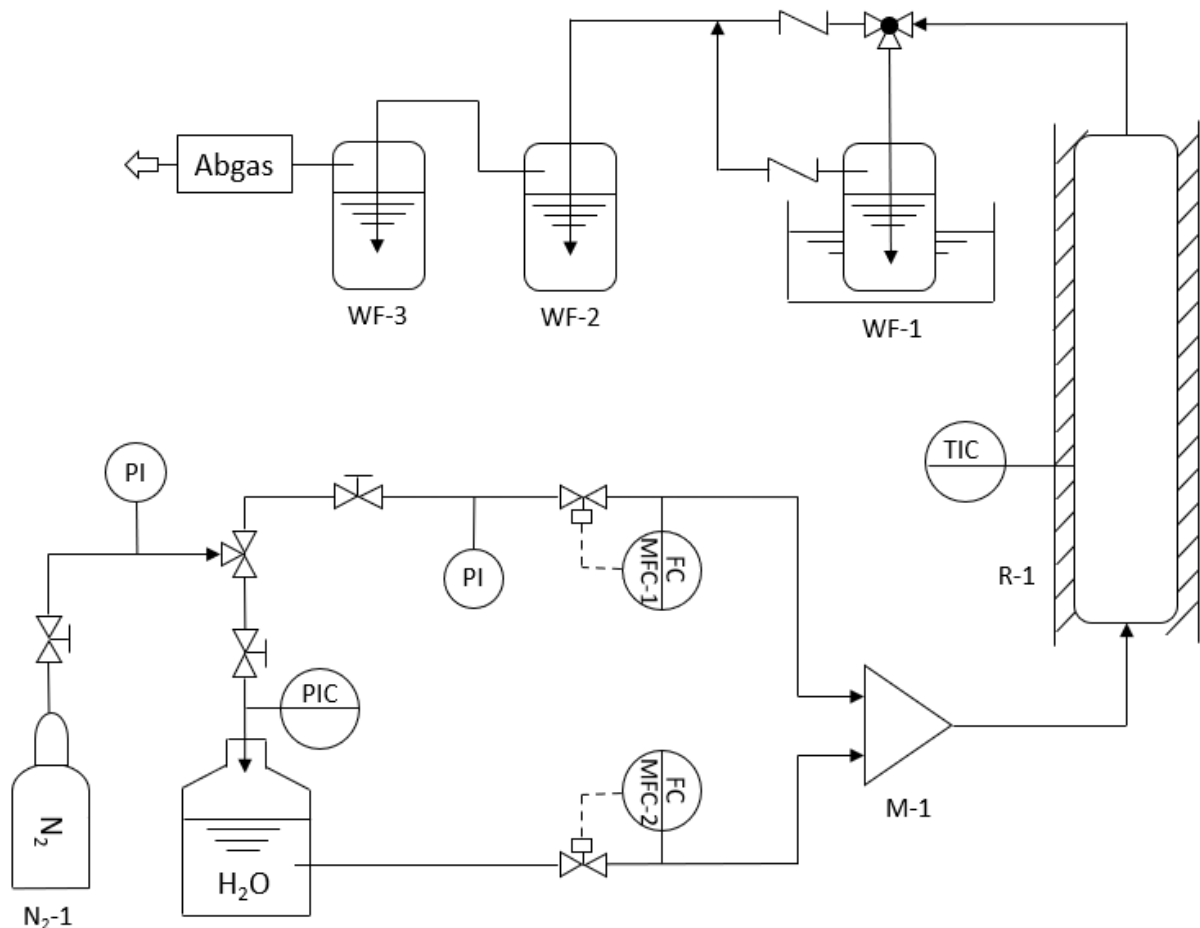


Abbildung 4.8: Verfahrensfliessbild für die Versuchsanlage zur Bromregeneration aus  $\text{FeBr}_2$ .

Der Unterschied zur vorherigen Anlage ist, dass das Edukt Wasserdampf über ein Dosiersystem mit geregelter Verdampfung, das Controlled Evaporator Mixer (CEM) System von Bronkhorst®, bereitgestellt wird. Dieses ist in Abbildung 4.9 dargestellt und besteht aus einem Gas-MFC für die  $\text{N}_2$ -Förderung, einem Flüssigkeits-MFC für Wasser und einem Mischer M-1, in welchem die Flüssigkeit außerdem verdampft wird. Die Durchflussraten der MFCs

werden über separate Steuerboxen gesteuert, wobei für die kontinuierliche Förderung von  $N_2$  eine Durchflussrate von  $200 \text{ ml min}^{-1}$  gegeben sein muss [127]; bei Wasser sind Förderraten von 0 bis  $120 \text{ g h}^{-1}$  möglich. Wichtig ist hier, dass die Förderrate von  $N_2$  nicht unabhängig von der geförderten Wassermenge geändert werden kann. Da die Verweilzeit über den  $N_2$ -Fluss eingestellt wird, können Einflüsse von Verweilzeit und  $H_2O$ -Konzentration mit diesem Aufbau nur gekoppelt betrachtet werden. Im Mischer werden Gas und Flüssigkeit über eine Spule auf  $200 \text{ °C}$  erhitzt, wobei die Flüssigkeit verdampft und in den Reaktor geleitet werden kann.

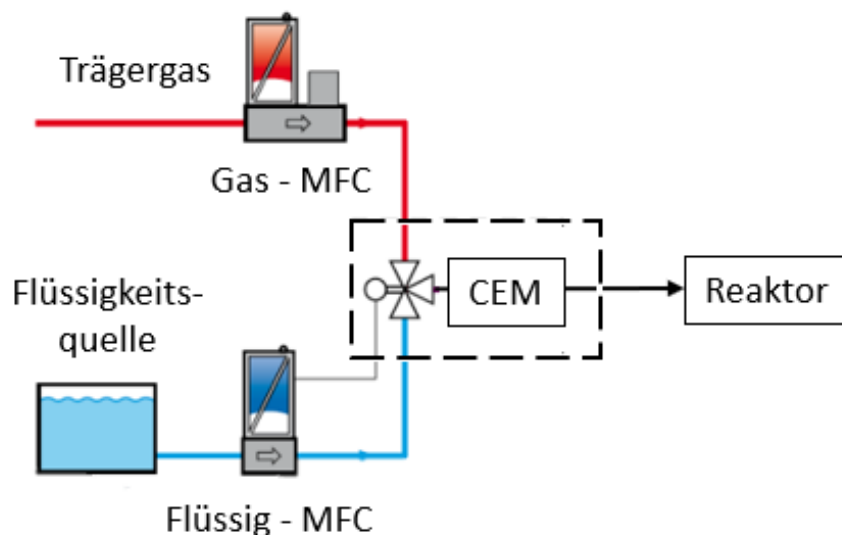


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des CEM-Systems, angepasst aus [127].

Die verwendeten Analysemethoden und die getroffenen Sicherheitsvorkehrungen entsprechen den in Kapitel 2.3.2 bzw. Kapitel 2.3.3 erläuterten Maßnahmen. Der für die erste Reaktion schon beschriebene Feststoffverbrauch mit der Zeit wurde hier ebenfalls untersucht, um festzustellen, wie groß die Auswirkung der  $FeBr_2$ -Konzentration auf die erzielten Ausbeuten ist.

## 4.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei den Experimenten wurden zuerst die  $HBr$ -Umsätze bei der ersten Reaktion bzw. die  $HBr$ -Ausbeuten bei der zweiten Reaktion gemessen. Außerdem wurden die Eisenverbindungen nach der Reaktion mit dem Mikroskop und mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) untersucht, um weitere Informationen über den Reaktionsverlauf zu erhalten.

### 4.3.1 $HBr$ -Spaltung durch $Fe_3O_4$

Bei der heterogenen  $HBr$ -Spaltung durch Magnetit wurde besonders darauf geachtet, dass alle Leitungen, die Wasser und Brom führen, ausreichend beheizt sind, da die Reaktionsprodukte Wasser und Brom unter  $100 \text{ °C}$  bzw.  $58 \text{ °C}$  auskondensieren können, was bei Brom ein Sicherheitsrisiko darstellt und bei Wasser die Messung der Ausbeuten stark verfälschen kann,

da sich möglicherweise HBr im Wasser löst. Bei korrekter Beheizung und ausreichendem Gasvolumenstrom konnten keine wässrigen Rückstände im Reaktor beobachtet werden.

Bei dieser Reaktion wäre es neben der HBr-Quantifizierung möglich, die Br<sub>2</sub>-Ausbeute zu analysieren, jedoch wurde festgestellt, dass diese Messung weit fehleranfälliger ist, da eine Kondensation von Brom nur schwer zu verhindern ist. Daher wurde die Br<sub>2</sub>-Analyse verworfen und die HBr-Analyse verstärkt verwendet.

In Abbildung 4.10 sind die erhaltenen HBr-Umsätze gegen den Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Verbrauch des Festbetts aufgetragen, das, wie zuvor beschrieben, nicht nach jedem Versuch erneuert wurde. Diese Darstellung wurde gewählt, da festzustellen ist, dass der Feststoffverbrauch den HBr-Umsatz mit Abstand am stärksten beeinflusst. Da nicht gemessen werden kann, wie hoch der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verbrauch im Festbett tatsächlich ist, wird ersatzweise der maximale Verbrauch angegeben, der entstanden wäre, wenn das gesamte durch den Reaktor geleitete HBr tatsächlich mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reagiert hätte. Tatsächlich ist dieser Wert leicht niedriger, da die Umsätze nicht immer vollständig sind. Je älter das Festbett, desto höher auch die Abweichung zwischen maximalem und tatsächlichem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verbrauch. Es wurden Messwerte mit Reaktionstemperatur  $T_R$  von 130 bis 330 °C aufgenommen, die Verweilzeit  $\tau$  variiert zwischen 10 und 30 s.

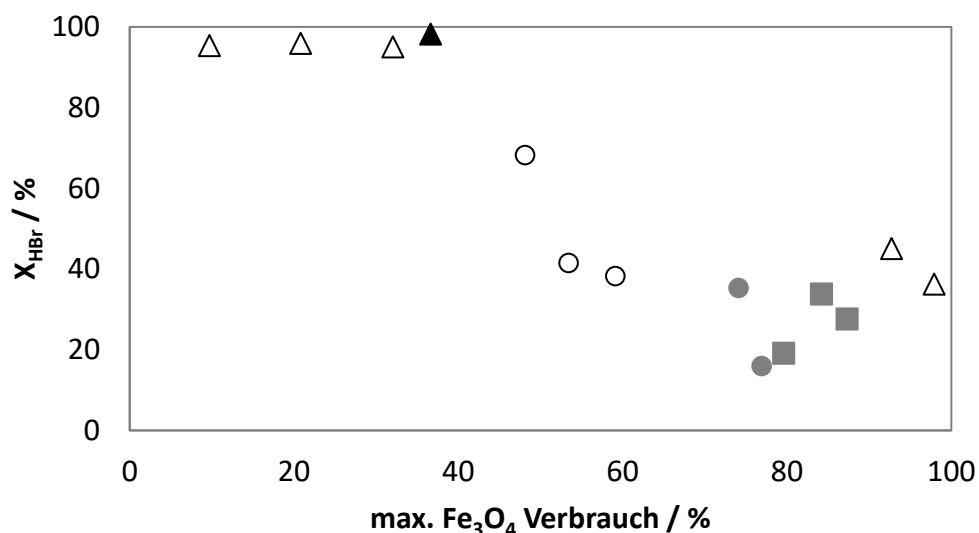


Abbildung 4.10: Darstellung des HBr-Umsatzes in Abhängigkeit des maximalen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verbrauchs;  $T_R = 130$  °C (□),  $230$  °C (○),  $330$  °C (Δ),  $\tau = 10$  s (weiß),  $15$  s (grau),  $30$  s (schwarz).

Bei der Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse fällt zunächst auf, dass die Messwerte eine große Streuung aufweisen. Werden zwei Messungen mit sehr ähnlichen Bedingungen durchgeführt, schwankt der HBr-Umsatz bei  $T_R = 230$  °C und  $\tau = 15$  s bei ca. 75 % max. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Verbrauch um  $\Delta X_{HBr} = 19$  % und für  $130$  °C sind es bis zu 15 % Unterschied. Bei über 90 % Feststoffverbrauch und  $300$  °C Reaktionstemperatur werden Werte von  $X_{HBr} = 36 - 45$  % erhalten, was einen Unterschied von 9 % bedeutet.

Davon abgesehen kann nachgewiesen werden, dass bei einem unverbrauchten Festbett mit max. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Verbrauchswerten von 0 – 40 % und  $T_R = 330$  °C nahezu vollständige HBr-Umsätze

von über 95 % erzielt werden können. Die Verweilzeit scheint dabei nicht entscheidend zu sein, da die Umsätze schon nach  $\tau = 10$  s erreicht werden und eine Erhöhung auf  $\tau = 30$  s nur eine leichte Verbesserung der Ergebnisse bewirkt. Auch bei den nachfolgenden Versuchen hat eine Verweilzeiterhöhung um 50 % auf  $\tau = 15$  s keinen sichtbaren Einfluss auf den Umsatz.

Mit steigendem Verbrauch des Festbetts sinkt der Umsatz ebenfalls, sodass ab einem maximalen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Verbrauch über 75 % keine Umsätze über 45 % mehr gemessen werden konnten. Der erste zu beobachtende Abfall im Umsatz tritt ab einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Verbrauch zwischen 48 und 60 % auf; in diesem Bereich sinken die Umsätze bei 230 °C von 68 auf 38 % um fast die Hälfte, was im Folgenden noch diskutiert wird. Ein hoher HBr-Umsatz ist essenziell für den gesamten Zyklus, da HBr auch ein Produkt der Folgereaktion, der Hydrolyse von  $\text{FeBr}_2$  ist, und überschüssiges HBr aus der ersten Reaktion das Gleichgewicht deutlich verschieben kann.

Insgesamt ist neben dem Alter des Festbetts auch die Reaktionstemperatur von entscheidender Bedeutung für den Umsatz. Auch wenn keine direkten Vergleichswerte vorliegen, sind die Umsätze für 330 °C durchgängig höher als für die niedrigeren Reaktionstemperaturen. Darüber hinaus konnte für keine andere Temperatur ein vollständiger HBr-Umsatz erreicht werden.

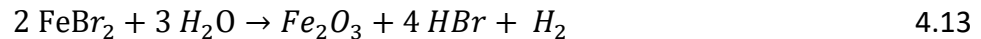
Nachdem ein max.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Verbrauch von 100 % erreicht war und keine hohen HBr-Umsätze mehr erzielt werden konnten, wurde der Reaktor geöffnet und die Pellets zur Analyse herausgenommen und beobachtet. Es wurde festgestellt, dass die Pellets aus dem oberen Teil des Reaktors vermehrt gelblich gefärbt waren, während die Pellets aus der Reaktormitte eher rötlich waren und die Pellets im unteren Teil des Reaktors ihre Ausgangsfarbe, schwarz, weitgehend behalten hatten. Bei den rötlichen und gelblichen Pellets wurde außerdem eine durchschnittliche Gewichtszunahme von 0,82 g auf 0,92 bzw. 0,94 g festgestellt. Die verschiedenen Pellets sind in Abbildung 4.11 dargestellt.



Abbildung 4.11: Aus dem Reaktor entnommene Pellets mit verschiedenen Färbungen bei max.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Verbrauch von 100 %; Links: unterer Reaktorteil, rechts: oberer Reaktorteil.

Die rötliche Färbung der Tabletten des mittleren Reaktorteils erinnert an die Farbe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und es wurde bei weiteren Literaturrecherchen festgestellt, dass  $\text{FeBr}_2$  in einer

Nebenreaktion, dargestellt in Gl. 4.13, zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anstatt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reagieren kann, wobei ebenfalls  $\text{HBr}$  und  $\text{H}_2$  entstehen [122].



Die Schlussfolgerung aus den Beobachtungen ist, dass die Pellets im oberen Teil des Reaktors vermehrt mit  $\text{HBr}$  reagiert haben und daher das gelbbraune Eisen(II)-bromid gebildet haben, wobei noch fraglich ist, ob diese Reaktion nur oberflächlich oder auch im Inneren des Pellets stattgefunden hat.

Die rötlichen Pellets der Reaktormitte könnten ihre Farbe aus einer Reaktion mit  $\text{HBr}$  nach Gl. 4.11 und anschließender Rückreaktion nach Gl. 4.13 haben, da in der Reaktormitte im Vergleich zum oberen Teil mehr  $\text{H}_2\text{O}$  vorliegt, was die Rückreaktion vorantreibt. Alternativ kann es sich hier um eine wärmebedingte Umwandlung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  handeln, was mit Blick auf experimentelle Ergebnisse zu  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Verbindungen möglich ist [129]. Darüber hinaus ist der Übergang zwischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei den gegebenen Temperaturen unter Anwesenheit von Sauerstoff möglich, da beide Verbindungen ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter ausbilden, und somit nur eine Umordnung der Fe-Kationen im Sauerstoffgitter notwendig ist. Insgesamt ist diese Option wahrscheinlicher, da die Gleichgewichtslage für die Reaktion mit Wasser in Gl. 4.13 sehr ungünstig ist und darüber hinaus niedrige Temperaturen vorliegen.

Um weiter zu überprüfen, ob bei den gelblichen Pellets nur eine Oberflächenreaktion stattgefunden hat, oder ob der Pellet-Körper ebenfalls reagiert hat, wurden ein Querschnitt der Pellets unter dem Stereomikroskop vergrößert. Darüber hinaus wurden die Oberflächen und das Innere der Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. In Abbildung 4.12 sind die erhaltenen Aufnahmen des Stereomikroskops und in Abbildung 4.13 die REM-Aufnahmen gezeigt.

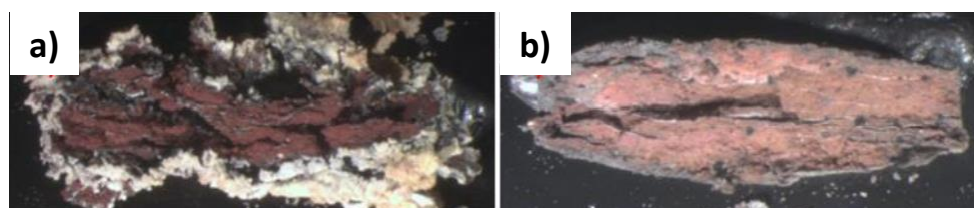


Abbildung 4.12: Unter dem Stereomikroskop (Modell Leica MZ 95) bei 6,3-facher Vergrößerung aufgenommene Querschnitte eines a) gelblichen und b) schwarzen Pellets.

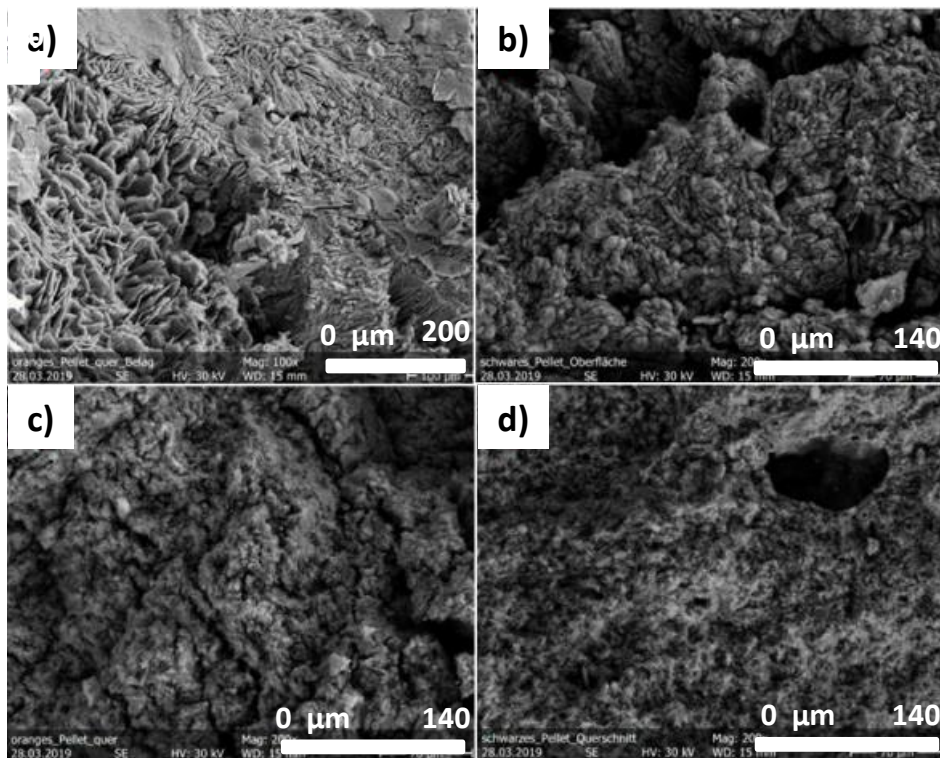


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen der Oberfläche eines a) gelblichen und b) schwarzen Pellets sowie vom Querschnitt eines c) gelblichen und d) schwarzen Pellets.

Aus den Mikroskop-Aufnahmen wird ersichtlich, dass das Innere des Pellets rot ist, was, wie oben beschrieben mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Temperaturbedingte Umwandlung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hindeutet. Die REM-Aufnahmen zeigen in Teil a), dass die Oberfläche des gelblichen Pellets im Vergleich zu den anderen Aufnahmen durch Reaktion zu  $\text{FeBr}_2$  strukturell verändert ist. Aus den Abbildungen wird deutlich, dass die Reaktion mit  $\text{HBr}$  hauptsächlich an der Oberfläche des Pellets stattfindet, was ein verändertes Design der Festkörper mit größerem Oberfläche zu Volumen-Verhältnis nötig machen würde.

Um die Annahme, dass die Reaktion weitgehend an der Pellet-Oberfläche stattfindet, weiter zu belegen, wurden die Proben mit EDX untersucht, wobei die Proben einem fokussierten Elektronenstrahl ausgesetzt werden, welcher die Elektronen aus ihrer Elektronenhülle herausstößt. Daraufhin wechselt ein Elektron aus einem höheren Energieniveau in die freigewordene Lücke, was Röntgenstrahlung emittiert, deren Wellenlänge charakteristisch für das jeweilige Element ist.

Bei der Auswertung der EDX-Spektren ist zu beachten, dass ein höherer Brom-Peak im Vergleich zu  $\text{O}_2$  grundsätzlich nicht auf eine höhere Menge an Brom in der Probe hinweist. Die größere Peakhöhe des Broms liegt an der hohen Anregungsenergie, welche für Brom notwendig ist. Für Sauerstoff ist die Anregungsenergie erheblich geringer, weshalb die Peaks bei der verwendeten Energie kleiner sind, sodass lediglich Tendenzen für die Zusammensetzung der unterschiedlichen Proben gegeben werden können. Die erhaltenen EDX-Spektren für Oberfläche und Kern der Pellets sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

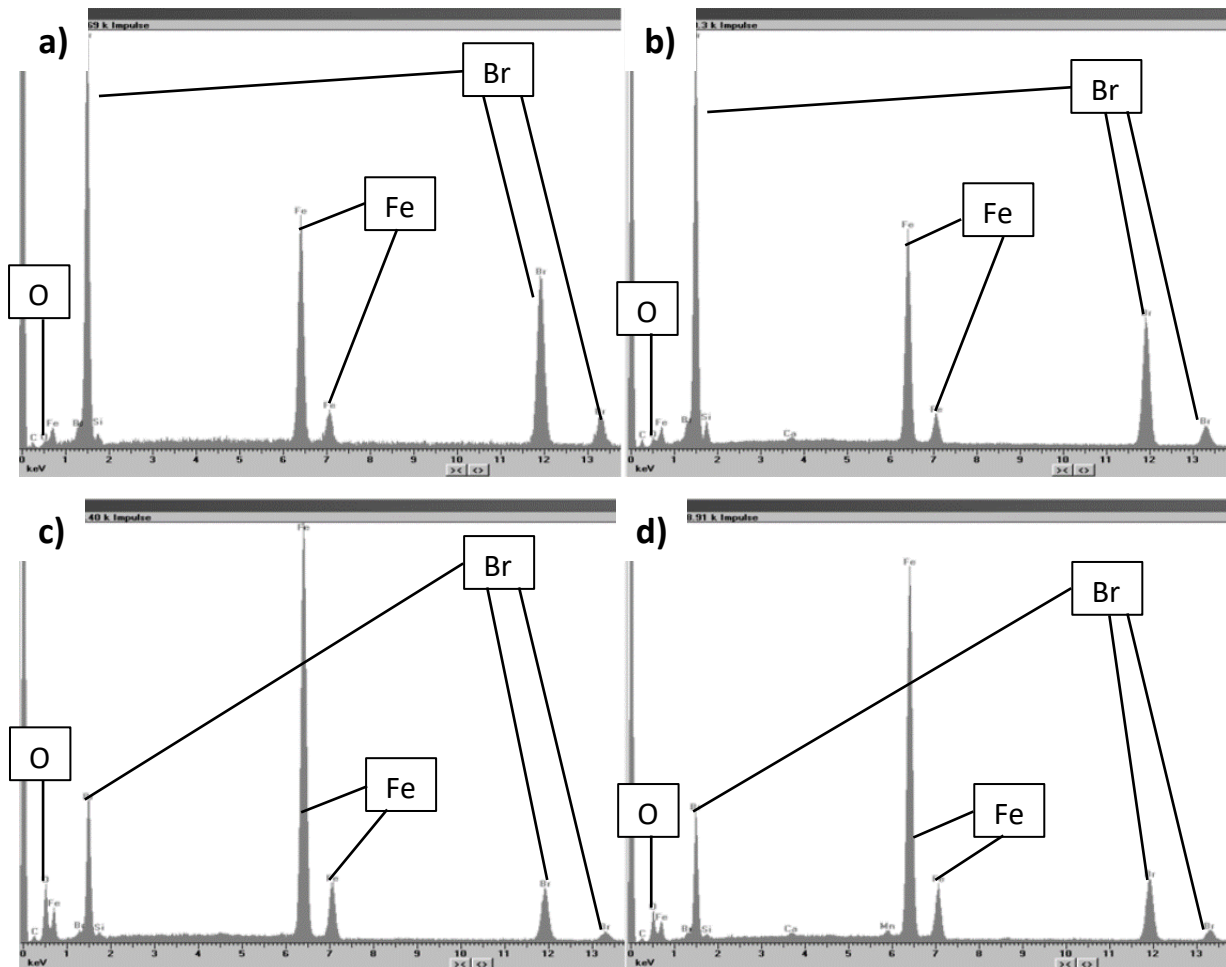


Abbildung 4.14: EDX-Analysen der Oberfläche eines a) gelblichen und b) schwarzen Pellets sowie vom Querschnitt eines c) gelblichen Pellets und d) schwarzen Pellets.

Die Analysen der Pelletoberflächen in Abbildung 4.14 a) und b) weisen nur einen minimalen O-Peak auf, weswegen angenommen werden kann, dass die Oberflächen fast vollständig mit HBr reagiert haben. Gleichzeitig sind die Fe- und Br-Peaks von sehr ähnlicher Größe, was überraschend ist, da aufgrund des farblichen und strukturellen Unterschieds der Pellets auch ein unterschiedlicher Br-Anteil vermutet wurde. Dies wurde in der EDX-Analyse jedoch nicht bestätigt und es kann angenommen werden, dass sämtliche Pellets im Reaktor an der Reaktion mit HBr teilgenommen haben.

Bei Betrachtung der Pelletkerne in Abbildung 4.14 c) und d) kann ein deutlich größerer O-Peak festgestellt werden, während die Br-Peaks in beiden Fällen sehr klein sind. Dies kann bedeuten, dass das Innere des Pellets zu einem sehr kleinen Teil an der HBr-Reaktion beteiligt war, oder dass das gebildete Brom teilweise in den Poren des Feststoffs verbleibt. An dieser Stelle kann nicht festgestellt werden, ob das Brom elementar oder an Eisen gebunden vorliegt, weswegen beide Möglichkeiten plausibel sind.

Insgesamt ist der reaktive Anteil des Pelletkerns vernachlässigbar klein und die Reaktion mit HBr findet hauptsächlich an der Pelletoberfläche statt. Dadurch können zu Anfang vollständige HBr-Umsätze erzielt werden, jedoch werden die Pellets schnell mit einer passiven  $\text{FeBr}_2$ -



Schicht überzogen, was den Umsatz erheblich senkt. Um diesen Effekt zu umgehen, sollten entweder kleinere Pellets oder Pellets mit veränderter Geometrie, um ein besseres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis zu erreichen, hergestellt werden.

### 4.3.2 Hydrolyse von FeBr<sub>2</sub>

Bei der Hydrolyse von FeBr<sub>2</sub> wurde, wie bei der ersten Reaktion, das HBr durch Titration quantifiziert, allerdings handelt es sich hier um die HBr-Ausbeute ( $Y_{HBr}$ ), da in dieser Reaktion HBr gebildet und nicht verbraucht wird. Darüber hinaus wurde wieder der Verbrauch von FeBr<sub>2</sub> im Festbett miteinbezogen, da zu vermuten ist, dass dieser einen Einfluss auf die HBr-Ausbeute hat.

Allerdings wird bei dieser Reaktion der minimale FeBr<sub>2</sub>-Verbrauch angegeben, der anhand der Menge HBr berechnet wird, welche in den Analysen nachgewiesen wurde und sich definitiv gebildet hat. Da die FeBr<sub>2</sub>-Hydrolyse stark gleichgewichtslimitiert ist und geringe Ausbeuten erwartet werden, macht es keinen Sinn mit dem maximalen FeBr<sub>2</sub>-Verbrauch zu arbeiten, der entstehen würde, wenn 100 % des Wassers mit FeBr<sub>2</sub>-reagieren würden; die Werte wären in diesem Fall zu ungenau.

Alle Experimente zur FeBr<sub>2</sub>-Hydrolyse wurden bei 600 °C durchgeführt, was der maximal möglichen Temperatur von 630 °C sehr nahe kommt. Aus Vorversuchen ergab sich, dass niedrigere Temperaturen zu deutlich schlechteren Ausbeuten führen und daher so nahe wie möglich an der Maximaltemperatur gearbeitet werden sollte. Die erhaltenen HBr-Ausbeuten in Abhängigkeit von  $\tau$  und des min. FeBr<sub>2</sub>-Verbrauchs sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

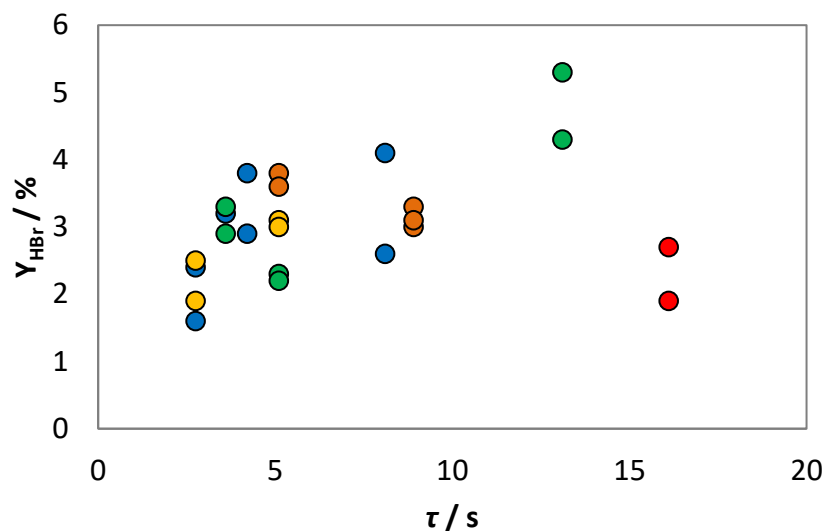


Abbildung 4.15: Erhaltene HBr-Ausbeuten der FeBr<sub>2</sub>-Hydrolyse in Abhängigkeit der Verweilzeit;  $T_R = 600$  °C, min. FeBr<sub>2</sub>-Verbrauch: < 10 % (blau), < 20 % (grün), < 30 % (gelb), < 40 % (orange),  $\geq 40$  % (rot).

Die erste Auffälligkeit bei Betrachtung der Ergebnisse ist, dass die HBr-Ausbeuten alle unter 6 % und damit sehr niedrig liegen, was aufgrund der stark positiven Gibbs-Energie auch zu erwarten war. Die höchste gemessene Ausbeute liegt bei einer Verweilzeit von  $\tau = 13$  s und

relativ geringem  $\text{FeBr}_2$ -Verbrauch bei  $Y_{\text{HBr}} = 5,3 \%$ . Die Ausbeute sinkt bei kleineren Verweilzeiten, wobei bei  $\tau = 4 \text{ s}$  noch Ausbeuten von knapp  $4 \%$  erhalten werden.

Mit steigendem minimalem  $\text{FeBr}_2$ -Verbrauch sinkt die Ausbeute ebenfalls, sodass bei  $\text{FeBr}_2$ -Verbrauch über  $40 \%$  auch bei  $\tau = 16 \text{ s}$  nur Ausbeuten von unter  $3 \%$  erhalten werden. Jedoch ist zu beobachten, dass ein geringer minimaler  $\text{FeBr}_2$ -Verbrauch von unter  $20 \%$  keine messbare Auswirkung auf die  $\text{HBr}$ -Ausbeute hat. Im direkten Vergleich liegen die Ausbeuten mit denen eines komplett unverbrauchten Festbetts gleichauf.

Außerdem wurden viele Versuche mehrfach bei sonst gleichen Bedingungen durchgeführt, um Rückschlüsse auf das Einlaufverhalten der Anlage ziehen zu können. Die Ergebnisse dieser Mehrfachversuche unterscheiden sich teilweise kaum, wie z.B. bei  $\tau = 5 \text{ s}$ , und die Ausbeuten liegen fast gleichauf, jedoch wurden gerade bei höheren Verweilzeiten Ausbeutenunterschiede von  $1 \%$  gemessen, was hier einem Unterschied von  $20 \%$  und mehr entspricht. Hier ist auffällig, dass der zweite Versuch immer die höhere Ausbeute im Vergleich zum ersten Versuchslauf hat, was für ein langes Anfahrverhalten der Reaktion oder eine anfängliche Akkumulation von  $\text{HBr}$  im Reaktor spricht.

Für die Experimente wurden zwei Chargen an  $\text{FeBr}_2$ -Pellets hergestellt und hydrolysiert. Zur Feststoffanalyse zeigt Abbildung 4.16 beide Chargen nach den Versuchsreihen und nachdem der Heizmantel des Reaktors abgenommen wurde. Die Fotos sind um  $90^\circ$  im Uhrzeigersinn gedreht, die Strömungsrichtung ist im Bild von links nach rechts. Die weißen keramischen Füllkörper sind in der Abbildung deutlich zu sehen.

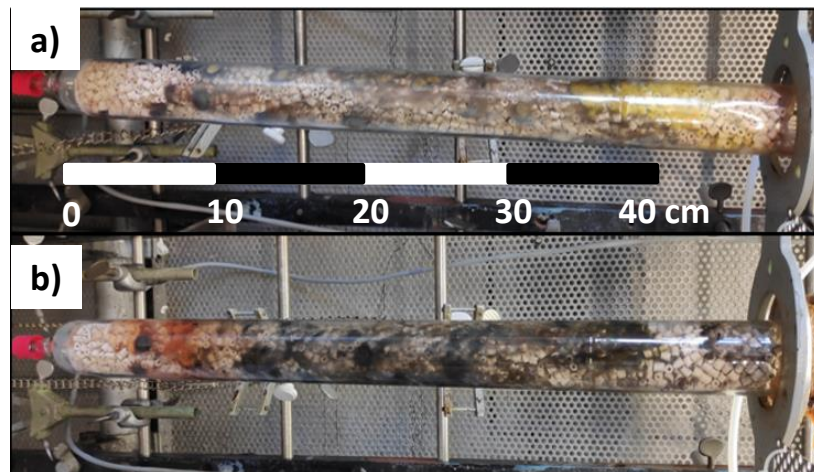


Abbildung 4.16: Lichtbildaufnahmen der zwei Reaktorchargen a) und b) nach den Experimenten mit insgesamt hohem  $\text{FeBr}_2$ -Umsatz.

In der Abbildung ist deutlich zu sehen, dass der Großteil des vormals braunen  $\text{FeBr}_2$  zum schwarzen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder durch Nebenreaktion bzw. thermische Umwandlung zu rotem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reagiert hat. Nur in der ersten Charge befindet sich an der Wand am Reaktorausgang etwas unreaktiertes  $\text{FeBr}_2$ . Weiterhin fällt auf, dass die Pellets nach den Reaktionen ihre Struktur verloren haben und ein Teil der Eisenoxide und des Eisenbromids jetzt an der vormals heißen Reaktorwand haftet. Die Vermutungen, die anhand der Feststofffarben getroffen wurden,

dass es sich hauptsächlich um  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit wenig  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeBr}_2$  handelt, ließen sich durch EDX-Analysen bestätigen, wie in Abbildung 4.17 dargestellt ist.

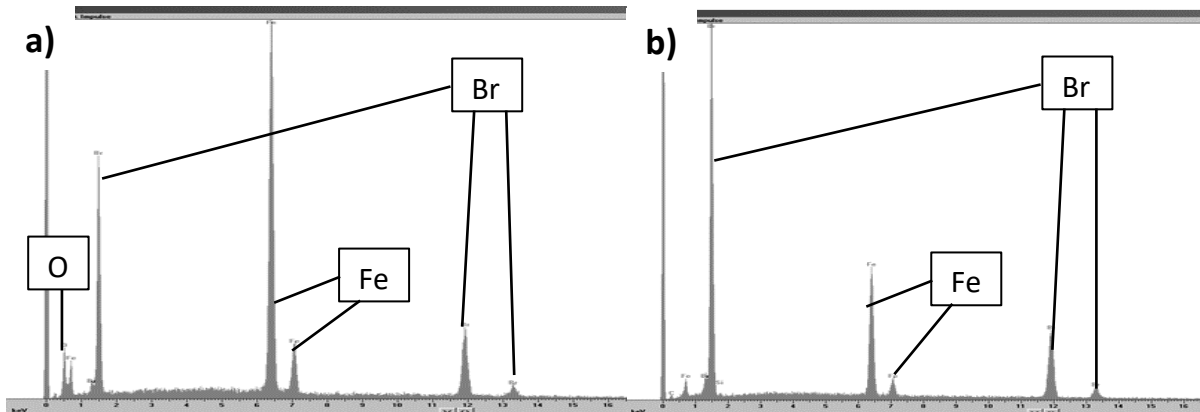


Abbildung 4.17: EDX-Spektren der Oberfläche eines a) schwarzen und b) gelben Pellets nach der  $\text{FeBr}_2$ -Hydrolyse.

An den EDX-Spektren ist zu sehen, dass nur das schwarze Pellet einen O-Peak aufweist, demnach ist das braune Pellet aus dem Reaktor unverbraucht. Bei beiden Spektren sind Br-Peaks zu sehen, was darauf hindeutet, dass keins der Pellets vollständig zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reagiert hat, was eine Weiterverwendung der Pellets ermöglichen würde, allerdings wie gezeigt, mit geringeren  $\text{HBr}$ -Ausbeuten. In Spektrum b) sind die Br-Peaks im Vergleich zu den Fe-Peaks viel höher als in Spektrum a), was auf einen weit höheren Anteil an  $\text{FeBr}_2$  hinweist und mit den farblichen Beobachtungen im Einklang steht.

Insgesamt wurden bei der  $\text{FeBr}_2$ -Hydrolyse nur sehr geringe  $\text{HBr}$  Ausbeuten von unter 6 % erreicht. Bei Erhöhung der Verweilzeit ist ein Anstieg der Ausbeute zu beobachten, obwohl dieser Schritt mit Verringerung der  $\text{H}_2\text{O}$  Fördermenge einhergeht. Möglich ist, dass hier ein gegenläufiger Einfluss auf die Ausbeute besteht. Bei fortschreitendem  $\text{FeBr}_2$ -Umsatz ab 30 - 40 % kann eine abrupte Abnahme der  $\text{HBr}$ -Ausbeute beobachtet werden, was, wie in der ersten untersuchten Reaktion, damit zu tun haben könnte, dass die Reaktion hauptsächlich an der Pelletoberfläche stattfindet. Dieses Problem könnte durch aufwändigeres Design der Pellets verringert werden [128].

Die niedrigen Ausbeuten bei der Hydrolyse erschweren die Anwendbarkeit in der Halogenregeneration in den untersuchten Zyklen dieser Arbeit massiv. Wie Lee zeigt [121], können die Ausbeuten durch großen  $\text{H}_2\text{O}$ -Überschuss auf bis zu 50 % gesteigert werden, allerdings ergibt sich dann an anderer Stelle im Zyklus ein Problem, da das überschüssige Wasser nach der ersten Reaktion vom Brom getrennt werden muss, damit dieses wieder für die Halogenierung zur Verfügung steht. Ein sehr großes  $\text{H}_2\text{O}/\text{Br}_2$ -Verhältnis erschwert diese Trennung sehr, da sich das Brom dann vollständig im Wasser lösen kann und nicht mehr durch einen Dekanter abtrennbar ist. Darüber hinaus befindet sich ein großer Wasserüberschuss im Zyklus und muss zwischen den Reaktionen aufgeheizt und abgekühlt werden, was aufgrund der hohen Wärmekapazität von Wasser zu steigenden Energiekosten führt. Aus diesen

Gründen wird die Br-Regeneration mit simultaner H<sub>2</sub>-Gewinnung aus HBr mittels des untersuchten Fe-Zyklus als nicht praktikabel bewertet.

### 4.4 Zusammenfassung

In Kapitel 4 dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten zur Regeneration des Halogens Brom aus Bromwasserstoff diskutiert, wobei ein zweistufiger Zyklus unter Zuhilfenahme des Eisenoxids Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> untersucht wurde. Dieser Zyklus hat im Idealfall den Vorteil, dass sich HBr nur unter Einsatz von thermischer Energie zu H<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> spalten lässt. Dies gelingt bei der HBr-Elektrolyse nur mithilfe von elektrischer Energie. Die Rückbildung von Brom hat den Sinn, dass das Halogen im Gesamtzyklus nicht verbraucht wird und somit nicht ersetzt werden muss.

#### Abschnitt 4.1: Stand der Technik

Mit der HBr Oxidation unter Einsatz von O<sub>2</sub> und der HBr-Elektrolyse in flüssig- oder Gasphase werden die literaturbekannten Prozesse zur Bildung von Brom aus HBr vorgestellt. Anschließend werden vorangegangene Arbeiten zum UT-3 Zyklus, welcher die thermische Spaltung von Wasser mithilfe von Calcium- und Eisenverbindungen bewirkt, diskutiert, da der zweistufige Zyklus zur HBr-Spaltung auf dem UT-3 Zyklus basiert.

#### Abschnitt 4.2: Vorbereitung der Experimente

Hier wird die Auswahl des Reaktors für beide Reaktionen diskutiert, was sowohl Reaktortyp als auch Reaktormaterial beinhaltet. Anschließend wird die Herstellung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und FeBr<sub>2</sub>-Pellets für die heterogene Reaktion thematisiert, wobei die Wahl am Ende auf das Verpressen der pulverförmigen Edukte gefallen ist. Die eingesetzten Versuchsanlagen für beide Reaktionen sind leicht unterschiedlich und werden detailliert beschrieben.

#### Abschnitt 4.3: Ergebnisse und Diskussion

Die erste Reaktion im Zyklus, die HBr-Spaltung mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> liefert zu Anfang vollständige Umsätze bei Temperaturen von 330 °C und Verweilzeiten von 10 s. Allerdings sinkt der HBr-Umsatz mit fortschreitendem Feststoffverbrauch stark, bis nur noch Umsätze von unter 40 % erzielt werden können. Aufnahmen der Pellets mit dem REM-Mikroskop und EDX-Analysen ergeben, dass die gewünschte Reaktion nur an der Pellet-Oberfläche stattfindet und das Magnetit im Pelletkern nicht an der Reaktion teilnimmt. Aus diesem Grund müssten für die Anwendung des Zyklus kleinere oder geometrisch verbesserte Pellets hergestellt werden, aber prinzipiell ist die erste Reaktion für die Anwendung zur Brom-Regeneration geeignet.

Bei der zweiten Reaktion, der Hydrolyse des in der ersten Reaktion gebildeten FeBr<sub>2</sub>, werden aufgrund der positiven Gibbs-Energie erwartungsgemäß sehr niedrige HBr-Ausbeuten gemessen. Die Ausbeute könnte durch einen höheren H<sub>2</sub>O-Überschuss gesteigert werden, was jedoch mit dem verwendeten Anlagenaufbau nicht möglich ist, ohne die Verweilzeit stark zu senken. Da die unvollständige Reaktion große Trennprobleme nach sich ziehen würde, kann diese Methode nicht im Halogenierungszyklus eingesetzt werden.

## 5 Flowsheeting der Bromierungszyklen

---

---

## Überblick

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse werden für die Simulation von verschiedenen Bromierungszyklen von Schwefelwasserstoff und Biomasse eingesetzt. Zu diesem Zweck wird die Software Aspen Plus® verwendet. Durch die Simulationen sollen neben der prinzipiellen Durchführbarkeit der Reaktionszyklen auch deren wirtschaftliche und ökologische Aspekte beurteilt werden können.

### **Abschnitt 5.1: Simulation der Neutralisation von Schwefelwasserstoff über Brom**

Für das Edukt Schwefelwasserstoff werden zwei verschiedene Reaktionszyklen entworfen, wobei hier die Methode zur Regeneration von Brom variiert wird. Neben den bereits vorgestellten Reaktionen werden auch die notwendigen Trennoperationen des Prozesses untersucht. Die so simulierten Zyklen werden sowohl reaktionstechnisch als auch wirtschaftlich analysiert und darüber hinaus mit dem Claus-Prozess, welcher der industrielle Standard zur H<sub>2</sub>S-Entfernung ist, verglichen.

### **Abschnitt 5.2: Simulation der Wasserstofferzeugung aus Biomasse mit Brom**

Bei den Simulationen zur Umsetzung von Biomasse wird lediglich die Regenerationsvariante der HBr-Elektrolyse untersucht. Somit bewirkt der vorgestellte Prozess die Umwandlung von Biomasse in Wasserstoff und CO<sub>2</sub>. Neben den reaktionstechnischen Details werden auch die Kosten und der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des produzierten Wasserstoffs berechnet und unter den gängigen Methoden zur H<sub>2</sub>-Produktion eingeordnet.

---

## 5.1 Simulation der Neutralisation von Schwefelwasserstoff über Bromierungszyklen

Die in Kapitel 2 untersuchte Bromierung von Schwefelwasserstoff in der Gasphase kann auf verschiedene Arten in Anlagen zur H<sub>2</sub>S-Entfernung eingebunden werden, wobei hier ausschließlich zweistufige Prozesse, bestehend aus partieller Oxidation von H<sub>2</sub>S und Regeneration des Broms aus dem gebildeten HBr behandelt werden. Die H<sub>2</sub>S-Bromierung als ersten Schritt haben alle Prozesse gemeinsam, jedoch unterscheiden sich die Konzepte hinsichtlich der Regeneration des Broms.

In Kapitel 4.1 dieser Arbeit wurden zur Wiedergewinnung von Brom die Oxidation von HBr mit Sauerstoff sowie die HBr-Elektrolyse vorgestellt. Beide Prozesse sind literaturbekannt und können dementsprechend bei der Fließbilderstellung in Aspen Plus® angewandt werden. Zusätzlich wurde in Kapitel 4 die Rückbildung von Br<sub>2</sub> aus HBr mithilfe von Eisenoxid-Partikeln untersucht, allerdings weisen die erhaltenen Ergebnisse darauf hin, dass der Prozess aufgrund von geringen Umsätzen und sehr hohem H<sub>2</sub>O-Überschuss nur schwierig umsetzbar wäre. Aus diesen Gründen wird auf die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-basierte Möglichkeit zur Br<sub>2</sub>-Regeneration nicht weiter eingegangen.

In diesem Abschnitt werden somit zwei Prozesse untersucht, welche sich in der Variante zur Regeneration von Brom aus HBr unterscheiden. Erstens wird die H<sub>2</sub>S-Bromierung mit der HBr-Oxidation kombiniert, woraus sich ein Bromierungs-Oxidations-Zyklus (BrOx) ergibt, zweitens führt die Verbindung von H<sub>2</sub>S-Bromierung und HBr-Elektrolyse zum Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus (BrEl). Die erste Reaktion ist in beiden Zyklen identisch; H<sub>2</sub>S wird bei hohen Temperaturen mit Brom versetzt um nach Gl. 2.8 eine vollständige Reaktion zu HBr und Schwefel zu erhalten. Der Stoffmengenstrom des H<sub>2</sub>S-Feeds beträgt  $\dot{n} = 60 \text{ kmol h}^{-1}$ , was ein typischer Wert für mittelgroße Claus-Anlagen ist. Der gebildete Schwefel wird daraufhin durch Kondensation vom Gasstrom abgetrennt.

Im BrOx-Zyklus folgt nun die vollständige Oxidation von HBr unter Einsatz von Sauerstoff, womit ein Gemisch aus Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> den Prozess verlässt. Dieses muss im Folgenden aufgetrennt werden, um Br<sub>2</sub> vollständig und rein zurückzuerhalten und wieder zur H<sub>2</sub>S-Bromierung zurückführen zu können.

Im BrEl-Zyklus wird das gebildete HBr durch Elektrolyse zu Br<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgewandelt, wobei hier kein vollständiger HBr-Umsatz erzielt wird. Durch Einsatz einer Membran-Elektrolyse-Einheit wird der an der Kathode gebildete Wasserstoff direkt vom HBr/Br<sub>2</sub>-Gemisch abgetrennt, über einen H<sub>2</sub>O-Strom abtransportiert und anschließend getrocknet, wodurch reines H<sub>2</sub> erhalten wird. Anodenseitig verlassen Br<sub>2</sub> und HBr die Elektrolyse; Br<sub>2</sub> wird zurück in die Bromierung geführt, während HBr vor der Elektrolyse eingespeist wird. Die HBr-Elektrolyse ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Letztendlich werden diese Simulationen mit dem Ziel durchgeführt, herauszufinden, ob die Anlagen hohe Entschwefelungsgrade erreichen können, und ob die H<sub>2</sub>S-Entfernung durch

Bromierung wirtschaftlich konkurrenzfähig zum Claus-Prozess ist. Die beschriebenen Prozesse sind in Abbildung 5.1 als Blockfließbilder dargestellt und die einzelnen Prozessschritte werden in Kapitel 5.1.2 detailliert erläutert.

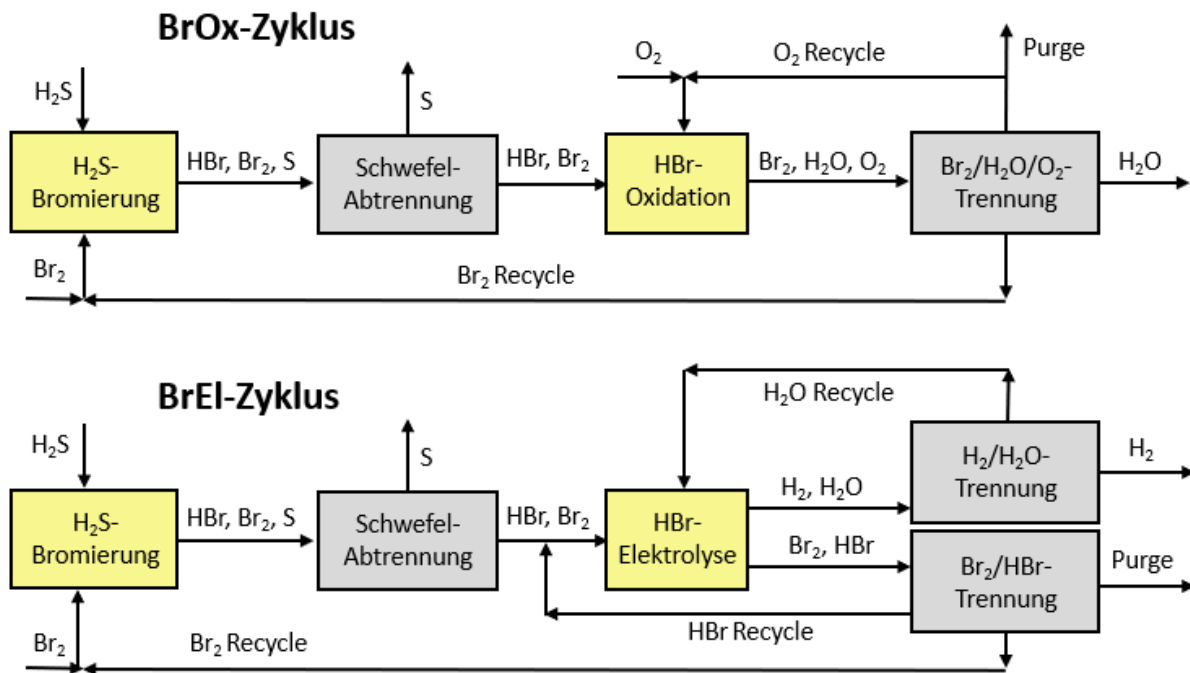


Abbildung 5.1: Blockfließbilder der simulierten BrOx- und BrEl-Zyklen zur partiellen H<sub>2</sub>S-Oxidation.

### 5.1.1 Verwendete Simulationsmodelle in Aspen Plus®

Bei allen Simulationen wird ein stationärer Zustand der kontinuierlichen Prozesse erreicht, welcher kein An- oder Abfahrverhalten berücksichtigt. Für die Simulation der Prozesse ist es schwierig, ein thermodynamisches Modell zu finden, das alle Verfahrensschritte zufriedenstellend wiedergibt. Daher wurden fünf verschiedene Modelle verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden.

Das Non-Random-Two-Liquid (NRTL) Modell ist ein Aktivitätskoeffizientenmodell, welches das Verhalten in Mehrkomponentensystemen vorausberechnen kann und sich gut zur Beschreibung von Mischungen aus polaren und unpolaren Stoffen eignet. Für Elektrolytsysteme wird das sehr ähnliche ELECNRTL-Modell verwendet, da sich dieses für diese Berechnungen besser eignet [131].

Für die Reaktionsabschnitte der Prozesse, also der H<sub>2</sub>S-Bromierung und der HBr-Oxidation findet das Modell von Peng und Robinson (PR-BM) Verwendung, welches um die Boston-Mathias-Alphafunktion erweitert wurde. Das Modell eignet sich besonders für den Bereich der Gasverarbeitung sowie für Verbrennungsprozesse. Zusätzlich wird dieses Modell bei der Schwefelabtrennung eingesetzt [132].

Für die letzten Schritte der Prozesse, den Trennungen von Brom, Wasser und ggf. Sauerstoff kommt das Predictive Soave-Redlich-Kwong- (PSRK) Modell zum Einsatz, da dieses als eines



der wenigen Modelle das  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Azeotrop darstellen kann. Die Besonderheit ist die Zusammenarbeit mit dem Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients- (UNIFAC) Modell, welches die azeotropen Eigenschaften des  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches vorhersagen kann [133].

Zuletzt wird das Reference fluid Properties (REFPROP) Modell verwendet, welches von National Institute for Standards and Technology (NIST) entwickelt wurde und insbesondere die thermodynamischen Eigenschaften von Erdgassystemen, also auch von  $\text{H}_2\text{S}$ , zuverlässig wiedergibt [134].

Entsprechend der angestellten Überlegungen werden für den BrOx-Zyklus die chemischen Komponenten  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  betrachtet. Beim BrEI-Zyklus fließen  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2$  in die Simulation ein.

### 5.1.2 Simulationsergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der einzelnen Prozessschritte von BrOx- und BrEI-Zyklus zur  $\text{H}_2\text{S}$  Entfernung, wie sie in Abbildung 5.1 dargestellt sind, vorgestellt und miteinander verglichen.

#### H<sub>2</sub>S-Bromierung

Die Bromierung von  $\text{H}_2\text{S}$  wird auf Grundlage der in Kapitel 2 erhaltenen experimentellen Ergebnisse simuliert, wonach die Reaktion bei  $T_R = 450 \text{ °C}$  vollständig abläuft. Als Reaktormodell wurde ein Plug-Flow-Reactor (PFR) verwendet. Der Bromüberschuss sowie die Verweilzeit werden mit  $u_{\text{Br}_2} = 10 \text{ Mol-\%}$  und  $\tau = 11 \text{ s}$  hoch angesetzt, da eine vollständige Umsetzung von Schwefelwasserstoff für den Prozess essenziell ist. Da bei dieser Reaktion die Molekülanzahl zunimmt, wirkt sich nach dem Prinzip von Le Chatelier ein geringer Druck vorteilhaft auf die Produktbildung aus, weswegen die Simulation mit Umgebungsdruck (1 bar) durchgeführt wurde. Mit diesen Parametern wurden während der Experimente in Kapitel 2.4.1 vollständige Ausbeuten beobachtet, weswegen für die Simulation angenommen werden kann, dass die Reaktion in ihr thermodynamisches Gleichgewicht läuft und somit Umsätze von  $X_{\text{H}_2\text{S}} > 99,8 \text{ %}$  vorliegen. Nebenreaktionen von Schwefel und Brom zu Schwefelbromiden werden nicht weiter berücksichtigt, da sie weder während der Experimente nicht beobachtet werden konnten noch thermodynamisch relevant sind.

#### Schwefelabtrennung

Der bei der Bromierung entstandene Schwefel wird im nächsten Prozessschritt abgetrennt, da er sonst bei der folgenden Oxidation mit Sauerstoff reagieren würde. Die Wahl des Trennverfahrens fällt leicht, da Schwefel mit  $445 \text{ °C}$  die höchste Siedetemperatur aller Komponenten hat und somit auskondensiert werden kann [48]. Aufgrund der in Kapitel 2.1.2 diskutierten hohen Viskosität Schwefelketten im Bereich von  $160 \text{ °C}$  bis  $270 \text{ °C}$  erfolgt die Kondensation zweistufig bei Temperaturen von  $150 \text{ °C}$  bzw.  $125 \text{ °C}$ .

Wie experimentell beobachtet wurde, kann das überschüssige Brom in diesem Temperaturbereich teilweise auskondensieren und den Schwefel verunreinigen. Allerdings

kann das im Schwefel gelöste Brom durch Spülen mit Inertgas entfernt werden, wie es in Abschnitt 2.4.1 beschrieben wurde. An dieser Stelle kann durch Bilanzierung des Schwefels gezeigt werden, dass bei beiden Prozessen über 99,5 % des eingespeisten  $\text{H}_2\text{S}$  zu Schwefel oxidiert und dann kondensiert wird, womit der simulierte Prozess ähnlich leistungsfähig wie moderne Claus-Anlagen ist [45]. Als Zwischenfazit lässt sich damit sagen, dass die untersuchten Prozesse demnach alle in der Lage sind,  $\text{H}_2\text{S}$  so gut wie vollständig zu neutralisieren.

### **HBr-Oxidation**

Zur Spaltung des entstandenen HBr und Rückgewinnung des Broms kann die Oxidation von HBr mit  $\text{O}_2$  nach Gl. 4.6 verwendet werden, wie es in Kapitel 4.1.2 beschrieben ist und für die Simulation des BrOx-Zyklus angewendet wird. Wie bei der  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierung wird hier ein PFR-Modell verwendet. In der Simulation wird die Oxidation, wie von Agar und González Rebordinos beschrieben [116], zweistufig ausgelegt, wobei die Reaktion in der erste Stufe rein thermisch und in der zweite Stufe katalytisch erfolgt. Die thermische Stufe wird bei  $800\text{ °C}$  Eingangstemperatur betrieben, um möglichst gute Bedingungen für eine schnelle Reaktion zu schaffen. Ein vollständiger Umsatz muss hier noch nicht erreicht werden, da dies in der katalytischen Stufe bei ca.  $400\text{ °C}$  geschieht. Somit kann die zweite Stufe klein und die Katalysatorkosten niedrig gehalten werden.

Wie in Kapitel 4.1.2 erläutert, wird ein  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  Mischkatalysator verwendet, da dieser sich speziell für Reaktionen mit Brom sehr gut eignet [118]. Darüber hinaus konnten für dieses Katalysatorsystem keine Hinweise auf Empfindlichkeit gegen Schwefelverbindungen gefunden werden. Um maximale HBr-Umsätze zu garantieren, wird die Oxidation mit 10 %  $\text{O}_2$ -Überschuss durchgeführt. Prinzipiell kann zwischen Luft und reinem  $\text{O}_2$  als Reagenz gewählt werden. Luft wäre das günstigere Reagenz, allerdings müsste der enthaltene Stickstoff aus dem Prozess ausgeschleust werden, was in diesem Fall auch immer zu einem kostspieligen Verlust an Brom führt. Aus diesem Grund wird reines  $\text{O}_2$  für den Prozess ausgewählt. Im BrOx-Prozess wird nach der thermischen Oxidationsstufe ein HBr-Umsatz von  $X_{\text{HBr}} = 92,6\%$  und nach der katalytischen Stufe  $X_{\text{HBr}} = 99,9\%$  erreicht. Insgesamt kann festgehalten werden, dass das gesamte  $\text{Br}_2$  aus HBr regeneriert werden kann und der Stoffstrom der Anlage nach der Oxidation kein HBr mehr enthält.

### **Auftrennung des Gemischs aus $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$**

Anschließend muss das Stoffsystem  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  aufgetrennt werden, wobei die Abtrennung von  $\text{O}_2$  durch Kondensation der anderen Komponenten trivial ist. Bei dieser Trennoperation werden 10 % der Gasphase ausgeschleust (Purge), um die Akkumulation von Inertgasen zu verhindern, welche in der Simulation zwar nicht berücksichtigt wurden, aber fast zwangsläufig in jedem Prozess enthalten sind. Die Purge-Operation führt zwangsläufig auch zu einem Verlust an gasförmigem Brom, welcher aufgrund des hohen Brompreises von ca.  $4\text{ € kg}^{-1}$  nicht zu vernachlässigen [142] ist, und umso höher ausfällt, je höher der Bromüberschuss bei der  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierung gewählt wird. Um das teure Brom zurückzugewinnen, wird die  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$  Phase

nicht verworfen, sondern das Brom wird über Dekanter und Rektifikationsanlagen größtenteils zurückgewonnen und wieder in der H<sub>2</sub>S-Bromierung eingesetzt. Der erhaltene Wasserstrom hat eine Reinheit von 99,9 % und wird nach einer Aufreinigung entsorgt.

### **HBr-Elektrolyse**

Alternativ kann Brom auch, wie im BrEl-Zyklus, durch elektrolytische Spaltung von HBr nach Gl. 4.3 zurückgewonnen werden. Die Grundlagen der Elektrolyse werden in Kapitel 4.1.1 vorgestellt. Da in Aspen Plus® kein Modell zur Simulation von Elektrolysen existiert, wurden die entsprechenden Reaktions- und Trennschritte auf Basis von experimentellen Daten entworfen und eingefügt [112]. Ein Nachteil gegenüber der HBr Oxidation ist der höhere Preis von elektrischer Energie gegenüber thermischer Energie sowie höhere Investitionskosten für den Elektrolyseur. Dafür ist die Reaktion einfach zu kontrollieren und im Prozess entfällt ein Trennschritt, da H<sub>2</sub> in einer separaten Halbzelle und somit getrennt von HBr und Br<sub>2</sub> anfällt.

Vor der Elektrolyseeinheit wird der Gasstrom filtriert, um die Zellen vor Schwefelresten zu schützen. Die Elektrolyse findet in der Gasphase statt und es wird ein Umsatz von  $X_{HBr} = 0,5$  bei 80 °C angestrebt. Die gewählte Temperatur ist ein Kompromiss, da eine höhere Temperatur das Membranmaterial beschädigen würde, wohingegen bei einer niedrigeren Temperatur die benötigte Spannung, und damit die elektrische Leistung, steigt. Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, kann die Stromdichte im Elektrolyseur erhöht werden, um die notwendige Zahl an Zellen zu verringern, allerdings ist dann eine höhere Spannung erforderlich, was zu Materialschäden oder auch unerwünschten Nebenreaktionen führen kann. Für diese Simulation wurde eine Stromdichte von 0,4 A cm<sup>-2</sup> bei einer Zellspannung von 0,9 V gewählt [112], was eine hohe Anzahl von ca. 14000 Zellen erforderlich macht, aber durch die geringe Spannung eine gute Stromeffizienz bietet. Insgesamt ergibt sich ein Stromverbrauch der Elektrolyse von 5,1 MW.

### **Aufreinigung des Kathoden- und Anodenstroms**

Der an der Kathode anfallende Wasserstoff wird mit Wasser von der Elektrode abgespült. Neben dem Transport von H<sub>2</sub> wird so auch die Membran der Elektrolysezelle feucht gehalten, was für ihre Permittivität für H<sup>+</sup>-Ionen unerlässlich ist. Um den produzierten Wasserstoff aufzureinigen, kann der Großteil des Wassers durch Abkühlung entfernt werden, die Restfeuchte kondensiert bei der Verdichtung von H<sub>2</sub> aus.

Der Anodenstrom besteht fast ausschließlich aus Br<sub>2</sub> und HBr sowie eventuellen Inertgasen, welche bei der Simulation nicht explizit berücksichtigt werden. Es bietet sich aufgrund der stark unterschiedlichen Siedepunkte an, Brom über eine Kondensation abzutrennen [55, 137], allerdings ist diese aufgrund des hohen Dampfdrucks von Brom unvollständig und es gehen auch hier etwas Br<sub>2</sub> und HBr bei dem für den Prozess notwendigen Purge verloren.

Somit sind alle Schritte des BrOx- und BrEl-Zyklus beschrieben. Die Fließbilder der fertigen Prozesse sind in Abbildung 5.2 abgebildet. Die entsprechenden mit Aspen Plus® erstellten Fließbilder sind im Anhang 8.1 zu finden.

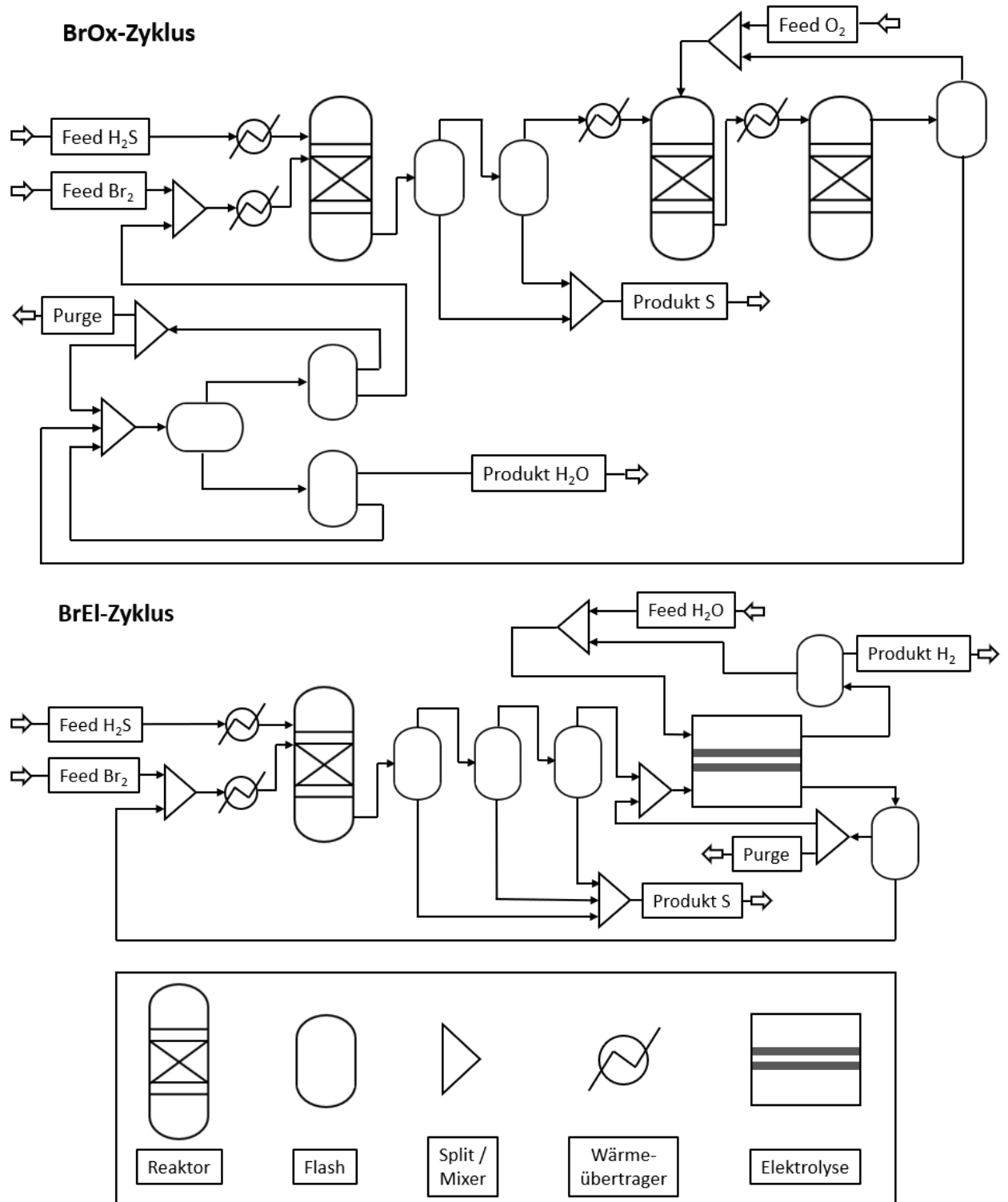


Abbildung 5.2: Prozessfließbilder der simulierten BrOx- und BrEI-Zyklen zur Neutralisation von H<sub>2</sub>S.

### 5.1.3 Ökonomische Betrachtung

Mithilfe der aus den Simulationen gewonnenen Erkenntnisse soll die Wirtschaftlichkeit der untersuchten Verfahren bewertet werden. Dazu werden die Betriebskosten sowie die Errichtungskosten ermittelt und miteinander verglichen. Abschließend wird auf Basis der berechneten Kosten die Frage erörtert, ob die vorgestellten Halogenierungsprozesse wirtschaftlich konkurrenzfähig zum Claus-Prozess sind. Dabei muss beachtet werden, dass es sich hier um eine erste Abschätzung der Prozesskosten mit der Rule of Thumb Methode handelt, bei welcher Ungenauigkeiten bis zu 30 % durchaus möglich sind. Der Claus-Prozess hingegen ist ein seit einem Jahrhundert etablierter industrieller Prozess und somit besser erforscht und optimiert. Als Betriebszeit der simulierten Anlage wird ein Jahreswert von 8000 h angenommen.

#### Betriebskosten

Zuerst werden die Betriebskosten berechnet, wozu neben Eduktkosten und Produkterlösen auch die Kosten für Betriebsmittel zählen. Die Kosten für Chemikalien sind in Tabelle 5.1 dargestellt, wobei für die Produkte Schwefel und Wasserstoff negative Preise als Verkaufserlöse eingetragen sind. Der Wasserstoffpreis wird über die Produktionskosten von  $H_2$  aus typischen Elektrolyse-Anlagen auf  $3000 \text{ € t}^{-1}$  festgesetzt [33], wobei angenommen werden kann, dass dieser Wert in Zukunft mit steigender  $H_2$ -Produktion sinken wird. Der Zweck von Natriumthiosulfat und Natriumhydroxid ist die Neutralisation von aus dem Prozess ausgeschleustem  $Br_2$  und  $HBr$  nach Gl. 2.19 und Gl. 2.21.

Tabelle 5.1: Einnahmen und Ausgaben für Chemikalien. [33, 140, 142]

| Chemikalie   | Preis / $\text{€ t}^{-1}$ | BrOx-Zyklus               |                             | BrEl-Zyklus               |                             |
|--|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
|  |                           | Menge / $\text{t a}^{-1}$ | Kosten / $\text{k€ a}^{-1}$ | Menge / $\text{t a}^{-1}$ | Kosten / $\text{k€ a}^{-1}$ |
| Brom   | 4050                      | 782                       | 3167                        | 261                       | 1057                        |
| Sauerstoff   | 65                        | 6811                      | 443                         | 0                         | 0                           |
| Natriumthiosulfat  | 300                       | 1128                      | 338                         | 66                        | 20                          |
| Natriumhydroxid  | 600                       | 11                        | 6,6                         | 93                        | 56                          |
| Wasser   | 2,5                       | 0                         | 0                           | 321                       | 0,8                         |
| Schwefel   | 100                       | 15312                     | - 1531                      | 15312                     | - 1531                      |
| Wasserstoff  | 3000                      | 0                         | 0                           | 401                       | - 1203                      |
| <b>Chemikalienkosten / <math>\text{k€ a}^{-1}</math></b> |                           |                           | <b>2424</b>                 |                           | <b>- 1600</b>               |

Die erhaltenen Gesamtkosten sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da Kostenfaktoren wie z.B. der Strom für die Elektrolyse nicht unter Chemikalien fallen. Dennoch zeigt Tabelle 5.1 besonders beim BrOx-Zyklus die Auswirkung der hohen Kosten von  $Br_2$  von über 3 Mio. € auf die Gesamtbilanz. Dieses muss bei Verlust neu bereitgestellt werden und unterstreicht, wie wichtig es ist, Bromverluste zu vermeiden. Weiterhin wird deutlich, dass über den Verkauf der anfallenden Produkte ein signifikanter Teil der Betriebskosten gedeckt werden kann, auch

wenn die untersuchten Anlagen niemals den Anspruch haben, finanzielle Gewinne zu erzielen, sondern H<sub>2</sub>S möglichst kosteneffizient zu entfernen.

Die Kosten der Betriebsmittel gehören streng genommen zu den Betriebskosten, sind aber aus Übersichtsgründen bei den Gesamtkosten in Tabelle 5.3 aufgeführt, wobei die Kategorien Heiz- und Kühlmittel sowie elektrischer Strom zusammengefasst werden. Für den Preis von Industriestrom wird mit 57,54 € MWh<sup>-1</sup> der vom Umweltbundesamt im Bericht „Monitoring 2021“ veröffentlichte Wert verwendet [143]. Die Personalkosten werden ebenfalls dort aufgeführt. Details zu den dargelegten Werten können Anhang 8.1 entnommen werden.

### Errichtungskosten

Eine wichtige Herausforderung und zugleich großer Kostenfaktor der beschriebenen Prozesse liegen darin, dass die Komponenten Brom, Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff sehr korrosiv gegenüber vielen Werkstoffen sind. Dieses Problem wird bei Kontakt mit Wasser noch verstärkt. Bei der Materialauswahl wird also darauf geachtet, dass die Anlagenteile gegen die relevanten Chemikalien und gegen die im Prozess vorkommenden hohen Temperaturen beständig sind. Wenn keine speziellen Anforderungen vorliegen, wird für Temperaturen bis zu 300 °C emaillierter Stahl verwendet. Bei höheren Temperaturen, welche vor allem bei die Bromierungs- und Oxidationsreaktion vorkommen, wird dieser durch den keramischen Werkstoff Siliciumcarbid ersetzt. Der Aufbau der Elektrolysezellen orientiert sich an der Beschreibung in Kapitel 4.1.1, wobei die beiden Elektroden, die Protonenaustauschmembran und der Katalysator die Hauptkostenpunkte darstellen. Weitere Details zur Auslegung der Reaktoren und übrigen Einheiten der Prozesse sind in Anhang 8.1 zu finden.

Die so errechneten Kosten  $C$  der Hauptkomponenten für die Prozesse werden mit dem Lang-Faktor  $F_L$  multipliziert, um die Errichtungskosten  $C_E$  zu erhalten wie in Gl. 5.1 dargestellt ist. Der Lang-Faktor berücksichtigt die typischen weiteren Kosten, die beim Bau der Anlage entstehen [145], wie z.B. der Bau der Anlage, die Verrohrung und die benötigte Messtechnik. Als typischer Lang-Faktor für fluidverfahrenstechnische Anlagen wird ein Wert von 4,8 angenommen.

$$C_E = F_L \cdot (\sum C) \quad 5.1$$

Die so ermittelten Errichtungskosten der drei untersuchten Prozesse sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Für beide Prozesse wird der Bromierungsreaktor inkl. Wärmeübertrager für knapp 1,7 Mio. € benötigt, beim BrOx-Zyklus kommen die Oxidationsreaktoren und beim BrI-Zyklus die Elektrolyse-Einheit hinzu. Hier konnten keine Kosten für die benötigte Elektrolysezelle gefunden werden, weswegen der Preis über die Kosten für die Rohstoffe abgeschätzt wurde. Diese Apparate machen bei beiden Prozessen den Hauptteil von über 85 % der Kosten aus.

Tabelle 5.2: Kosten für die Anlagenbauteile der einzelnen Prozesse [144].

| <b>Apparat</b>                      | <b>BrOx-Zyklus<br/>Kosten / k€</b> | <b>BrEl-Zyklus<br/>Kosten / k€</b> |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Verdichter                          | -                                  | 321                                |
| Reaktoren & Wärmeübertrager         | 3093                               | 1708                               |
| Rektifikationskolonnen              | 278                                | 162                                |
| Dekanter                            | 99                                 | -                                  |
| Elektrolyse                         | -                                  | 1219                               |
| Gesamtkosten                        | 3470                               | 3410                               |
| <b>Kosten mit Lang-Faktor (4,8)</b> | <b>16656</b>                       | <b>16368</b>                       |

Beim BrOx-Zyklus fallen zusätzlich Kosten für die Apparate zur Auftrennung des Br<sub>2</sub>/HBr/H<sub>2</sub>O Gemisches an, während beim BrEl-Zyklus ein Verdichter für das produzierte H<sub>2</sub> benötigt wird. Insgesamt sind die Errichtungskosten für BrOx- und BrEl-Zyklus mit über 16 Mio. € nahezu identisch.

### Gesamtkosten

Um die Wirtschaftlichkeit der untersuchten Prozesse vergleichen zu können, sind die Investitionskosten wichtig, welche in dieser Arbeit mit einer Überschlagskalkulation abgeschätzt werden [145, 146]. Die Ergebnisse der Kalkulationen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst, wobei die Errichtungskosten über 10 Jahre abbezahlt werden.

Tabelle 5.3: Gesamtkosten der untersuchten Prozesse zur H<sub>2</sub>S-Entfernung [143 - 146].

| <b>Kostenstelle</b>                  | <b>BrOx-Zyklus</b>                          |   | <b>BrEl-Zyklus</b>                          |   |
|--------------------------------------|---|---|---|---|
|                                      | <b>Bis 10 Jahre<br/>/ k€ a<sup>-1</sup></b> | <b>Nach 10 Jahren<br/>/ k€ a<sup>-1</sup></b> | <b>Bis 10 Jahre<br/>/ k€ a<sup>-1</sup></b> | <b>Nach 10 Jahren<br/>/ k€ a<sup>-1</sup></b> |
| Abschreibung (10 %)                  | 1666  | 0   | 1637  | 0   |
| Zinsen (7 %)                         | 1166  | 0   | 1146  | 0   |
| Steuern (3 %)                        | 500   | 500   | 491   | 491   |
| Wartung (3 %)                        | 500   | 500   | 491   | 491   |
| Personal (3 %)                       | 500   | 500   | 491   | 491   |
| Chemikalien                          | 2424  | 2424  | - 1600                                      | - 1600  |
| Betriebsmittel                       | 360   | 360   | 676   | 676   |
| Elektrischer Strom                   | 975   | 975   | 3322  | 3322  |
| <b>Gesamtkosten / a<sup>-1</sup></b> | <b>8091</b>                                 | <b>5259</b>                                   | <b>6654</b>                                 | <b>3871</b>                                   |

Die Errichtungskosten der Anlage aus Tabelle 5.2 werden über 10 Jahre laufende Abschreibungskosten (10 %) und Zinsen (7 %) abgerechnet, hinzu kommen Steuern und Versicherungen (3 %), sowie Kosten für Wartung und Instandhaltung (3 %) und Personalkosten (3 %) was insgesamt jährliche Kosten in Höhe von 26 % der Errichtungskosten ergibt. Weiterhin sind die anfallenden Kosten für Chemikalien, bzw. die Erlöse für Produkte, die

verwendeten Betriebsmittel, wobei Strom separat betrachtet wird und Personalkosten aufgeführt.

Die Gesamtkosten des BrOx-Zyklus liegen mit ca. 8,1 Mio. € a<sup>-1</sup> für die Abschreibungsphase und ca. 5,3 Mio. € a<sup>-1</sup> in den folgenden Jahren relativ hoch. Der größte unvorhergesehene Kostenpunkt des BrOx-Zyklus sind ca. 3 Mio. € a<sup>-1</sup>, welche durch den Verlust von Brom entstehen, welches entsprechend nachgefüllt werden muss. Hier wird allerdings großes wirtschaftliches Optimierungspotential vermutet.

Die geringeren Kosten hat der BrEI-Zyklus mit etwa 6,7 Mio. € a<sup>-1</sup> während der Abschreibungsphase und ca. 3,9 Mio. € a<sup>-1</sup> nach 10 Jahren. Im Vergleich mit dem BrOx-Zyklus fällt hier auf, dass der Bromverlust aufgrund der Stofftrennung durch die Protonenaustauschmembran in der Elektrolyseeinheit deutlich geringer ausfällt, was allein einen Kostenvorteil von rund 2,9 Mio. € a<sup>-1</sup> ausmacht. Außerdem fällt H<sub>2</sub> als zusätzliches Produkt an, was die erhöhten Stromkosten für die Elektrolyse teilweise ausgleicht. Hier muss festgehalten werden, dass die Kostenschätzung für die Elektrolyse große Unsicherheiten enthält, weil belastbare Daten für diesen Anlagentyp rar sind. Zudem ist die Wirtschaftlichkeit des BrEI-Zyklus aufgrund des hohen Strombedarfs sehr stark vom Strompreis abhängig und es bestehen, verglichen mit dem BrOx-Zyklus, weniger Möglichkeiten zur Optimierung.

### Vergleich mit Claus-Anlagen

Nun, da die Kosten der verschiedenen Prozesse zur H<sub>2</sub>S-Entfernung aus Erdgas vollständig berechnet wurden, werden diese mit den Kosten des Claus-Prozesses verglichen, welcher den Stand der Technik der Entschwefelung von Mineralöl und Erdgas darstellt. Technisch hat der Claus-Prozess den Vorteil, dass ohne Halogen gearbeitet wird, was die Anlagenkosten stark senkt. Dafür besteht eine Claus-Anlage aus einem thermischen und mehreren katalytischen Reaktoren, wozu oft eine Abgasbehandlung gehört, um hohe Entschwefelungsgrade sicherzustellen [37, 45]. Die zum Vergleich herangezogene Claus-Anlage erreicht Entschwefelungsgrade von 97 % bei einer Schwefelproduktion von 100 Tonnen pro Tag, was bedeutet, dass eine zusätzliche Abgasbehandlung notwendig wäre. Die Kosten zur H<sub>2</sub>S-Entfernung sind mit ca. 360 € t<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>S angegeben [37]. Die simulierten Anlagen für BrOx- und BrEI-Zyklus produzieren etwa halb so viel Schwefel, erreichen aber Entschwefelungsgrade von über 99 %. Zur Berechnung der Kosten der H<sub>2</sub>S-Entfernung in Tabelle 5.4 werden die jährlichen Anlagenkosten durch die entfernte Menge an Schwefelwasserstoff geteilt und mit Literaturwerten zu Kosten von Claus-Anlagen verglichen.

Tabelle 5.4: Vergleich der Kosten zur H<sub>2</sub>S-Entfernung mit dem Claus-Prozess [37].

|   | BrOx-Zyklus | BrEI-Zyklus |
|---|-------------|-------------|
| H <sub>2</sub> S entfernt / t a <sup>-1</sup> | 16195       | 16195       |
| Kosten bis 10 Jahre / € t <sup>-1</sup>       | 500         | 411         |
| Kosten nach 10 Jahren / € t <sup>-1</sup>     | 325         | 239         |
| Kosten im Claus-Prozess / € t <sup>-1</sup>   | ca. 360     |             |



Ob die angegebenen Kosten für den Claus-Prozess für den Abschreibungszeitraum oder die Zeit danach gelten, konnte nicht ermittelt werden. Aus diesen mengenbezogenen Kosten wird ersichtlich, dass die H<sub>2</sub>S-Behandlung durch den BrOx-Zyklus im Abschreibungszeitraum ca. 40 % teurer ist als beim Claus-Prozess, während beide Prozesse nach dem Abschreibungszeitraum in etwa gleichauf liegen. Bei der günstigen H<sub>2</sub>S-Entfernung durch den BrEl-Zyklus sind die Kosten in den ersten 10 Jahren etwa 15 % höher als beim Claus Prozess, jedoch ist der BrEl-Zyklus nach 10 Jahren um ca. 30 % günstiger. Insgesamt können beide untersuchten Zyklen als konkurrenzfähig zum Claus-Prozess angesehen werden.

### 5.1.4 Zusammenfassung der simulativen H<sub>2</sub>S-Neutralisation

Mithilfe der Software Aspen Plus® wurden mehrere Prozesse zur Entschwefelung eines H<sub>2</sub>S-Gasstroms entworfen, in welchen die in den vorherigen Experimenten gewonnen Erkenntnisse zur H<sub>2</sub>S-Bromierung aus Kapitel 2 und zur Br<sub>2</sub>-Regeneration aus Kapitel 4 angewendet wurden. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Prozessen liegen in der gewählten Methode zur Regeneration von Brom, welche im BrOx-Zyklus über HBr-Oxidation mit Sauerstoff und im BrEl-Zyklus über Elektrolyse bewerkstelligt wurde.

#### Abschnitt 5.1.1: Verwendete Simulationsmodelle in Aspen Plus®

In der Simulation wurde für H<sub>2</sub>S-Bromierung und die HBr-Oxidation das PR-BM Modell, für die HBr-Elektrolyse das ELECNRTL Modell und für alle weiteren Trennoperationen das PSRK-Modell verwendet.

#### Abschnitt 5.1.2: Simulationsergebnisse und Diskussion

Die H<sub>2</sub>S-Bromierung wurde auf Basis der erhaltenen experimentellen Daten mit einem leichten Überschuss an Brom entworfen und mit  $T_R = 450 \text{ °C}$ ,  $\tau = 11 \text{ s}$  und  $u_{Br_2} = 10 \text{ Mol-\%}$  in einem modellierten PFR betrieben. Bei Oxidation und Elektrolyse wurden Berechnungen und Literaturdaten zur Simulation verwendet. Die HBr-Oxidation wurde zweistufig ausgelegt; die erste Stufe wird unkatalysiert bei 800 °C betrieben, in der zweiten Stufe kommt ein RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-basierter Katalysator bei 400 °C zum Einsatz. Die Elektrolyse wird mit speziell ausgelegten Zellen bei 80 °C betrieben. Bei allen Reaktionen werden vollständige Umsätze erhalten, außer bei der Elektrolyse da hier  $X_{HBr} = 50 \text{ %}$  angestrebt wird.

Bei der Gesamtbetrachtung wird ersichtlich, dass das in der H<sub>2</sub>S-Bromierung überschüssig eingesetzte Brom nicht ohne Verluste zurückgewonnen werden kann, insbesondere beim BrOx-Zyklus geht im Purge viel Brom verloren, was dem Prozess neu hinzugeführt werden muss.

#### Abschnitt 5.1.3: Ökonomische Betrachtung

In der Kostenrechnung fällt zunächst auf, dass ebendieser Verlust an Brom einen signifikanten Teil der jährlich anfallenden Kosten ausmacht; beim BrOx-Zyklus sind es nach der Abschreibung über 3 Mio. € oder 60 % der jährlichen Kosten. Die Errichtungskosten für die Anlage fallen, wie angesprochen, für BrOx- und BrEl-Zyklus fast gleichhoch aus. Den Lang-Faktor miteinbezogen fallen hier 16,7 bzw. 16,4 Mio. € an.

Die Berechnung der Gesamtkosten wurden in einen 10 Jahre langen Abschreibungszeitraum und die darauffolgenden Jahre unterteilt. So wurden die Gesamtkosten der untersuchten Prozesse berechnet und mit den Kosten des etablierten Claus-Prozesses verglichen. Hier fällt auf, dass die H<sub>2</sub>S-Entfernung durch BrOx- und BrEl-Zyklus während der Abschreibungsphase 40 % bzw. 15 % teurer ist als durch den Claus-Prozess, jedoch sind die untersuchten Prozesse nach der Abschreibung 10 % bzw. 30 % günstiger. Dies lässt darauf schließen, dass die untersuchten Prozesse konkurrenzfähig zum Claus-Prozess sind.

## 5.2 Simulation der Wasserstofferzeugung aus Biomasse mit Brom

Biomasse ist ein weiterer Ausgangsstoff, aus welchem durch Bromierung HBr gewonnen werden kann, wobei CO<sub>2</sub> als Nebenprodukt anfällt, wie bereits in Kapitel 3 gezeigt. Auf Basis der Gleichungen 3.1 bis 3.3 wird in dieser Arbeit die Umwandlung von Biomasse mit Wasser in H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> simuliert, wobei für den Prozess eine Kombination aus Bromierung und Elektrolyse gewählt wird. Die Anlage wird dabei so ausgelegt, dass 130 t a<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> produziert werden, was einer großen Pilotanlage entspricht. Zu beachten ist hier, dass die Bromierung aufgrund des festen Ausgangsstoffes Biomasse im Batchbetrieb und nicht, wie bei H<sub>2</sub>S, kontinuierlich gefahren wird. Die erhaltenen Ergebnisse werden anschließend unter wirtschaftlichen sowie ökologischen Gesichtspunkten analysiert.

Zur Rückbildung von Br<sub>2</sub> aus HBr kommt hier ausschließlich die Elektrolyse zum Einsatz, da bei der Oxidation von HBr mit Sauerstoff nur CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O als Produkte gebildet würden. Diese Produkte erhält man auch bei einer vollständigen Verbrennung von Biomasse und der aufwendige Reaktionsweg über die Bromierung wäre somit überflüssig. Die Rückbildung von H<sub>2</sub> aus HBr über Metallsalzyklen (s. Kapitel 4.3) wird ebenfalls verworfen.

Weiterhin muss bei der Elektrolyse die Entscheidung getroffen werden, ob diese mit wässrigem oder gasförmigem HBr durchgeführt werden soll. Weil der Einsatz von H<sub>2</sub>O in diesem Prozess, als Reaktant in der Bromierung, unvermeidbar ist, wäre es mit enormem Aufwand und Kosten verbunden, die Elektrolyse wasserfrei zu halten und auch der niedrigere Stromverbrauch der gasförmigen Variante wäre nur von untergeordneter Bedeutung. Daher wird die Elektrolyse in diesem Prozess mit wässrigem HBr durchgeführt. Der Zellaufbau für HBr-Elektrolyse in der Flüssigphase unterscheidet sich nur minimal von der vorgestellten Gasphasen-Elektrolyse. Die benötigte Spannung kann hier im Wesentlichen durch zwei Faktoren minimiert werden, nämlich durch eine höhere HBr-Konzentration im Feedstrom und durch höhere Temperatur [147].

Neben der Bromierung und der Elektrolyse sind bei diesem Prozess zwei Trennoperationen notwendig. Nach der Bromierung von Biomasse wird das gebildete CO<sub>2</sub> (wie im Prozess c) aus Kapitel 5.1) aus dem Prozess entfernt, indem das HBr aus der Bromierung durch Absorption mit Wasser aquatisch gebunden wird. Damit ist CO<sub>2</sub> der einzige gasförmige Stoff und kann ausgeleitet werden.

Weiterhin fällt nach der Elektrolyse ein Gemisch aus Br<sub>2</sub>, HBr und H<sub>2</sub>O an, welches zwei Phasen bildet; eine Phase besteht fast ausschließlich aus Br<sub>2</sub> und wird zurück in die Bromierung geleitet, die andere Phase enthält hauptsächlich HBr und H<sub>2</sub>O und eignet sich perfekt zur Absorption von weiterem HBr. Letztere wird daher in der CO<sub>2</sub>-Abtrennung eingesetzt, was die Einführung eines neuen H<sub>2</sub>O-Stroms überflüssig macht. Die hier angestellten Überlegungen sind in Abbildung 5.3 als Blockfließbild dargestellt. Die Summenformel von Biomasse ist hier vereinfacht mit C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (Cellulose) angegeben.

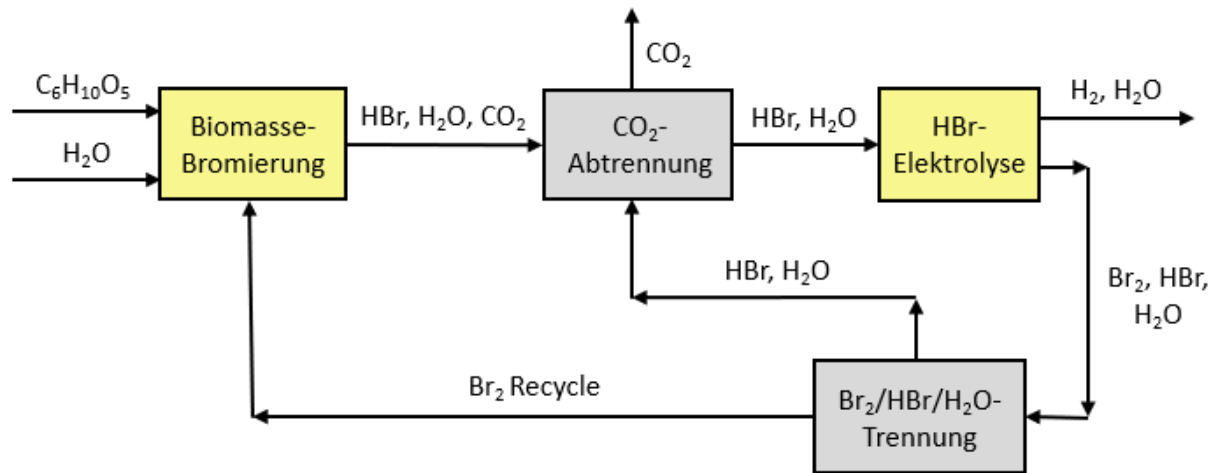


Abbildung 5.3: Blockfließbild der simulierten Anlage zur H<sub>2</sub>-Gewinnung aus Biomasse.

Eine weitere wichtige Entscheidung für den Prozess liegt die Frage, welche Biomasse am besten für den Prozess geeignet ist. Für die Auswahl der Biomasse ist einerseits die HBr-Ausbeute entscheidend, andererseits ist auch wichtig, dass bei der Bromierung möglichst wenig unlösliche Aschen gebildet werden, da diese Brom binden können, welches dem Prozess dann erneut hinzugeführt werden müsste. Um die Frage nach der höchsten HBr-Ausbeute zu beantworten, werden die Ergebnisse der Abfall-Biomassen aus Kapitel 3.3.1 herangezogen, woraus ersichtlich wird, dass Stroh, Heu, Holzspäne und Kaffeesatz mit  $Y_{HBr} = 84,6\% - 89,4\%$  die höchsten HBr-Ausbeuten nach  $t = 1\text{ h}$  vorweisen (s. Tabelle 3.2). Die Werte für den Aschegehalt der einzelnen Biomassen sind der Literatur entnommen und in Tabelle 5.5 aufgelistet. Anstelle von Kaffeesatz werden nur allgemeine Werte für Pressrückstände genutzt und anstelle von Holzspänen werden Daten für Kiefersägemehl verwendet.

Tabelle 5.5 Elementaranalysen und Aschegehalte von ausgewählten trockenen Biomassen in Gewichtsprozent [148].

| Biomasse         | C<br>% tr. | H<br>% tr. | O<br>% tr. | N<br>% tr. | S<br>% tr. | H <sub>2</sub> O<br>% | Asche<br>% tr. |
|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------------------|----------------|
| Presserückstände | 42,97      | 9,28       | 47,34      | 2,05       | 0,17       | 7,05                  | 7,47           |
| Gerstenstroh     | 43,85      | 5,5        | 32,07      | 0,77       | 0,10       | 7,20                  | 10,51          |
| Kiefersägemehl   | 50,50      | 6,10       | 41,99      | 0,48       | 0,03       | 9,30                  | 0,90           |

Aus den gezeigten Daten ist zu entnehmen, dass das Sägemehl den mit Abstand niedrigsten Aschegehalt von 0,9 % aufweist. Neben dem Aschegehalt ist auch der Stickstoff- und Schwefelanteil beim Sägemehl am niedrigsten, was bedeutet, dass weniger Nebenprodukte wie Stick- oder Schwefeloxide bei der Reaktion gebildet werden. Aus diesen Gründen wird Kiefersägemehl als Ausgangsstoff für die Simulationen angenommen.

### 5.2.1 Rahmenbedingungen der Simulation in Aspen Plus®

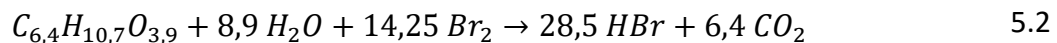
Im Rahmen der Simulationen wird der Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus (BrEl) als kontinuierlicher Prozess betrachtet, was nicht ganz der Realität entspricht. Vernachlässigt wird hier, dass die Bromierung nur batchweise gefahren werden kann, darüber hinaus werden keine Befüll- und Entleerungsvorgänge sowie kein An- und Abfahrverhalten berücksichtigt. Diese Faktoren werden jedoch später bei der Kostenbetrachtung miteinbezogen.

Die Auswahl der thermodynamischen Modelle erfolgt ähnlich wie bei den Simulationen zur H<sub>2</sub>S-Neutralisation. Der Großteil der Teilprozesse kann durch das PSRK-Modell [133] wiedergegeben werden, welches die Redlich-Kwong-Soave (RKS) Zustandsgleichung mit dem Aktivitätsmodell der UNIFAC-Methode kombiniert und gut für Gase und polare und unpolare Mischungen bei erhöhten Temperaturen und Drücken verwendet werden. Ausgenommen hiervon ist nur die Simulation der Absorption von HBr in Wasser, welche über das ELECNRTL-Modell dargestellt wird [131].

### 5.2.2 Ergebnisse der Simulation

#### Bromierung von Biomasse

Die Simulationen zur Bromierung von Biomasse werden auf Basis der durchgeführten Experimente sowie der Zusammensetzung des ausgewählten Ausgangsstoffes, nämlich Kiefersägemehl, durchgeführt. Vereinfacht wird angenommen, dass der geringe Stickstoffanteil als inertes N<sub>2</sub> vorliegt, was die mögliche Bildung von Stickoxiden außer Acht lässt. Die Reaktionsgleichung kann aufgrund der elementaren Zusammensetzung des Sägemehls folgendermaßen formuliert werden.



Da keine kinetischen Daten zur Reaktion vorliegen, werden die erhaltenen experimentellen Ergebnisse zur Festsetzung von Reaktionstemperatur und -zeit verwendet. Während der Experimente wurde eine Reaktionstemperatur von  $T_R = 210$  °C verwendet, welche die Obergrenze für den verwendeten Reaktor darstellte. Für die Simulationen wird eine leicht erhöhte Temperatur von 250 °C angewendet, da sich in Vorversuchen gezeigt hat, dass eine Temperaturerhöhung zu höheren Ausbeuten führt. Darüber hinaus ist aus Tabelle 3.2 zu entnehmen, dass eine Verlängerung der Reaktionszeit von  $t = 1$  h auf  $t = 4$  h so bei Sägespänen keine Erhöhung der Ausbeute bewirkt. Aus diesem Grund wird die Reaktionszeit für die Simulation auf 1 h festgesetzt.

Das Simulationsfließbild der gesamten Anlage ist in Anhang 8.2 zu finden. Bei der Auslegung des Reaktors ist darauf zu achten, dass die gebildeten gasförmigen Stoffe keinen zu hohen Druck erzeugen, welcher zu Schäden am Material führen könnte. Der Reaktor ist daher so auszulegen, dass der Anlagendruck im akzeptablen Bereich von maximal 200 bar liegt. Andererseits sollte der Reaktor so klein wie möglich gehalten werden, was die Anschaffungskosten maßgeblich verringert. Als Reaktorvolumen wurde  $V_R = 6$  m<sup>3</sup> gewählt, was bei vollständiger Reaktion zu einem Druck von ca. 185 bar führen würde. Obwohl dieser

Reaktor groß genug ist, um die eingesetzte Biomasse umzuwandeln, werden für die Anlage mehrere Batch-Reaktoren benötigt, um An- und Abfahrvorgänge, sowie Befüllen und entleeren zu berücksichtigen. Wie bei den Experimenten beobachtet, wird nach 1 h ein vollständiger Brom-Umsatz erreicht und es gelangen ausschließlich die Stoffe HBr, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in die nachfolgende Trennstufe.

### CO<sub>2</sub>-Abtrennung

Um das entstandene HBr/CO<sub>2</sub>-Gemisch aufzutrennen und CO<sub>2</sub> aus dem Prozess zu entfernen, wird HBr mithilfe von Wasser als Lösungsmittel absorbiert, da sich HBr sehr gut und CO<sub>2</sub> vergleichsweise schlecht darin löst [130]. Bei Betrachtung des gesamten Prozesses fällt auf, dass am Ausgang der HBr-Elektrolyse eine verdünnte wässrige HBr-Lösung anfällt, die für den Elektrolyse-Prozess wieder aufkonzentriert werden muss - möglichst bis zum azeotropen Punkt des HBr/H<sub>2</sub>O-Gemisches. Dadurch dass diese verdünnte HBr-Lösung zur HBr-Absorption eingesetzt wird, kann zum einen der Einsatz von neuem Wasser verhindert werden, zum anderen wird dadurch die HBr-Lösung wieder aufkonzentriert, wie es in Abbildung 5.3 veranschaulicht ist.

Bevor der Gasstrom in die Absorptionskolonne eintritt, wird das Gemisch auf 30 °C gekühlt und auf Normaldruck gedrosselt, um die empfohlenen Bedingungen für den Absorptionsprozess sicherzustellen [149]. Durch die hohe Lösungsenthalpie von HBr in Wasser ( $\Delta H_S^0 = -85 \text{ J mol}^{-1}$  [150]) erwärmt sich die Kolonne sehr stark, was die niedrige Ausgangstemperatur notwendig macht. Der Gasstrom aus dem Kopf der Kolonne enthält 97,4 Gew.-% CO<sub>2</sub> und wird aus dem Prozess ausgeschleust, während der Strom aus dem Kolonnensumpf aus 47,7 Gew.-% HBr und 52,3 Gew.-% H<sub>2</sub>O nach Abkühlung auf 80 °C als Feedstrom in die Elektrolyse geleitet wird.

### HBr-Elektrolyse

Die hier simulierte HBr-Elektrolyse in der Flüssigphase unterscheidet sich nur leicht von dem Aufbau in der Gasphase und ist in Abbildung 5.4 schematisch dargestellt. Auf der Anodenseite wird das auf 80 °C gekühlte HBr/H<sub>2</sub>O-Gemisch aus der Absorption zugeführt und wird nach Gl. 4.1 zu Br<sub>2</sub> und H<sup>+</sup> oxidiert, wobei ein Umsatz von  $X_{HBr} = 0,5$  angestrebt wird. Eine Mischung aus verdünnter wässriger HBr-Lösung und flüssigem Brom verlässt die Anodenseite als Retentat. Die Protonen diffundieren gemeinsam mit Wasser durch die Protonenaustauschmembran, um auf der Kathodenseite zu H<sub>2</sub> reduziert zu werden. Durch das mitgezogene Wasser wird H<sub>2</sub> abtransportiert und verlässt die Kathodenseite als Permeat. Abschließend wird der produzierte Wasserstoff getrocknet und über einen Kompressor auf 100 bar und 25 °C verdichtet. Die benötigte Zellspannung wird hier, aufgrund der vielen Nichtidealitäten, nicht über die Nernst-Gleichung berechnet. Stattdessen wird mit einer semi-empirischen Gleichung gearbeitet, welche auf Experimenten mit hochkonzentrierten HBr-Lösungen basiert [151] und zum Ergebnis kommt, dass die Zellspannung verglichen mit Berechnungen nach der Nernst-Gleichung um etwa 0,2 V niedriger liegt.

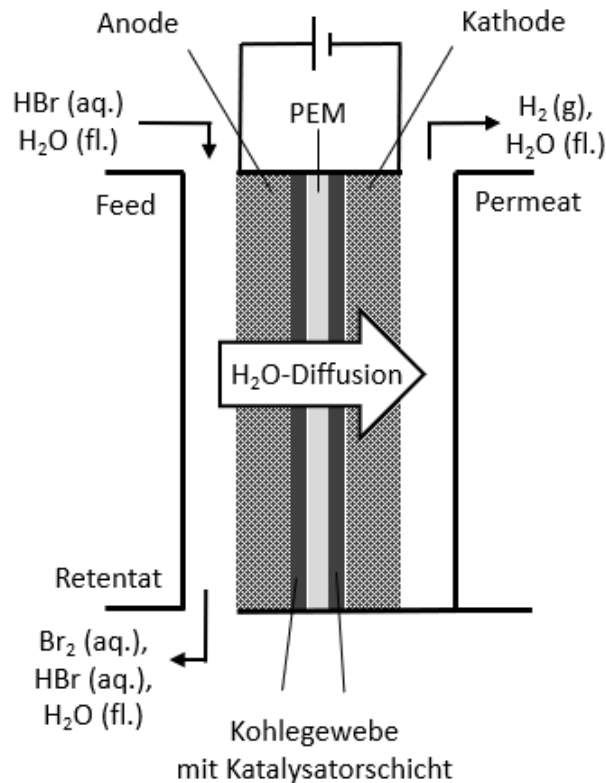


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung einer MEA für die Elektrolyse von in Wasser gelöstem HBr, angepasst aus [108].

Bei der Auslegung der Elektrolyseeinheit muss ein Kompromiss zwischen Stromdichte und Zellspannung gefunden werden. Eine hohe Stromdichte ermöglicht es zwar, weniger Zellen zu verwenden, erhöht aber den Stromverbrauch und durch die hohe Zellspannung auch den Materialverschleiß. In der Simulation wird eine eher niedrige Stromdichte von  $\vec{S} = 1,3 \text{ A cm}^{-2}$  verwendet, womit die benötigte Spannung  $U = 1,4 \text{ V}$  beträgt.

### **Br<sub>2</sub>/HBr/H<sub>2</sub>O-Auftrennung**

Der letzte Schritt im Zyklus ist die Auftrennung des Retentatstroms aus der Elektrolyse. Das gebildete Brom soll in der Bromierung und die verdünnte HBr-Lösung zur CO<sub>2</sub>-Absorption wiederverwendet werden. Da Wasser quasi nicht in Brom löslich ist, kann ein Dekanter zur Trennung der Phasen verwendet werden, woraus ein reiner Br<sub>2</sub>-Strom erhalten wird, aber die wässrige Phase noch 36,5 g L<sup>-1</sup> Brom enthält [55, 74]. Wie in Kapitel 5.1.3 berechnet, sind Bromverluste sehr kostspielig und daher zu vermeiden, weswegen im Anschluss an den Dekanter eine 4-stufige Destillation folgt, um das übrige Brom zurückzugewinnen. Am Kopf der Kolonne wird zusätzlich ein Kondensator eingesetzt, um möglichst viel Brom zu verflüssigen und nur flüchtige Gase wie CO<sub>2</sub> auszuleiten. Das entsprechende Simulationsfließbild ist zu finden. Durch die Kombination von Dekanter und Rektifikation müssen jährlich nur 1,5 Tonnen an Br<sub>2</sub> neu zugeführt werden, was im Vergleich zum H<sub>2</sub>S-Zyklus aus Kapitel 5.1 sehr wenig ist. Somit ist die Simulation des Bromierungs/Elektrolyse-Zyklus vollständig und in Abbildung 5.5 vereinfacht dargestellt.

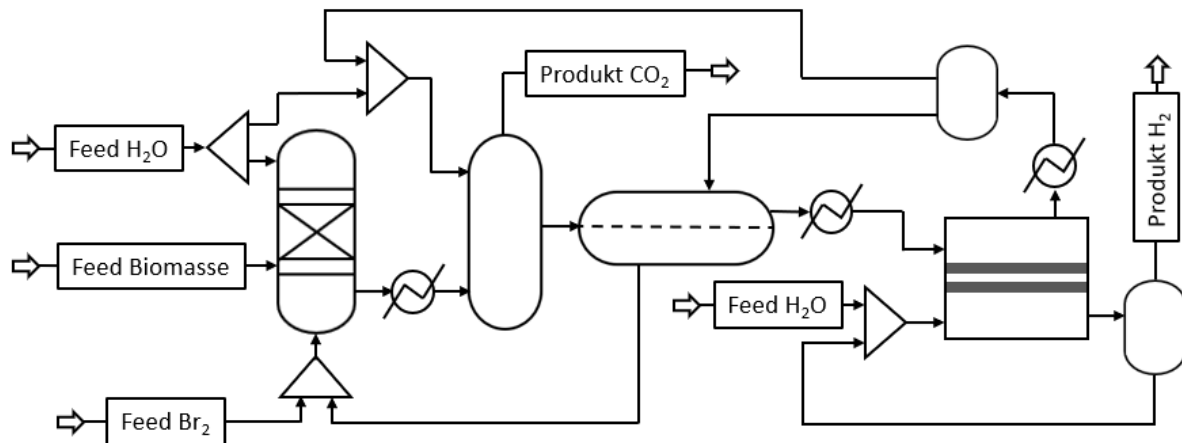


Abbildung 5.5: Prozessfließbild der Umsetzung von Biomasse durch den BrEI-Zyklus.

### 5.2.3 Kosten des Prozesses

Analog zu Kapitel 5.1.3 werden nun die Errichtungs- und Betriebskosten für den Biomassen-Bromierungsprozess abgeschätzt, wobei von einer Betriebszeit der Anlage von  $8000 \text{ h a}^{-1}$  ausgegangen wird. Abschließend werden die berechneten Kosten wirtschaftlich eingeordnet und mit anderen Verfahren verglichen, wobei aber beachtet werden soll, dass die simulierte Anlage mit einer  $\text{H}_2$ -Produktion von  $130 \text{ t a}^{-1}$  relativ klein ist und daher nicht ohne weiteres mit der industriellen  $\text{H}_2$ -Gewinnung verglichen werden kann.

#### Errichtungskosten

Bei der Ermittlung der Apparatkosten wird ein zweiter Bromierungsreaktor miteinberechnet, damit durch den Prozess quasi kontinuierlich  $\text{HBr}$  produziert werden kann. Bei der Auswahl der Materialien für den Anlagenbau wird so verfahren, wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben. Da der Reaktor bei unter  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben wird, kann dieser aus emailliertem Stahl gefertigt werden, bei höheren Temperaturen kommen Siliziumcarbid sowie die Legierung Hastelloy C zum Einsatz.

Tabelle 5.6: Liste der Hauptapparate für die  $\text{H}_2$ -Produktion aus Biomasse.

| Apparat                             | Anzahl | Kosten / k€ |
|-------------------------------------|--------|-------------|
| Reaktor zur Bromierung              | 2      | 371         |
| Elektrolyseur                       | 1      | 321,4       |
| Absorptionskolonne                  | 1      | 28,2        |
| Rektifikationskolonne               | 1      | 54,1        |
| Dekanter                            | 1      | 21,9        |
| Flash-Behälter                      | 2      | 43,7        |
| Zwischentank Brom                   | 1      | 15,8        |
| Verdichter                          | 1      | 79,1        |
| Errichtungskosten                   |        | 935         |
| <b>Kosten mit Lang-Faktor (4,8)</b> |        | <b>4489</b> |



Für die Nebenkosten, die beim Anlagenbau anfallen, wie Baukosten, Verrohrung und Messtechnik, wird wieder ein Lang-Faktor von 4,8 verwendet [145]. Die Kosten für die Hauptapparate sowie die gesamten Errichtungskosten sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. Die Gesamtkosten für alle Apparate inklusive Installation belaufen sich also auf ca. 4,5 Mio. €, wobei allein die zwei Reaktoren und der H<sub>2</sub>-Verdichter über 75 % dieser Kosten ausmachen.

### Betriebskosten

Die laufenden Kosten der Anlage kommen durch die benötigten Betriebsmittel wie elektrischen Strom, Kühl- und Heizmittel sowie Chemikalienverluste an Brom und Wasser zustande. Die Betriebskosten sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst, wobei eine Laufzeit im Jahr von 8000 h angenommen wird.

Der Preis für die Kiefersägemehl wurde recherchiert und auf 50 € t<sup>-1</sup> festgelegt. Aus der Auflistung ist ersichtlich, dass der elektrische Strom über 80 % der Betriebskosten ausmacht, was bei einer Elektrolyse-Anlage auch zu erwarten ist. Besonders interessant ist, dass bei der Umwandlung von Biomasse der Bromverlust mit ca. 0,2 kg h<sup>-1</sup>, was etwa 1,5 t a<sup>-1</sup> entspricht, sehr gering und die entstehenden Kosten dadurch niedrig gehalten werden können.

Tabelle 5.7: Auflistung der jährlichen Betriebskosten.

| Betriebsmittel        | Preis  | Menge                   | Kosten / k€ a <sup>-1</sup> |
|-----------------------|--|-------------------------|-----------------------------|
| Strom für Elektrolyse | 57,54 € MWh <sup>-1</sup> [143]                  | 685 kW                  | 315                         |
| Sonstige Elektrizität | 57,54 € MWh <sup>-1</sup> [143]                  | 113 kW                  | 52,0                        |
| Kühlwasser            | 3,75 · 10 <sup>-6</sup> € kg <sup>-1</sup> [152] | 20,2 t h <sup>-1</sup>  | 0,606                       |
| Kühlmittel            | 8,35 · 10 <sup>-3</sup> € kW <sup>-1</sup> [152] | 363 kW                  | 24,3                        |
| Heizdampf             | 3,79 · 10 <sup>-3</sup> € kg <sup>-1</sup> [152] | 89,9 kg h <sup>-1</sup> | 2,73                        |
| Industrierestholz     | 50 € t <sup>-1</sup> [153]                       | 0,10 t h <sup>-1</sup>  | 40,0                        |
| Bromverlust           | 4,05 € kg <sup>-1</sup> [142]                    | 0,19 kg h <sup>-1</sup> | 6,16                        |
| <b>Betriebskosten</b> |  |                         | <b>441</b>                  |

### Gesamtkosten

Die Gesamtkosten des BrEl-Zyklus für Biomasse sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

Tabelle 5.8: Gesamtkosten der Umwandlung von Biomasse in Wasserstoff.

| Kosten              | Bis 10 Jahre / k€ a <sup>-1</sup> | Nach 10 Jahren / k€ a <sup>-1</sup> |
|---------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Abschreibung (10 %) | 449                               | 0                                   |
| Zinsen (7 %)        | 314                               | 0                                   |
| Steuern etc. (3 %)  | 135                               | 135                                 |
| Wartung (3 %)       | 135                               | 135                                 |
| Personal (3 %)      | 135                               | 135                                 |
| Betriebskosten      | 441                               | 441                                 |
| <b>Gesamtkosten</b> | <b>1609</b>                       | <b>846</b>                          |

Die ermittelten Errichtungs- und Betriebskosten werden in jährliche Kosten umgerechnet, wobei die Errichtungskosten über 10 Jahre abgeschrieben werden. Durch die Abschreibung fallen jährliche Kosten in Höhe von 26 % der Kosten mit Lang-Faktor an.

Die Kosten für die simulierte Anlage belaufen sich auf 1,61 Mio. € während der ersten 10 Jahre und 0,85 Mio. € danach. Bei einer Produktionsmenge von  $130 \text{ t a}^{-1} \text{ H}_2$  bedeutet das umgerechnet Produktionskosten von  $12 \text{ € kg}^{-1}$  bzw.  $6,2 \text{ € kg}^{-1}$  für den Wasserstoff. Es ist denkbar, dass diese Kosten durch Scale-Up der Pilotanlage weiter verringert werden könnten, was in dieser Arbeit aber nicht weiter untersucht wird. Die berechneten Kosten werden in Kapitel 5.2.4 mit anderen Prozessen verglichen.

### 5.2.4 Wirtschaftlicher und ökologischer Vergleich

Neben den finanziellen Kosten, wird auch das  $\text{CO}_2$ , welches durch den Prozess zur  $\text{H}_2$ -Produktion aus Biomasse freigesetzt wird, vereinfacht bilanziert. Zum einen wird  $\text{CO}_2$  in Höhe von  $10,9 \text{ kg}$  pro  $\text{kg H}_2$  direkt durch die Bromierungsreaktion freigesetzt. Da jedoch der Abfall Kiefersägemehl eingesetzt wird, welcher bei Nichtnutzung verbrannt würde und die Kiefernwälder durch Maßnahmen zur Wiederaufforstung ersetzt werden können, fließt dieser  $\text{CO}_2$ -Ausstoß nicht in die Gesamtbilanz ein. Wird der Transport der Biomasse hinzugerechnet, fallen zusätzlich  $0,6 \text{ kg CO}_2$  pro  $\text{kg H}_2$  an.

Zum anderen fällt in großem Maße  $\text{CO}_2$  bei der Stromerzeugung in Deutschland an, welcher für den gesamten Prozess und insbesondere für die Elektrolyse benötigt wird. Dieser Emissionsfaktor betrug im Jahr 2021  $428 \text{ g CO}_2 \text{ kWh}^{-1}$ , wobei prognostiziert wird, dass dieser Faktor bis 2030 auf ca.  $350 \text{ g kWh}^{-1}$  sinken wird [154]. Mit den Werten von 2021 gerechnet, bedeutet dies, dass die benötigten  $798 \text{ kW}$  Strom  $\text{CO}_2$ -Emissionen von  $21,0 \text{ kg}$  pro  $\text{kg H}_2$  hervorrufen. Wird mit dem hypothetischen Strommix von 2030 gerechnet, ergeben sich  $17,2 \text{ kg CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ H}_2$ .

Um diese  $\text{CO}_2$ -Bilanz im Gesamtprozess zu senken, kann  $\text{CO}_2$ -Speicherung (CCS) in unterirdischen Lagerstätten eingesetzt werden, wofür sich der untersuchte Prozess gut eignet, da das gesamte anfallende  $\text{CO}_2$  mit einer hohen Reinheit von 97,4 % aus der Absorption geleitet wird und nicht weiter aufgereinigt werden muss. Für den  $\text{CO}_2$ -Transport fallen 6 % der abtransportierten Menge an, was  $0,65 \text{ kg CO}_2$  pro  $\text{kg H}_2$  entspricht [155]. Allerdings ist CCS in Deutschland zurzeit nach Kohlendioxid-Speicherungsgesetz nur zur Forschungs- und Demonstrationszwecken zugelassen, weswegen CCS hier nicht weiter betrachtet wird [156].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beim betrachteten Prozess  $\text{CO}_2$ -Mengen in Höhe von  $21,6 \text{ kg CO}_2$  pro  $\text{kg H}_2$  anfallen. Diese Menge kann bei Nutzung des Strommix von 2030 auf  $17,2 \text{ kg}$  verringert werden.

Nun, da die entstehenden Kosten und die  $\text{CO}_2$ -Emissionen für den untersuchten Prozess bekannt sind, kann das Verfahren mit anderen Herstellungsprozessen verglichen werden. Eine Evaluation der Kosten und des  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes für gängige  $\text{H}_2$ -Produktionsmethoden wurde 2016 von Machhammer et al. veröffentlicht [33].

In Abbildung 5.6 ist der Vergleich des untersuchten Verfahrens mit typischen H<sub>2</sub>-Herstellungsverfahren dargestellt. Die Schattierungen der Kreise in Abbildung 5.6 zeigen an, ob das Edukt des Prozesses fossiler Natur ist (schwarz) oder nicht (grau).

Um den Bromierungs/Elektrolyse-Zyklus mit Biomasse mit den anderen Prozessen vergleichbar zu machen, werden die vorgestellten Kosten- und CO<sub>2</sub>-Berechnungen leicht angepasst. Erstens wurde zur CO<sub>2</sub>-Berechnung der Emissionsfaktor des Strommixes von 2030 verwendet, da die Autoren der Vergleichsquelle ebenso gerechnet haben. Zweitens wird in der Quelle nur der Stromverbrauch der Elektrolyse, nicht aber der Verbrauch von sonstigen elektrischen Geräten, miteinbezogen. Dies wird für den untersuchten Prozess übernommen (s. dazu Tabelle 5.7), wodurch sowohl Kosten als auch CO<sub>2</sub>-Fußabdruck leicht sinken. Drittens sind für den Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus die Kosten während und nach der Abschreibung der Anlage getrennt aufgeführt.

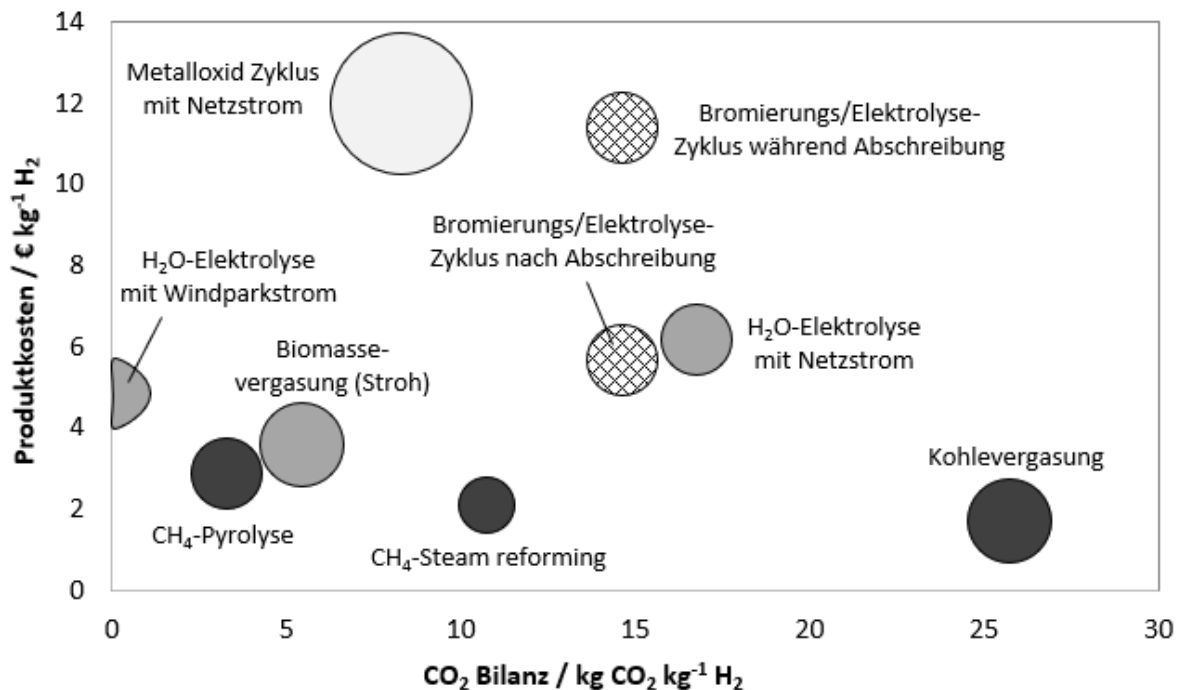


Abbildung 5.6: Ökonologischer Vergleich des untersuchten Verfahrens (schraffiert) mit verschiedenen Wasserstoff-Herstellungsvorgängen nach [33].

Der Vergleich zeigt, dass der simulierte Prozess Wasserstoff zu relativ hohen Kosten herstellt. Während der Abschreibungsphase ist es, abgesehen vom Metalloxid-Zyklus, das teuerste Verfahren, nach der Abschreibung ist es konkurrenzfähig zur H<sub>2</sub>O-Elektrolyse. Allerdings sind die Produktionsverfahren von Machhammer et al. auf mindestens 10.000 t H<sub>2</sub> a<sup>-1</sup> ausgelegt, was etwa der 80-fachen Größe des hier simulierten Bromierungszyklus entspricht und die relativen Produktionskosten von Wasserstoff stark senkt.

Weiterhin führt die H<sub>2</sub>-Produktion mittels BrEI-Zyklus zu einem hohen CO<sub>2</sub>-Ausstoß, welcher fast ausschließlich durch den verwendeten Strom für die Elektrolyse zustande kommt. Damit

verhält sich der untersuchte Prozess ähnlich wie die H<sub>2</sub>O-Elektrolyse, wobei der Stromverbrauch, aufgrund der leichteren Spaltung von HBr, etwas niedriger ist. Es muss jedoch konstatiert werden, dass der geringere Stromverbrauch des BrEI-Zyklus im Vergleich zur H<sub>2</sub>O-Elektrolyse die höheren Anlagenkosten und den Einsatz von Brom nicht vollständig rechtfertigen. Das übrigbleibende Argument für den BrEI-Zyklus ist, dass durch CCS negative CO<sub>2</sub>-Emissionen erreicht werden können.

Die momentan günstigsten Verfahren zur H<sub>2</sub> Produktion sind Dampfreformierung von Methan und, trotz des hohen CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks, Kohlevergasung, wobei beide Prozesse stark vom Preis von Erdgas und Kohle abhängig sind. Die Methanpyrolyse hat ebenfalls viel Potential, hat aber noch nicht die Reife für industriellen Einsatz [157, 158].

Ebenfalls von den Autoren aufgeführt ist die Vergasung von Biomasse (Stroh), wobei kein reines H<sub>2</sub>, sondern ein brennbares Gemisch aus CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entsteht [159]. Das so erzeugte Biogas ist günstiger als das im BrEI-Zyklus erzeugt H<sub>2</sub>, aber nur eingeschränkt verwendbar, während H<sub>2</sub> flexiblere Einsatzmöglichkeiten bietet.

### 5.2.5 Zusammenfassung

Es wird ein Prozess zur Umwandlung von Biomasse in H<sub>2</sub> mittels Bromierung und Elektrolyse (BrEI) vorgestellt, welcher im Folgenden mit der Software Aspen Plus® simuliert wird. Die simulierte Anlage hat mit einer Produktionskapazität von 130 t H<sub>2</sub> a<sup>-1</sup> die Größe einer Pilotanlage.

#### Abschnitt 5.2.1: Rahmenbedingungen der Simulation in Aspen Plus®

Vereinfacht wird der BrEI-Zyklus wie ein kontinuierlicher Prozess behandelt, obwohl die Bromierung batchweise erfolgt. Für fast alle Prozesse wird zur Simulation das PSRK Modell, nur für die HBr-Absorption abweichend das ELECNRTL Modell, verwendet.

#### Abschnitt 5.2.2: Ergebnisse der Simulation

Da es für die Bromierung von Biomasse keine kinetischen Daten gibt, werden die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 3 zur Simulation verwendet. Die Biomasse wird dabei vollständig zu HBr und CO<sub>2</sub> umgewandelt. Das HBr wird anschließend vollständig durch eine im Kreis geführte wässrige HBr-Lösung absorbiert, wobei das CO<sub>2</sub> mit hoher Reinheit aus dem Prozess ausgeschieden wird. Die nun hochkonzentrierte HBr-Lösung wird abgekühlt und in der Elektrolyse mit  $X = 50 \%$  zu Br<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgewandelt, wobei Wasserstoff durch die Elektrolysemembran automatisch abgetrennt wird. Zuletzt wird das entstandene Br<sub>2</sub> von der HBr-Lösung abgetrennt und wieder der Bromierung zugeführt, wobei der Verlust an Brom sehr niedrig gehalten werden kann.

#### Abschnitt 5.2.3: Kosten des Prozesses

Eine wirtschaftliche Analyse ergibt, dass die simulierte Anlage Errichtungskosten von ca. 4,5 Mio. € aufweist, welche über 10 Jahre abgeschrieben werden können. Zusätzlich

entstehen Betriebskosten von etwa 530.000 € jährlich, woraus sich pro kg H<sub>2</sub> Kosten von ca. 12 € während der ersten 10 Jahre und 6,2 € in den Folgejahren ergeben.

### **Abschnitt 5.2.4: Wirtschaftlicher und ökologischer Vergleich**

Es stellt sich heraus, dass beim untersuchten Verfahren eine nicht unerhebliche Menge an CO<sub>2</sub> freigesetzt wird, da für die Elektrolyse viel Strom benötigt wird, welcher momentan mit einem CO<sub>2</sub>-Fußabdruck von 428 g CO<sub>2</sub> kWh<sup>-1</sup> behaftet ist. Insgesamt wird CO<sub>2</sub> in Höhe von 21,6 kg pro kg H<sub>2</sub> freigesetzt, was aber durch einen Wandel in der Stromproduktion oder durch CCS verringert werden kann.

Zuletzt wird der BrEI Zyklus mit gängigen Verfahren zur H<sub>2</sub>-Produktion verglichen, wofür die Simulationsergebnisse an manchen Stellen, zur besseren Vergleichbarkeit, vereinfacht werden. Es stellt sich heraus, dass die Pilotanlage nach der Abschreibungsphase preislich und ökologisch konkurrenzfähig zur H<sub>2</sub>O-Elektrolyse sein könnte, wobei die gängigen Verfahren zur H<sub>2</sub>-Produktion, wie MSR und Kohlevergasung, noch weit günstiger sind.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

---

## Überblick

Die erhaltenen Ergebnisse dieser Arbeit werden abschließend zusammengestellt und bewertet. Auf dieser Basis werden Überlegungen für zukünftige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Halogenierungszyklen angestellt.

### **Abschnitt 6.1: Zusammenfassung**

Die erhaltenen Ergebnisse der experimentellen Bromierung und Chlorierung zeigen, dass sowohl  $\text{H}_2\text{S}$  als auch Biomasse für den Halogenierungszyklus geeignet sind, da diese sich vollständig und mit wenigen Nebenprodukten umsetzen lassen. Die bei der Chlorierung von  $\text{H}_2\text{S}$  auftretenden Nebenprodukte könnten darüber hinaus hilfreich sein, dennoch wurde entschieden, sich auf Brom als Halogen zu konzentrieren. Der Metallsalzyklus, welcher zur Regeneration von Brom erforscht wurde, liefert nicht die benötigten Ausbeuten unter akzeptablen Reaktionsbedingungen, weswegen dieser nicht für die folgenden Simulationen verwendet wurde. Diese erlauben einen Blick auf die gesamten Bromierungszyklen, welche für Biomasse und  $\text{H}_2\text{S}$  darstellbar sind, als auch auf die wirtschaftlichen Aspekte zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Entfernung bzw. Wasserstoffproduktion. Dort sind die simulierten Prozesse konkurrenzfähig, aber nicht besser als die Prozesse, welche dem momentanen Stand der Technik entsprechen.

### **Abschnitt 6.2: Perspektiven für die künftige Forschung**

Perspektivisch werden mögliche Forschungsgebiete, welche auf den erhaltenen Ergebnissen aufbauen, vorgestellt.

---



## 6.1 Zusammenfassung

Motiviert durch den weltweit steigenden Energiebedarf sowie die damit verbundenen CO<sub>2</sub>-Emissionen wird in dieser Arbeit ein Halogenierungszyklus erforscht, mit dessen Hilfe Wasserstoff als klimaneutraler Energieträger produziert werden kann und für welchen ein Edukt mit kovalent gebundenen Wasserstoffatomen benötigt wird. Der Zyklus besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen: Der Halogenierung des Ausgangsstoffes und der folgenden Rückbildung des Halogens. Bei dessen Auswahl muss ein Kompromiss zwischen dessen Reaktivität und Stabilität des Halogenwasserstoffs getroffen werden, weshalb Brom und mit Einschränkungen auch Chlor ausgewählt wurden. Als Edukte für den Zyklus kommen Schwefelwasserstoff und Biomasse zum Einsatz, wobei im Fall von H<sub>2</sub>S neben der H<sub>2</sub>-Produktion gleichzeitig ein gefährliches Umweltgift neutralisiert wird.

Mit der Halogenierung von H<sub>2</sub>S wurde die erste Reaktion des Prozesses experimentell untersucht, wie in Kapitel 2 vorgestellt wurde. Neben der Bromierung wurde auch die Reaktion mit Chlor erforscht. Die angestellten thermodynamischen Berechnungen ergeben, dass die Reaktion mit beiden Halogenen im betrachteten Temperaturbereich exotherm und exergonisch verläuft, wobei bei der Chlorierung mit Nebenprodukten in Form von Schwefelchloriden zu rechnen ist. Diese Berechnungen konnten durch Experimente bestätigt werden; H<sub>2</sub>S wurde mit beiden Halogenen vollständig umgesetzt, wobei jeweils 10 % mehr Halogen eingesetzt wurde, als stöchiometrisch notwendig wäre. Bei der Bromierung waren darüber hinaus mit 600 °C und 3 s Verweilzeit etwas härtere Reaktionsbedingungen für einen vollständigen Umsatz notwendig als bei der Chlorierung mit 550 °C und 2 s.

Weiterhin konnte bei der Chlorierung die Bildung der erwarteten Nebenprodukte SCl<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei der Kondensation des produzierten Schwefels beobachtet werden. Wider Erwarten verleihen diese dem Prozess eine gewisse Stabilität, da das überschüssige Chlor in Form von Schwefelchloriden gespeichert wird und Schwankungen in den Zuläufen ausgleichen kann. Durch Spülen mit Inertgas können die Schwefelchloride vollständig in Schwefel und Chlor überführt werden. Ein Vergleich von Bromierung und Chlorierung zeigt, dass beide Halogene in der Lage sind, H<sub>2</sub>S vollständig umzusetzen, was von Vorteil für Brom ist, da bei diesem der zweite Prozessschritt, die Rückbildung von Br<sub>2</sub> aus HBr, weniger energieaufwändig ist. Demgegenüber steht der hohe Preis für Brom, was die Rückgewinnung des überschüssig eingesetzten Broms notwendig macht. Wenn diese Rückgewinnung im Gesamtprozess nicht möglich ist, begünstigt dies den Einsatz des weitaus günstigeren Chlors.

Biomasse stellt einen weiteren Einsatzstoff für den Halogenierungsprozess zur H<sub>2</sub>-Gewinnung dar, weshalb deren experimentelle Umsetzung mit Brom in Kapitel 3 untersucht wurde. Dieses Verfahren zur H<sub>2</sub>-Erzeugung kann die gängigen Verwertungen von Biomasse, bei welchen Wärme, Strom oder Biokraftstoffe gebildet werden, ergänzen. Die untersuchten Biomasse-Einsatzstoffe sind Papier, Stärke, Stroh, Heu, nasse und getrocknete Holzspäne, Biertreber, Kaffeesatz und Kartoffeln und unterscheiden sich stark in ihrer Struktur, Reinheit, der Korngröße sowie in ihrem Wasser- und Aschegehalt. Nach Vorversuchen wurde die

Reaktionstemperatur auf 210 °C festgelegt und Reaktionszeiten von 1 bis 4 h untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Br<sub>2</sub>-Umsätze bei allen Edukten nach 1 h bereits 90 – 100 % betragen und auch bei t = 4 h kaum weiter ansteigen. Die Ausbeuten an HBr liegen mit 79 – 94 % sehr hoch, aber um bis zu 10 % unter den Umsätzen, was auf die Bildung von Nebenprodukten hindeutet. Um diesem Verdacht nachzugehen wurden GC/MS-Analysen durchgeführt, bei denen nur das Nebenprodukt Tetrabrommethen eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Für den zweiten Reaktionsschritt, der Regeneration von Br<sub>2</sub> aus HBr kommen mehrere Reaktionen infrage. Neben den literaturbekannten Möglichkeiten der HBr-Oxidation mit O<sub>2</sub> und der HBr Elektrolyse wird in Kapitel 4 ein auf Eisenoxiden basierender thermochemischer Zyklus untersucht, welcher unter Einsatz von Wärmeenergie Br<sub>2</sub> zurückbilden und gleichzeitig H<sub>2</sub> produzieren kann. Dieser Prozess ist zweistufig und insbesondere die zweite Reaktion ist thermodynamisch ungünstig und daher schwierig umzusetzen, was sich auch in den experimentellen Ergebnissen widerspiegelt. Die erste Reaktion, die HBr-Spaltung mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, liefert bei 330 °C und Verweilzeiten von 10 s vollständige HBr-Umsätze, die mit steigendem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verbrauch sinken, da sich auf den Pellets eine inhibierende FeBr<sub>2</sub>-Schicht bildet. Für die zweite Reaktion, die Hydrolyse des gebildeten FeBr<sub>2</sub>, konnten bei 600 °C und Verweilzeiten bis 16 s nur Ausbeuten von maximal 5,3 % erreicht werden. Diese könnten in der Theorie durch einen sehr großen Wasserüberschuss auf bis zu 50 % gesteigert werden, allerdings wären diese Ausbeuten weiterhin zu niedrig und die große Wassermenge ist nur schwierig aus dem Prozess zu entfernen, weshalb die Methode zur HBr-Aufbereitung mittels Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeBr<sub>2</sub>-Zyklus für die folgenden Simulationen nicht verwendet wurde.

Nachdem die Einzelreaktionen des Bromierungszyklus experimentell untersucht wurden, wurden beide Verfahren, die Umsetzung von H<sub>2</sub>S und Biomasse, mithilfe der Software Aspen Plus® in Kapitel 5 simuliert, um ein genaueres Bild der Gesamtprozesse zu erhalten und um deren Wirtschaftlichkeit zu beurteilen. Schwefelwasserstoff wurde in zwei verschiedenen Prozessen durch Kombination von Bromierung und HBr-Oxidation und alternativ durch Bromierung und HBr-Elektrolyse umgesetzt. Die H<sub>2</sub>S-Bromierung wurde dabei auf Basis der Experimente mit 10 % Bromüberschuss und 450 °C Eingangstemperatur und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 11 s ausgelegt. Bei der Br<sub>2</sub>-Regeneration lässt sich festhalten, dass die HBr-Elektrolyse vergleichsweise unproblematisch abläuft, aber die Oxidationsvariante mehrere Trennprobleme hat, bei denen viel Br<sub>2</sub> aus dem Prozess ausgeschleust wird, was hohe Kosten verursacht und diese Form des Verfahrens unwirtschaftlich macht. Die berechneten Kosten zur H<sub>2</sub>S-Entfernung liegen pro neutralisierter Tonne H<sub>2</sub>S für den BrOx-Zyklus zwischen 325 und 500 € und für den BrEI-Zyklus zwischen 239 und 411 €. Verglichen mit dem Claus-Prozess, für welchen die Kosten ca. 360 € t<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>S betragen, sind die beiden untersuchten Prozesse als konkurrenzfähig einzustufen.

Bei der Simulation der Umwandlung von Biomasse in H<sub>2</sub> wurde nur ein Prozess betrachtet, da die HBr-Oxidation hier keinen Sinn ergibt. Als Edukt für den Prozess wurde aufgrund der guten Versuchsergebnisse und aufgrund des niedrigen Aschegehalts Sägemehl ausgewählt. Für die

Simulation der Bromierung konnten wieder experimentelle Daten verwendet werden, die Elektrolyse wurde mithilfe von Literaturdaten ausgelegt. Die angestellten Berechnungen ergeben, dass für den so produzierten Wasserstoff während der Abschreibungsphase der Anlage Kosten von 12 € kg<sup>-1</sup> und danach 6,2 € kg<sup>-1</sup> anfallen. Darüber hinaus ist auch diese Variante der H<sub>2</sub>-Erzeugung nicht CO<sub>2</sub>-neutral, vor allem wegen des für die Elektrolyse benötigten Stroms. Bei Verwendung eines hypothetischen Strommixes von 2030 fallen 17,2 kg CO<sub>2</sub> pro kg H<sub>2</sub> an. Der Vergleich mit etablierten Methoden zur H<sub>2</sub>-Erzeugung zeigt, dass sich der untersuchte Prozess ökonomisch und ökologisch im Bereich der H<sub>2</sub>O-Elektrolyse befindet, aber auch, dass die auf fossilen Rohstoffen basierenden Verfahren günstigeren und momentan auch CO<sub>2</sub>-ärmeren Wasserstoff produzieren, wobei all diese Werte stark von den Kohle-, Gas- und Strompreisen abhängig sind.

### 6.2 Perspektiven für die künftige Forschung

Obleich die Experimente und Simulationen dieser Arbeit mit größter Sorgfalt durchgeführt wurden, sind die Ergebnisse dennoch mit inhärenten Schwankungen und Unsicherheiten behaftet, welche es zu minimieren gilt.

Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse können in Zukunft zusätzliche Versuchsreihen geplant und durchgeführt werden. Durch die Simulationen wird klar, wie groß der wirtschaftliche Schaden durch verlorenes Brom ausfällt, weshalb es vorteilhaft wäre, den Bromüberschuss in der ersten Reaktion möglichst gering zu halten. Es sollte daher experimentell untersucht werden, wie gering der Bromüberschuss bei gleichzeitig vollständigem H<sub>2</sub>S-Umsatz gehalten werden kann.

Bezüglich der auftretenden Nebenprodukte ist der Effekt der Schwefelchloride auf die H<sub>2</sub>S-Chlorierung noch weitgehend unerforscht und kann, richtig eingesetzt, zur besseren Steuerung des Reaktionsverlaufs beitragen, weshalb weitere Nachforschungen auf diesem Gebiet lohnend sein können. Außerdem können die auftretenden Nebenprodukte bei der Bromierung von Biomasse genauer untersucht werden, um den Unterschied zwischen Umsatz und Ausbeute näher zu beleuchten.

Die durchgeführten Simulationen der Bromierungszyklen von H<sub>2</sub>S und Biomasse können im Hinblick auf die entstehenden Kosten weiter optimiert werden, indem beispielsweise die Trennprozesse zwischen den Reaktionen verbessert werden. Darüber hinaus könnte es aufgrund der hohen Bromverluste in den simulierten Prozessen lohnend sein, die Simulationen mit Chlor anstelle von Brom durchzuführen, was die hohen Kosten durch den Halogenverlust aufgrund des geringen Chlorpreises stark verringern würde. Es gilt herauszufinden, ob diese Einsparung die höheren Kosten bei der Halogenaufbereitung auffängt oder nicht.

Weiterhin kann in der HBr-Elektrolyse eine Sauerstoffverzehrkathode eingesetzt werden, welche den Stromverbrauch des Elektrolyseurs stark verringert, allerdings auch H<sub>2</sub>O anstelle von H<sub>2</sub> produziert. Sollte die Produktion von Wasserstoff aufgrund der hohen Stromkosten in

Zukunft nicht wirtschaftlich sein, steht diese Technologie zur Verfügung. Generell darf bei all diesen Überlegungen nicht vergessen werden, dass die Wirtschaftlichkeit der untersuchten Prozesse sowie der momentanen Standardverfahren stark von den Strom- und Rohstoffpreisen abhängig sind und, falls diese stark steigen oder fallen, neu evaluiert werden müssen.

Abschließend lässt sich Folgendes sagen: die in dieser Arbeit vorgestellten Bromierungs- und Chlorierungszyklen können Wasserstoff produzieren und damit einen Beitrag leisten, um den Klimawandel zu verlangsamen. Zum Erreichen dieses Ziels reicht dieses eine Verfahren allerdings nicht aus. Vielmehr müssen die verschiedenen Technologien, die der Menschheit heute zur Verfügung stehen, effektiv ineinander verzahnt werden, um das Ökosystem Erde zu schonen und zu erhalten.

## 7 Anhang: Experimentelle Studien

Dieser Anhang enthält zusätzliche Informationen über die durchgeführten Experimente in Kapitel 2: Experimentelle Bromierung und Chlorierung von Schwefelwasserstoff, Kapitel 3: Experimentelle Bromierung von Biomasse und Kapitel 4: Möglichkeiten zur Regeneration von Brom aus Bromwasserstoff. Die Gliederung des Anhangs entspricht der Reihenfolge der genannten Kapitel.

### 7.1 Experimentelle Bromierung von Schwefelwasserstoff

#### Chemikalienliste

Die für die Experimente zur Bromierung von H<sub>2</sub>S verwendeten und entstehenden Chemikalien sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Verwendete Chemikalien für die H<sub>2</sub>S-Bromierungsexperimente.

|                            | Summenformel                                  | Molmasse / g mol <sup>-1</sup> | CAS-Nummer | Lieferant            | Reinheit / % | GHS-Nummern       | Literaturquelle |
|----------------------------|---|--------------------------------|------------|----------------------|--------------|-------------------|-----------------|
| <b>Argon</b>               | Ar  | 39,95                          | 7440-37-1  | Messer Group         | 99,996       | 04                | [160]           |
| <b>Brom</b>                | Br <sub>2</sub>                               | 159,81                         | 7726-95-6  | VWR<br>International | 99,8         | 05, 06,<br>09     | [161]           |
| <b>Bromwasserstoff</b>     | HBr   | 80,91                          | 10035-10-6 | -                    | -            | 04, 05,<br>06     | [162]           |
| <b>Kaliumiodid</b>         | KI  | 166                            | 7681-11-0  | Carl Roth GmbH       | > 99         | 08                | [163]           |
| <b>Natriumhydroxid</b>     | NaOH  | 39,99                          | 1310-73-2  | Merck KGaA           | > 99,5       | 05                | [164]           |
| <b>Natriumthiosulfat</b>   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 248,18                         | 7772-98-7  | Alfa Aesar           | > 98         | -                 | [165]           |
| <b>Schwefel</b>            | S   | 32,06                          | 7704-34-9  | -                    | -            | 07                | [166]           |
| <b>Schwefelwasserstoff</b> | H <sub>2</sub> S                              | 34,08                          | 7783-06-4  | Linde                | 99,5         | 02, 04,<br>06, 09 | [167]           |
| <b>Silikonöl M50</b>       | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OSi             | (74,15)                        | 63148-62-9 | Köster Bömcke        | -            | 08                | [168]           |
| <b>Stickstoff</b>          | N <sub>2</sub>                                | 14,01                          | 7727-37-9  | Messer Group         | 99,5         | 04                | [169]           |

**Liste verwendeter Apparate**

Die verwendeten Apparate zur Bromierung von  $\text{H}_2\text{S}$  sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. Die dabei verwendeten Kennzahlen entsprechen denen aus Abbildung 2.6.

Tabelle 7.2: Liste der für die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bromierung verwendeten Apparate.

| Ziffer            | Bezeichnung                 | Spezifikationen  |
|-------------------|-----------------------------|--|
| R-001             | Reaktor                     | Quarzglas<br>L = 600 mm,<br>V = 51,5 ml  |
| K-001             | Schwefelkondensator         | Borosilikat<br>Rohrseitig: Reaktanten<br>Mantelseitig: Temperier-Öl<br>L <sub>Rohr</sub> = 370 mm                      |
| F-001             | Glaswollefilter             | Glaswolle<br>L = 160 mm  |
| F-002             | Trockenfalle                | Silikagel<br>L = 160 mm  |
| WF-001            | Br <sub>2</sub> -Bubbler    | Gaswaschflasche<br>Rückschlagventil  |
| WF-002,<br>WF-003 | Analysegaswaschflaschen     | DURAN<br>Schott<br>Dest. Wasser  |
| WF-004            | Neutralisationswaschflasche | DURAN<br>Schott<br>Dest. Wasser,<br>KOH pH 14<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> |
| WF-005            | Sicherheitswaschflasche     | DURAN<br>Schott<br>Dest. Wasser<br>KI-Lösung 0,1 mol L <sup>-1</sup>   |
| WF-006            | Überdrucksicherungsflasche  | DURAN<br>Schott<br>Dest. Wasser<br>NaOH pH 11  |

**Technische Ausstattung**

Die technischen Geräte zur Bromierung von  $\text{H}_2\text{S}$  sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Die dabei verwendeten Kennzahlen entsprechen denen aus Abbildung 2.6.

Tabelle 7.3: Technische Geräte zur Bromierung von H<sub>2</sub>S.

| Ziffer  | Bezeichnung                               | Spezifikation  |
|---------|---|--|
| H2S-001 | Spülkopf H <sub>2</sub> S                 | Messer Spectron<br>Spectrochem SBE/3 - E61/62  |
| V-001   | Druckminderer H <sub>2</sub> S            | gce druva LMD50003,<br>Mat: BC/PVDF/PTFE<br>P <sub>in</sub> : max 50 bar<br>P <sub>out</sub> : 1-10 bar<br>Gas: N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>                                  |
| N2-001  | Rotameter N <sub>2</sub> 1                | ABB Ltd. 2013, PurgeMaster,<br>Model No: A6152AC42BDA0DAS,<br>DT/DF 16-300 ml min <sup>-1</sup> (QN) N <sub>2</sub> ,<br>1,013 bar (a), 20 °C                                    |
| N2-002  | Rotameter N <sub>2</sub> 2                | ABB Ltd. 2013, PurgeMaster,<br>Model No: A6152BH22BDA0DAS,<br>DT/DF 8-290 ml min <sup>-1</sup> (QN) Ar,<br>1,013 bar (a) 20 °C   |
| MFC-001 | Massendurchflussregler H <sub>2</sub> S 1 | Bronkhorst,<br>Typ: F-201C-FBB-33-Z<br>60 l n h <sup>-1</sup> N <sub>2</sub><br>4 bar (a) / 1 bar (a)<br>Ventildichtung: EPDM<br>Inflow-Dichtung: Kalrez, Outflow-Dichtung: EPDM |
| MFC-002 | Massendurchflussregler Ar 1               | Bronkhorst,<br>F-201CV-1K0-AGD-33-V<br>1000 ml n min <sup>-1</sup> CH <sub>4</sub><br>6 bar / 1 bar  |
| MFC-002 | Massendurchflussregler H <sub>2</sub> S 2 | Bronkhorst,<br>Typ: F-201DV-ABD-33-K<br>250 ml n min <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> S<br>2 bar (a) / 1 bar (a)   |
| P-001   | Temperierbad                              | Julabo M-4,<br>Umwälzthermostat 20 – 200 °C  |
| TC-001  | Heizmanschette                            | HORST GmbH<br>Heizleistung 865 W<br>T <sub>max</sub> = 700 °C  |

|                                     |                                |  |
|-------------------------------------|--------------------------------|--|
| TC-001                              | Thermoelement                  | LEMO PCA.OS<br>NiCr-Ni, TypK<br>AB-Nr.: 412360<br>350 mm   |
| V-002,<br>V-003,<br>V-004,<br>V-005 | 3/2-Wege-Magnetventil          | Bürkert<br>0124 F 3,0 FFKW PD<br>G1/4 P <sub>NO</sub> -8bar  |
|                                     | Detektor H <sub>2</sub> S      | Bieler + Lang<br>Gasmonitor H <sub>2</sub> S-50  |
|                                     | Handwarngerät H <sub>2</sub> S | INDUSTRIAL SCIENTIFIC<br>VENTIS MX4  |
|                                     | Handwarngerät HBr              | Dräger<br>X-am 5100  |
|                                     | APAX-Box                       | Geräte-Nr.: 041442<br>Module APAX-5343E, APAX-5070, APAX-5028, APAX-5018, APAX-5017,<br>Heizbandleistungssteller, Magnetventil-<br>Steuerbox |
|                                     | Titration HBr                  | SI Analytics<br>Titroline easy Modul II  |
|                                     | Titration Br <sub>2</sub>      | SCHOTT<br>TitroLine alpha plus<br>TA20 plus  |
|                                     | Präzisionswaage                | Precisa<br>LS 2204 SCS   |
|                                     | Waage                          | sartorius lab instruments<br>QUINTIX3102-1S  |

### Prinzipskizzen der verwendeten Glasapparate

Die Skizzen zur Anfertigung der in Abbildung 2.9 gezeigten Reaktoren sind in Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2 zu finden. Der angefertigte Separator zur Schwefelabtrennung ist in Abbildung 7.3 skizziert.



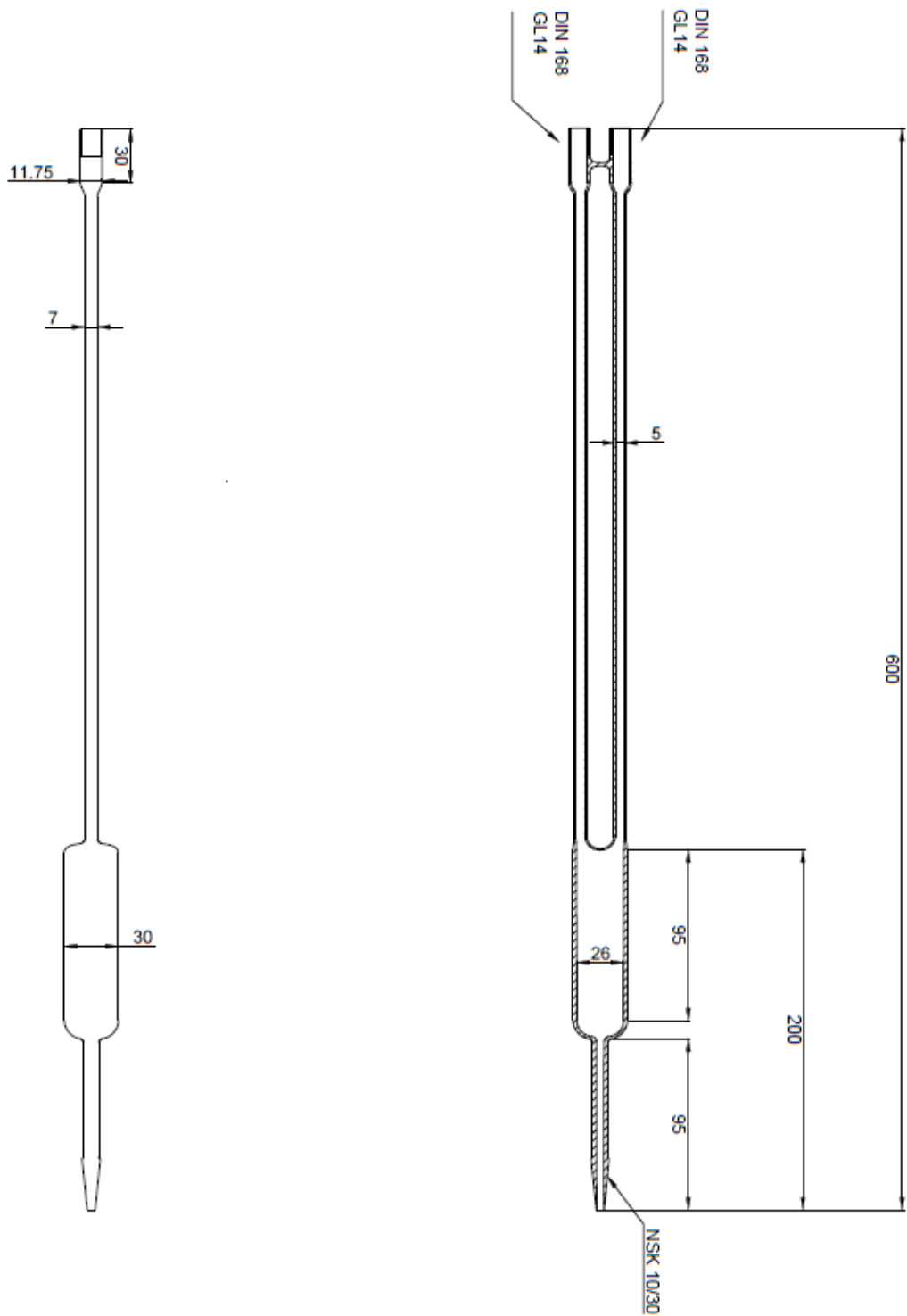


Abbildung 7.1: Prinzipskizze des Quarzglasreaktors mit 51,5 mL Reaktorvolumen, Maße in mm.

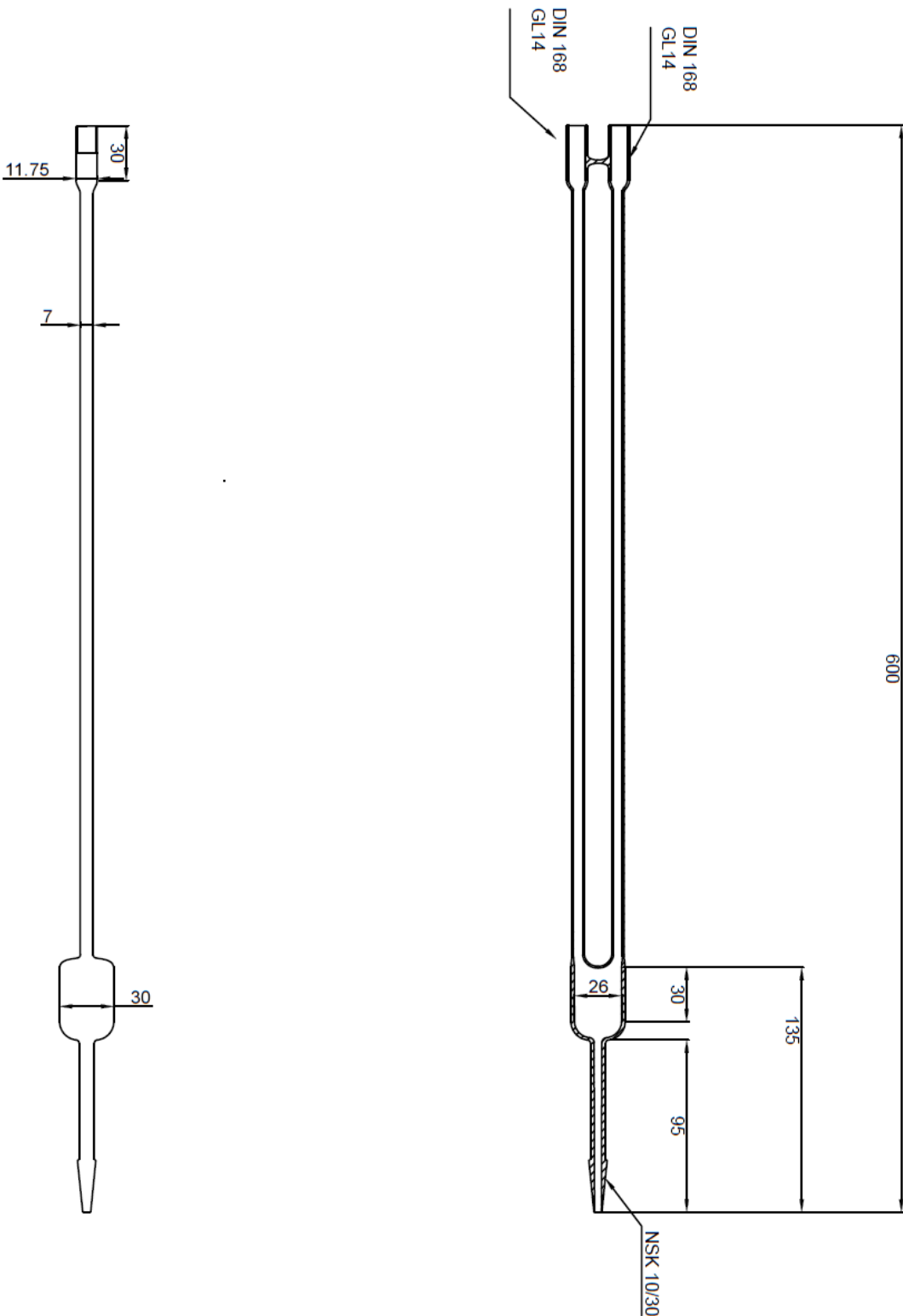


Abbildung 7.2: Prinzipskizze des Quarzglasreaktors mit 19,8 ml Reaktionsvolumen, Maße in mm.

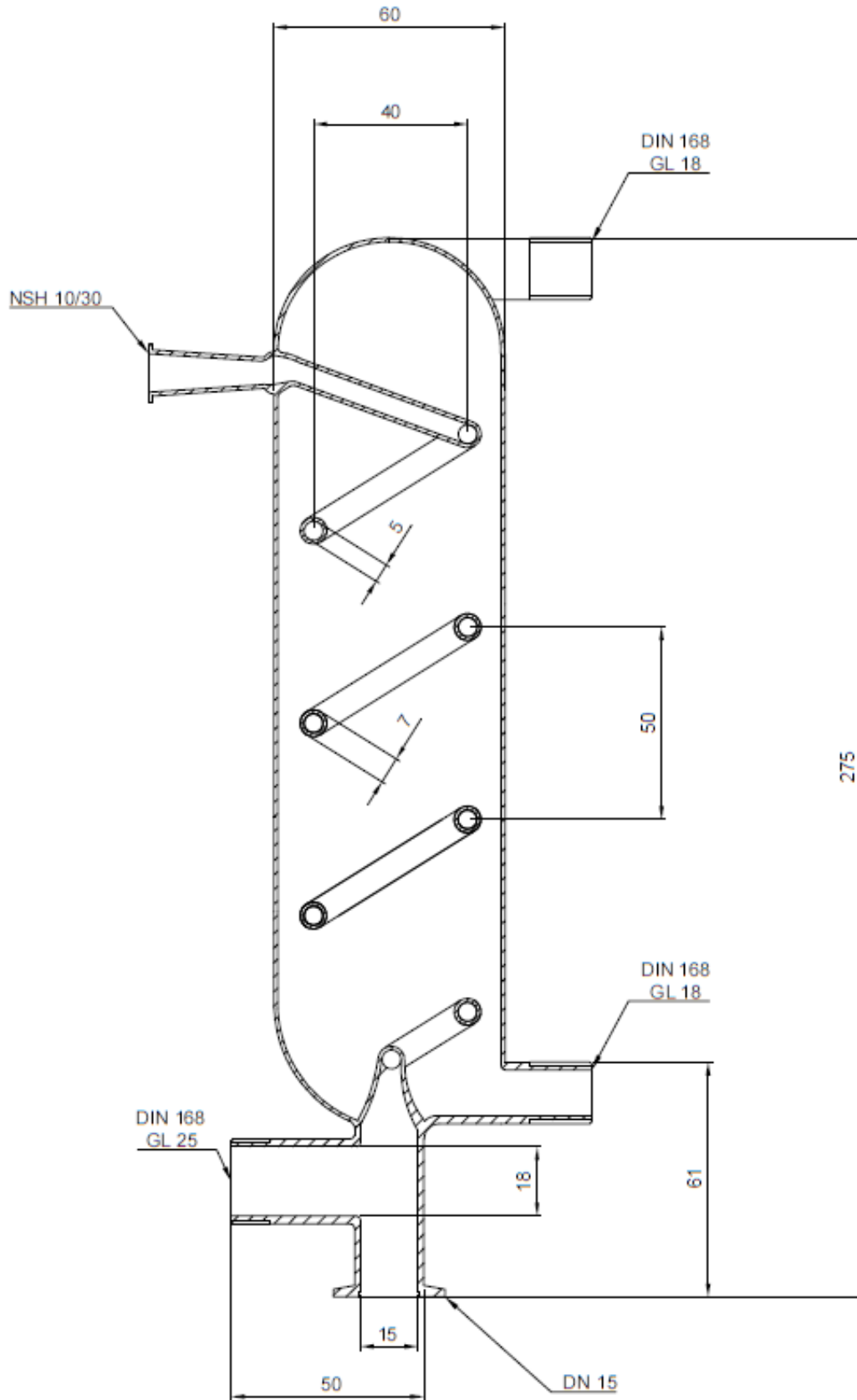


Abbildung 7.3: Prinzipskizze des Schwefelkondensators aus Borosilikatglas, Maße in mm.

Tabelle 7.4: Alle durchgeführten Versuche zur Bromierung von H<sub>2</sub>S.

| Versuchs-<br>Nr.                                 | B1.1   | B1.2   | B1.3   | B2.1   | B2.2   | B2.3   | B3.1   | B3.2  | B3.3   |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| $T_{\text{Reaktor}}$ / °C                        | 450    | 450    | 450    | 500    | 500    | 500    | 550    | 550   | 550    |
| $T_{\text{Br}_2}$ / °C                           | 21,5   | 22     | 22,5   | 23     | 23     | 23     | 21,5   | 22    | 22,5   |
| $Y_{\text{Br}_2}$                                | 0,29   | 0,3    | 0,3    | 0,31   | 0,31   | 0,31   | 0,29   | 0,3   | 0,3    |
| $V_{\text{N}_2}$ / ml min <sup>-1</sup>          | 130    | 40     | 25     | 110    | 45     | 20     | 80     | 33    | 10     |
| $V_{\text{Ar}}$ / ml min <sup>-1</sup>           | 150    | 90     | 60     | 150    | 80     | 60     | 150    | 80    | 60     |
| $V_{\text{Br}_2}$ / ml min <sup>-1</sup>         | 71,4   | 42,84  | 28,56  | 71,4   | 38,08  | 28,56  | 71,4   | 38,08 | 28,56  |
| $V_{\text{H}_2\text{S}}$ / ml min <sup>-1</sup>  | 38,64  | 23,87  | 16,39  | 42,2   | 22,51  | 16,88  | 38,64  | 21,22 | 16,39  |
| $V_{\text{Ges}}$ / ml min <sup>-1</sup>          | 390,03 | 196,71 | 129,95 | 373,59 | 185,58 | 125,44 | 340,03 | 172,3 | 114,95 |
| Anteil<br>Reaktanten                             | 28     | 34     | 35     | 30     | 33     | 36     | 32     | 34    | 39     |
| Verhältnis<br>Br <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1   | 1,1    |
| $V_{\text{Ges},T}$ / ml min <sup>-1</sup>        | 1032,6 | 520,8  | 344    | 1057,5 | 525,3  | 355,1  | 1024,7 | 519,2 | 346,4  |
| Verweilzeit / s                                  | 3      | 6      | 9,1    | 3      | 5,9    | 8,8    | 3      | 6     | 9      |
| $Y_{\text{HBr}}$ / %                             | 94,99  | 98,28  | 98,36  | 96,62  | 98,83  | 99,05  | 97,65  | 98,78 | 98,51  |

| Versuchs-<br>Nr.                   | B4.1   | B4.2   | B4.3   | B5.1   | B5.2   | B5.3   | B6.1   | B6.2   | B6.3       | B7.1   |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|--------|
| $T_{Reaktor}$ / °C                 | 600    | 600    | 600    | 450    | 450    | 450    | 450    | 450    | 450        | 450    |
| $T_{Br_2}$ / °C                    | 23     | 23     | 23     | 22     | 22     | 22     | 22,5   | 22,5   | 23,5       | 22,5   |
| $Y_{Br_2}$                         | 0,31   | 0,31   | 0,31   | 0,3    | 0,3    | 0,3    | 0,3    | 0,3    | 0,32       | 0,3    |
| $V_{N_2}$ / ml min <sup>-1</sup>   | 80     | 40     | 10     | 130    | 330    | 550    | 130    | 330    | 540        | 130    |
| $V_{Ar}$ / ml min <sup>-1</sup>    | 140    | 70     | 60     | 150    | 150    | 150    | 150    | 150    | 150        | 150    |
| $V_{Br_2}$ / ml min <sup>-1</sup>  | 66,64  | 33,32  | 28,56  | 71,4   | 71,4   | 71,4   | 71,4   | 71,4   | 71,4       | 71,4   |
| $V_{H_2S}$ / ml min <sup>-1</sup>  | 39,38  | 19,69  | 16,88  | 39,79  | 39,79  | 39,79  | 42,93  | 42,93  | 45,53      | 45,07  |
| $V_{Ges}$ / ml min <sup>-1</sup>   | 326,02 | 163,01 | 115,44 | 391,18 | 591,18 | 811,18 | 394,32 | 594,32 | 806,9      | 396,47 |
| Anteil<br>Reaktanten               | 33     | 33     | 39     | 28     | 19     | 14     | 29     | 19     | 14         | 29     |
| Verhältnis<br>$Br_2 / H_2S$        | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,05   | 1,05   | 1,05       | 1      |
| $V_{Ges,T}$ / ml min <sup>-1</sup> | 1042   | 521,1  | 369    | 1035,6 | 1565,1 | 2147,6 | 1043,9 | 1573,4 | 2136,<br>3 | 1049,6 |
| Verweilzeit / s                    | 3      | 6      | 8,5    | 3      | 2      | 1,5    | 3      | 2      | 1,5        | 3      |
| $Y_{HBr}$ / %                      | 99,86  | 100,78 | 100,59 | -      | 92,49  | 90,27  | 93,37  | 89,18  | 83,86      | 86,83  |

| Versuchs-<br>Nr. | $T_{\text{Reaktor}}$<br>/ °C | $T_{\text{Br}_2}$<br>/ °C | $Y_{\text{Br}_2}$ | $V_{\text{N}_2}$<br>/ ml min <sup>-1</sup> | $V_{\text{Ar}}$<br>/ ml min <sup>-1</sup> | $V_{\text{Br}_2}$<br>/ ml min <sup>-1</sup> | $V_{\text{H}_2\text{S}}$<br>/ ml min <sup>-1</sup> | $V_{\text{Ges}}$<br>/ ml min <sup>-1</sup> | Anteil<br>Reaktanten<br>Verhältnis<br>Br <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S | $V_{\text{Ges},T}$<br>/ ml min <sup>-1</sup> | Verweilzeit<br>/ s | $Y_{\text{HBr}}$<br>/ % |
|------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------|--|---|---|--|--|--|--|--------------------|-------------------------|
| B7.3             | 450                          | 23                        | 0,31              | 540  | 150                                       | 71,4  | 46,42  | 807,81                                     | 15   | 2138,6                                       | 1,5                | 82,30                   |
| B7.2             | 450                          | 23                        | 0,31              | 330  | 150                                       | 71,4  | 46,42  | 597,81                                     | 20   | 1582,7                                       | 2                  | 84,56                   |

### Durchgeführte Versuche zur H<sub>2</sub>S-Bromierung inkl. Versuchsparameter

Alle durchgeführten Versuche zur Bromierung von H<sub>2</sub>S sind mit den untersuchten Parametern wie den einzelnen Volumenströmen, Verhältnis von H<sub>2</sub>S und Br<sub>2</sub> und Verweilzeit in Tabelle 7.4 aufgeführt.

### Betriebsanweisung für die H<sub>2</sub>S-Halogenierungsanlage

Es wurde eine Betriebsanweisung erstellt, um die Sicherheit beim Arbeiten an der Anlage zur Halogenierung von Schwefelwasserstoff zu gewährleisten. Anbei sind die essenziellen Punkte der Betriebsanweisung aufgelistet.

### Gefahren für Mensch und Umwelt

Diese Betriebsanweisung enthält allgemeine Regeln für Halogenierungsanlage in G1 2.10. Gefahren beim Arbeiten an der Anlage ergeben sich allgemein aufgrund der Giftigkeit der Reaktanden, der hohen Betriebstemperatur sowie aufgrund des Drucks in den Gasleitungen.

### Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

- Sicherheitsscheibe des Abzugs bei laufenden Experimenten geschlossen halten
- Schutzbrillenpflicht beim Arbeiten mit der Bromanlage
- Sicherheitstest zu Notfallmaßnahmen vor jedem Experiment durchführen
- Dichtigkeit der Anlage vor jedem Versuch testen
- Ggf. Bromabfüllung niemals ohne geeignete Handschuhe und Aufsicht ausführen
- Schwefelwasserstoff-Flasche niemals ohne zuständige Aufsicht öffnen

- Chlor-Gasflasche niemals ohne zuständige Aufsicht öffnen
- Bei Alarm: Not-Aus Knopf betätigen, Labor umgehend verlassen

### Verhalten im Gefahrfall

- Bei Störungen die Anlage stillsetzen, Gaszufuhr stoppen
- Ort des Erste-Hilfe-Kasten: Rechts neben der Laboreingangstür

### Erste Hilfe

- Verletzte retten, Erste Hilfe leisten (Blutung stillen, verletzte Gliedmaßen ruhigstellen, abgerissene Gliedmaßen in einem Plastikbeutel mitgeben, Schockbekämpfung)
- Ersthelfer hinzuziehen: Schlüter, Stadler oder Meuris
- Unfallstelle absichern
- Auch kleine Verletzungen sofort verbinden
- Durchgangsarzt aufsuchen, wenn mit Arbeitsunfähigkeit zu rechnen ist
- Jeden Unfall unverzüglich dem Vorgesetzten melden: Prof. Agar

### Instandhaltung, sachgerechte Entsorgung

- Bei jeder Erste-Hilfe-Leistung Eintragung ins Verbandsbuch nicht vergessen!
- Notruf: 0 – 112 oder 3333 Leitwarte
- Dichtigkeit der Anlage laufend sicherstellen
- Vollständige Neutralisation der Reaktanten gewährleisten
- Keine weitere Aufarbeitung der Produkte notwendig

### Explosionsschutz an der H<sub>2</sub>S-Bromierungs-/Chlorierungsanlage

- Eingesetzte Stoffe: H<sub>2</sub>S, Br<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub> sowie inerte Gase
- H<sub>2</sub>S-Volumenanteil: 7-12 %, Halogenanteil: 8-14 %
- Explosionstechnisch bedenklich da:
  - H<sub>2</sub>S mit O<sub>2</sub> explosionsfähige Gemische bildet
  - UEG: 4 Vol.-%, OEG: 45 Vol.-% H<sub>2</sub>S
- Daten zu H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> Gemisch auf GC-Stoffdatenbank
- Daten zu H<sub>2</sub>S/Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S/Br<sub>2</sub> quasi nicht vorhanden
- Druck und Temperatur verschieben Explosionsgrenzen
  - Faustregel: um 10-15% pro 100 K

### Maßnahmen:

- Individuelle Gefährdungsbeurteilung an der Anlage
  - Wo entstehen explosionsfähige Gemische?
    - Bei Vermischung von H<sub>2</sub>S und Halogenen
    - Ab Reaktor (450 °C) bis zur Neutralisation (120 – 150 °C)

- Zündquellen im Abzug?
  - Zündquellen: Elektrische Geräte
    - Heizbänder
    - Magnetventile
    - Thermoelemente (?)
    - APAX-Messbox
  - Bei Leckage an H<sub>2</sub>S-Leitung entsteht evtl. H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gemisch (UEG: 4 Vol.-% H<sub>2</sub>S)
- Präventivmaßnahmen zur Vermeidung von Explosionen
  - Reaktor extra „eingehaust“ durch Heizmanschette
  - Gasleitung in Kondensator von Heizöl umschlossen
    - Große Explosion bei ca. 50 mL Reaktor-/Kondensatorvolumen ausgeschlossen
    - Eventuelle Glassplitter werden durch Heizmanschette und Abzugswand abgefangen
    - Abstand zwischen elektrischen Geräten und explosiven Gasgemischen
  - H<sub>2</sub>S Detektor für < 1 ppm zur Erfassung von Leckagen: Notabschaltung der Anlage.



## 7.2 Experimentelle Chlorierung von Schwefelwasserstoff

### Chemikalienliste

Die für die Experimente zur Chlorierung von H<sub>2</sub>S verwendeten und auftretenden Chemikalien sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

Tabelle 7.5: Verwendete Chemikalien für die Experimente zur H<sub>2</sub>S-Chlorierung.

|                            | Summenformel                                  | Molmasse / g mol <sup>-1</sup> | CAS-Nummer | Lieferant      | Reinheit / % | GHS-Nummern       | Literaturquelle |
|----------------------------|---|--------------------------------|------------|----------------|--------------|-------------------|-----------------|
| <b>Argon</b>               | Ar  | 39,95                          | 7440-37-1  | Messer Group   | 99,996       | 04                | [160]           |
| <b>Chlor</b>               | Cl <sub>2</sub>                               | 71                             | 7782-50-5  | Linde          | 99,8         | 04, 05,<br>06, 09 | [170]           |
| <b>Chlorwasserstoff</b>    | HCl   | 36,5                           | 7647-01-0  | -              | -            | 04, 05,<br>06     | [171]           |
| <b>Kaliumiodid</b>         | KI  | 166                            | 7681-11-0  | Carl Roth GmbH | > 99         | 08                | [163]           |
| <b>Natriumhydroxid</b>     | NaOH  | 39,99                          | 1310-73-2  | Merck KGaA     | > 99,5       | 05                | [164]           |
| <b>Natriumthiosulfat</b>   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 248,18                         | 7772-98-7  | Alfa Aesar     | > 98         | -                 | [165]           |
| <b>Schwefel</b>            | S   | 32,06                          | 7704-34-9  | -              | -            | 07                | [166]           |
| <b>Schwefelwasserstoff</b> | H <sub>2</sub> S                              | 34,08                          | 7783-06-4  | Linde          | 99,5         | 02, 04,<br>06, 09 | [167]           |
| <b>Silikonöl M50</b>       | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OSi             | (74,15)                        | 63148-62-9 | Köster Bömcke  | -            | 08                | [168]           |
| <b>Stickstoff</b>          | N <sub>2</sub>                                | 14,01                          | 7727-37-9  | Messer Group   | 99,5         | 04                | [169]           |

### Liste verwendeter Apparate

Die verwendeten Apparate zur Chlorierung von H<sub>2</sub>S sind in Tabelle 7.6 aufgelistet. Die dabei verwendeten Kennzahlen entsprechen denen aus Abbildung 2.7.

Tabelle 7.6: Liste der für die H<sub>2</sub>S-Chlorierung verwendeten Apparate.

| Ziffer            | Bezeichnung                 | Spezifikationen   |
|-------------------|-----------------------------|---|
| R-001             | Reaktor                     | Quarzglas<br>L = 600 mm,<br>V = 51,5 ml   |
| R-002             | Reaktor                     | Quarzglas<br>L = 600 mm,<br>V = 19,8 ml   |
| K-001             | Schwefelkondensator         | Borosilikat<br>Rohrseitig: Reaktanten<br>Mantelseitig: Temperier-Öl<br>L <sub>Rohr</sub> = 370 mm   |
| F-001             | Glaswollefilter             | Glaswolle<br>L = 160 mm   |
| F-002             | Trockenfalle                | Silikagel<br>L = 160 mm   |
| WF-002,<br>WF-003 | Analysegaswaschflaschen     | DURAN<br>Schott<br>Dest. Wasser<br>KI 0,1 mol L <sup>-1</sup>   |
| WF-004            | Neutralisationswaschflasche | DURAN<br>Schott<br>Dest. Wasser,<br>NaOH pH 14<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup><br>Bromthymolblau |
| WF-005            | Sicherheitswaschflasche     | DURAN<br>Schott<br>Dest. Wasser<br>NaOH pH 14<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup><br>Bromthymolblau  |
| WF-006            | Überdrucksicherungsflasche  | DURAN<br>Schott<br>Dest. Wasser<br>NaOH pH 11   |

**Technische Ausstattung**

Die technischen Geräte zur Bromierung von H<sub>2</sub>S sind in Tabelle 7.7 aufgelistet. Die dabei verwendeten Kennzahlen entsprechen denen aus Abbildung 2.7.

Tabelle 7.7: Liste der technischen Geräte zur Chlorierung von H<sub>2</sub>S.

| Ziffer                              | Bezeichnung                             | Spezifikationen  |
|-------------------------------------|---|--|
| H2S-001                             | Spülkopf H <sub>2</sub> S               | Messer Spectron<br>Spectrochem SBE/3 - E61/62  |
| Cl2-001                             | Spülkopf Cl <sub>2</sub>                | Messer Spectrocon<br>Spectrochem FE 121SP-25-1,5-DIN8-CL   |
| N2-001                              | Rotameter N <sub>2</sub> 1              | ABB Ltd. 2013, PurgeMaster,<br>Model No: A6152AC42BDA0DAS,<br>DT/DF 16-300 ml min <sup>-1</sup> (QN) N <sub>2</sub> ,<br>1,013 bar (a), 20 deg C |
| N2-002                              | Rotameter N <sub>2</sub> 2              | ABB Ltd. 2013, PurgeMaster,<br>Model No: A6152BH22BDA0DAS,<br>DT/DF 8-290 ml min <sup>-1</sup> (QN) Ar,<br>1,013 bar (a) 20 °C                   |
| MFC-002                             | Massendurchflussregler H <sub>2</sub> S | Bronkhorst,<br>Typ: F-201DV-ABD-33-K<br>250 mln min <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> S<br>2 bar (a) / 1 bar (a)                                      |
| MFC-003                             | Massendurchflussregler Cl <sub>2</sub>  | Bronkhorst,<br>Typ: F-201DV-AGD-33-K<br>500 mln min <sup>-1</sup> Cl <sub>2</sub><br>2 bar (a) / 1 bar (a)                                       |
| P-001                               | Temperierbad                            | Julabo M-4,<br>Umwälzthermostat 20 – 200 °C  |
| TC-001                              | Heizmanschette                          | HORST GmbH<br>Heizleistung 865 W<br>T <sub>max</sub> = 700°C   |
| TC-001                              | Thermoelement                           | LEMO PCA.OS<br>NiCr-Ni, TypK<br>AB-Nr.: 412360<br>350 mm   |
| V-002,<br>V-003,<br>V-004,<br>V-005 | 3/2-Wege-Magnetventil                   | Bürkert<br>0124 F 3,0 FFKW PD<br>G1/4 P <sub>NO</sub> -8bar  |

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Detektor H <sub>2</sub> S      | Bieler + Lang<br>Gasmonitor H <sub>2</sub> S-50  |
| Handwarngerät H <sub>2</sub> S | INDUSTRIAL SCIENTIFIC<br>VENTIS MX4  |
| Handwarngerät HCr              | Dräger<br>X-am 5100  |
| APAX-Box                       | Geräte-Nr.: 041442<br>Module APAX-5343E, APAX-5070, APAX-5028, APAX-5018, APAX-5017,<br>Heizbandleistungssteller, Magnetventil-<br>Steuerbox |
| Titration HCl                  | SI Analytics<br>Titroline easy Modul II  |
| Titration Cl <sub>2</sub>      | SCHOTT<br>TitroLine alpha plus<br>TA20 plus  |
| Präzisionswaage                | Precisa<br>LS 2204 SCS   |
| Waage                          | Sartorius lab instruments<br>QUINTIX3102-1S  |

---

### Durchgeführte Versuche zur H<sub>2</sub>S-Chlorierung inkl. Versuchsparameter

Alle durchgeführten Versuche zur Chlorierung von H<sub>2</sub>S sind mit den untersuchten Parametern wie den einzelnen Volumenströmen, Verhältnis von H<sub>2</sub>S und Cl<sub>2</sub> und Verweilzeit in Tabelle 7.8 aufgeführt.

Tabelle 7.8: Alle durchgeführten Versuche zur Chlorierung von H<sub>2</sub>S.

| Versuchs-Nr.                                     | C1.1   | C1.2    | C1.3   | C1.4   | C2.1    | C2.2    | C2.2(2) | C2.1(2) | C2.3    |
|--|--------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $T_{Reaktor}$ / °C                               | 450    | 450     | 450    | 450    | 450     | 450     | 450     | 450     | 450     |
| $V_{N_2}$ / ml min <sup>-1</sup>                 | 175    | 175     | 175    | 178    | 289,1   | 193,6   | 193,6   | 289,1   | 145,6   |
| $V_{Cl_2}$ / ml min <sup>-1</sup>                | 30,00  | 30,00   | 30,00  | 30,00  | 53,00   | 35,50   | 35,50   | 53,00   | 26,70   |
| $V_{H_2S}$ / ml min <sup>-1</sup>                | 33,43  | 30,12   | 28,69  | 27,38  | 48,15   | 32,25   | 32,25   | 48,15   | 24,26   |
| $V_{Ges.}$ / ml min <sup>-1</sup>                | 238,43 | 235,12  | 233,69 | 235,38 | 390,24  | 261,39  | 261,39  | 390,24  | 196,59  |
| Anteil<br>Reaktanten                             | 27     | 26      | 25     | 24     | 26      | 26      | 26      | 26      | 26      |
| Verhältnis<br>Cl <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S | 0,90   | 1,00    | 1,04   | 1,09   | 1,10    | 1,10    | 1,10    | 1,10    | 1,10    |
| $V_{Ges.,T}$ / ml min <sup>-1</sup>              | 631,23 | 622,47  | 618,68 | 623,16 | 1033,14 | 692,01  | 692,01  | 1033,14 | 520,47  |
| Verweilzeit / s                                  | 4,9    | 5,0     | 5,0    | 5,0    | 3,0     | 4,5     | 4,5     | 3,0     | 6,0     |
| $Y_{HCl}$ Analyse 1 / %                          | 86,75  | 94,44   | 95,29  | 97,08  | 98,31   | (94,72) | (94,08) | (98,18) | (90,89) |
| $Y_{HCl}$ Analyse 2 / %                          | 87,76  | (97,53) | 96,15  | 98,6   | 98,15   | (95,09) | (96,12) | (98,17) | (92,2)  |

| Versuchs-Nr.                                     | C3.1    | C3.2    | C3.3     | C4.1   | C4.2   | C4.3   | C5.1   | C5.2   | C5.3   | C6.1   |
|--|---------|---------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $T_{Reaktor}$ / °C                               | 500     | 500     | 500      | 450    | 450    | 450    | 500    | 500    | 500    | 550    |
| $V_{N_2}$ / ml min <sup>-1</sup>                 | 272,7   | 180,0   | 136,4    | 229,0  | 171,8  | 107,5  | 217,6  | 160,3  | 100,5  | 188,6  |
| $V_{Cl_2}$ / ml min <sup>-1</sup>                | 50,00   | 33,00   | 25,00    | 40,00  | 30,00  | 23,00  | 38,00  | 28,00  | 21,50  | 38,00  |
| $V_{H_2S}$ / ml min <sup>-1</sup>                | 45,42   | 29,98   | 22,71    | 36,34  | 27,25  | 20,89  | 34,52  | 25,44  | 19,53  | 34,52  |
| $V_{Ges.}$ / ml min <sup>-1</sup>                | 368,15  | 242,98  | 184,08   | 305,35 | 229,02 | 151,39 | 290,09 | 213,75 | 141,53 | 261,08 |
| Anteil<br>Reaktanten                             | 26      | 26      | 26       | 25     | 25     | 29     | 25     | 25     | 29     | 28     |
| Verhältnis<br>Cl <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S | 1,10    | 1,10    | 1,10     | 1,10   | 1,10   | 1,10   | 1,10   | 1,10   | 1,10   | 1,10   |
| $V_{Ges.,T}$ / ml min <sup>-1</sup>              | 1042,05 | 687,75  | 521,02   | 808,41 | 606,31 | 400,81 | 821,09 | 605,01 | 400,61 | 786,77 |
| Verweilzeit / s                                  | 3,0     | 4,5     | 6,0      | 1,5    | 2,0    | 3,0    | 1,5    | 2,0    | 3,0    | 1,5    |
| $Y_{HCl}$ Analyse<br>1 / %                       | 99,77   | 100,3   | (100,48) | 94,31  | 92,57  | 96,08  | 98,19  | 97,23  | 101,08 | 96,814 |
| $Y_{HCl}$ Analyse<br>2 / %                       | 97,73   | (98,29) | 101,35   | 96,86  | 95,69  | 100,74 | 96,83  | 93,51  | 97,45  | 99,53  |

| Versuchs-Nr.   | C6.2   | C6.3   | C4.2(2) | C5.2(2) | C6.2(2) |
|--|--------|--------|---------|---------|---------|
| $T_{\text{Reaktor}}$ / °C  | 550    | 550    | 450     | 500     | 550     |
| $V_{N_2}$ / ml min <sup>-1</sup>   | 143,9  | 85,1   | 171,8   | 160,3   | 143,9   |
| $V_{Cl_2}$ / ml min <sup>-1</sup>  | 29,00  | 24,00  | 30,00   | 28,00   | 29,00   |
| $V_{H_2S}$ / ml min <sup>-1</sup>  | 26,35  | 21,80  | 27,25   | 25,44   | 26,35   |
| $V_{\text{Ges.}}$ / ml min <sup>-1</sup>                                 | 199,24 | 130,87 | 229,02  | 213,75  | 199,24  |
| Anteil<br>Reaktanten<br>Verhältnis<br>Cl <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S | 28     | 35     | 25      | 25      | 28      |
|  | 1,10   | 1,10   | 1,10    | 1,10    | 1,10    |
| $V_{\text{Ges.,T}}$ / ml min <sup>-1</sup>                               | 600,43 | 394,37 | 606,31  | 605,01  | 600,43  |
| Verweilzeit / s  | 2,0    | 3,0    | 2,0     | 2,0     | 2,0     |
| Y <sub>HCl</sub> Analyse 1 / %   | 96,12  | 100,4  | (111)   | 95,36   | (96,52) |
| Y <sub>HCl</sub> Analyse 2 / %   | 97,79  | 101,52 | 97,59   | 100,27  | 99,69   |

### 7.3 Experimentelle Bromierung von Biomasse

#### Chemikalienliste

Die für die Experimente zur Bromierung von Biomasse verwendeten und auftretenden Chemikalien sind in Tabelle 7.9 aufgeführt.

Tabelle 7.9: Verwendete Chemikalien für die Experimente zur Bromierung von Biomasse.

|                          | Summenformel                                  | Molmasse / g mol <sup>-1</sup> | CAS-Nummer | Lieferant            | Reinheit / % | GHS-Nummern   | Literaturquelle |
|--------------------------|---|--------------------------------|------------|----------------------|--------------|---------------|-----------------|
| <b>Brom</b>              | Br <sub>2</sub>                               | 159,81                         | 7726-95-6  | VWR<br>International | 99,8         | 05,<br>06, 09 | [161]           |
| <b>Bromwasserstoff</b>   | HBr   | 80,91                          | 10035-10-6 | -                    | -            | 04,<br>05, 06 | [162]           |
| <b>Kaliumiodid</b>       | KI  | 166                            | 7681-11-0  | Carl Roth<br>GmbH    | > 99         | 08            | [163]           |
| <b>Natriumhydroxid</b>   | NaOH  | 39,99                          | 1310-73-2  | Merck KGaA           | > 99,5       | 05            | [164]           |
| <b>Natriumthiosulfat</b> | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 248,18                         | 7772-98-7  | Alfa Aesar           | > 98         | -             | [165]           |
| <b>Silbernitrat</b>      | AgNO <sub>3</sub>                             | 169,87                         | 7761-88-8  | AppliChem            | > 99,8       | 03,<br>05, 09 | [172]           |
| <b>Wasser</b>            | H <sub>2</sub> O                              | 18,01                          | 7732-18-5  | -                    | Bidest       | -             | [173]           |

#### Liste der durchgeführten Versuche zur Bromierung von Biomasse

Die folgende Tabelle 7.10 enthält alle zur Bromierung von Biomasse durchgeführten Versuche inklusive der in Kapitel 3.3 nicht näher diskutierten Vorversuche bei 180 °C. Es ist zu erkennen, dass die Unterschiede bei der Ausbeute zwischen 180 °C und 210 °C mit 1 – 5 % relativ gering sind.



Tabelle 7.10: Versuchsliste zur Biomassen-Bromierung.

| <b>Edukt</b>        | <b>T<sub>R</sub> / °C</b> | <b>t / h</b> | <b>Y<sub>HBr</sub> / %</b> | <b>X<sub>Br2</sub> / %</b> |
|---------------------|---------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|
| Cellulose           | 180                       | 1            | 92,9                       | 97,2                       |
|                     | 210                       | 1            | 93,6                       | 97,4                       |
|                     | 210                       | 2            | 97,6                       | 100,0                      |
|                     | 210                       | 4            | 99,0                       | 99,8                       |
| Stärke              | 180                       | 1            | 92,5                       | 98,1                       |
|                     | 210                       | 1            | 93,7                       | 96,1                       |
|                     | 210                       | 2            | 94,6                       | 96,8                       |
|                     | 210                       | 4            | 95,7                       | 98,1                       |
| Gerstenstroh        | 180                       | 1            | 85,8                       | 95,1                       |
|                     | 210                       | 1            | 87,1                       | 97,1                       |
|                     | 210                       | 2            | 89,2                       | 99,5                       |
|                     | 210                       | 4            | 92,9                       | 96,6                       |
| Heu                 | 180                       | 1            | 84,6                       | 95,2                       |
|                     | 210                       | 1            | 84,9                       | 99,7                       |
|                     | 210                       | 2            | 86,1                       | 97,6                       |
|                     | 210                       | 4            | 87,1                       | 97,9                       |
| Holzspan<br>nass    | 180                       | 1            | 81,4                       | 98,4                       |
|                     | 210                       | 1            | 84,6                       | 99,7                       |
|                     | 210                       | 2            | 87,8                       | 99,4                       |
|                     | 210                       | 4            | 89,5                       | 99,2                       |
| Holzspan<br>trocken | 180                       | 1            | 80,8                       | 96,5                       |
|                     | 210                       | 1            | 84,6                       | 100,0                      |
|                     | 210                       | 2            | 83,3                       | 100,0                      |
|                     | 210                       | 4            | 85,9                       | 99,7                       |
| Biertreber          | 180                       | 1            | 79,8                       | 88,9                       |
|                     | 210                       | 1            | 82,7                       | 92,9                       |
|                     | 210                       | 2            | 86,1                       | 84,4                       |
|                     | 210                       | 4            | 84,8                       | 85,7                       |
| Kaffeesatz          | 180                       | 1            | 88,3                       | 100,0                      |
|                     | 210                       | 1            | 89,4                       | 100,0                      |
|                     | 210                       | 2            | 90,1                       | 100,0                      |
|                     | 210                       | 4            | 89,3                       | 100,0                      |
| Kartoffel           | 180                       | 1            | 73,5                       | 83,2                       |
|                     | 210                       | 1            | 78,8                       | 89,5                       |
|                     | 210                       | 2            | 80,2                       | 85,8                       |
|                     | 210                       | 4            | 88,7                       | 84,4                       |

## 7.4 Regeneration von Brom über einen Eisenoxid-Zyklus

### Chemikalienliste

Die für den Eisenoxid-Zyklus verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 7.11 aufgelistet.

Tabelle 7.11: Chemikalien für die Regeneration von Brom über den Eisenoxid-Zyklus.

|                            | Summenformel                   | Molmasse / g mol <sup>-1</sup> | CAS-Nummer | Lieferant            | Reinheit / % | GHS-Nummern   | Literaturquelle |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------|----------------------|--------------|---------------|-----------------|
| <b>Brom</b>                | Br <sub>2</sub>                | 159,81                         | 7726-95-6  | VWR<br>International | 99,8         | 05,<br>06, 09 | [161]           |
| <b>Bromwasserstoff</b>     | HBr                            | 80,91                          | 10035-10-6 | -                    | -            | 04,<br>05, 06 | [162]           |
| <b>Eisen(II)-bromid</b>    | FeBr <sub>2</sub>              | 215,7                          | 7789-46-0  | Acros Org.           | 98           | 07            | [174]           |
| <b>Eisen (II,III)-oxid</b> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 231,5                          | 1317-61-9  | Laborladen           | 95           | -             | [175]           |
| <b>Eisen(III)-oxid</b>     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 159,7                          | 1309-37-1  | Laborladen           | 98           | -             | [176]           |
| <b>Wasser</b>              | H <sub>2</sub> O               | 18,01                          | 7732-18-5  | -                    | Bidest       | -             | [173]           |
| <b>Wasserstoff</b>         | H <sub>2</sub>                 | 2,02                           | 1333-74-0  | -                    | -            | 02, 04        | [177]           |

### Aufnahme vom Reaktor der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-basierten HBr-Spaltung

Anhand der Aufnahme in Abbildung 7.4 ist gut zu sehen, wie sich aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (schwarz) viel FeBr<sub>2</sub> (gelb) und teilweise Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot) gebildet hat.



Abbildung 7.4: Reaktor nach Versuchsende mit einem max. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verbrauch von 79,5 %, a) oben, b) Mitte und c) unten.

**Ergänzende REM-Aufnahmen der Eisenpellets**

In Abbildung 7.5 sind REM-Aufnahmen der frisch hergestellten Pellets gezeigt, wobei die Unterschiede in deren Strukturen gut sichtbar sind.

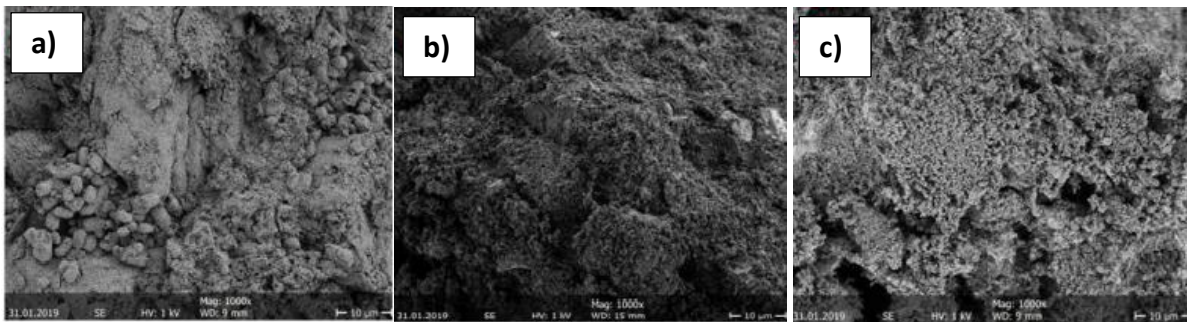


Abbildung 7.5: REM-Aufnahmen von frisch gepressten a)  $\text{FeBr}_2$  b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pellets, Maßstab: 10  $\mu\text{m}$ .

In Abbildung 7.6 sind REM-Aufnahmen von  $\text{FeBr}_2$ -Pellets nach der Reaktion zu sehen, wobei diese teilweise noch  $\text{FeBr}_2$ -haltig oder komplett zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reagiert haben.

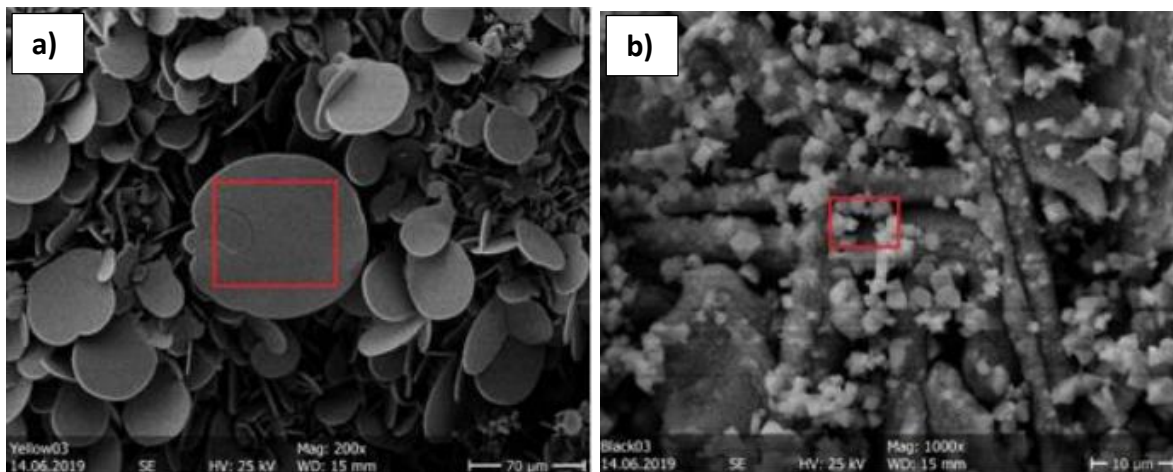


Abbildung 7.6:  $\text{FeBr}_2$  Pellets nach Reaktion zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a) mit  $\text{FeBr}_2$ -Rest, b) (fast) komplett  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Maßstab: 70  $\mu\text{m}$  bzw. 10  $\mu\text{m}$ .

**Versuchsliste der HBr-Spaltung durch Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Alle durchgeführten Versuche zur Eisenoxid-basierten HBr-Spaltung sind in Tabelle 7.12 bis Tabelle 7.14 zu finden.

Tabelle 7.12: Versuchsliste der Vorversuche zur HBr-Spaltung mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

| $T_R / ^\circ\text{C}$ | $\tau / \text{s}$ | $V_{\text{HBr}} / \text{ml min}^{-1}$ | $V_{\text{N}_2} / \text{ml min}^{-1}$ | $X_{\text{HBr}} / \%$ | $Y_{\text{Br}_2} / \%$ |
|------------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 127                    | 120               | 50                                    | 122                                   | 50,1                  | 0                      |
| 227                    | 120               | 140                                   | 87                                    | 98,2                  | 4,3                    |
| 127                    | 120               | 150                                   | 0                                     | 100,0                 | 1,9                    |
| 127                    | 60                | 150                                   | 195                                   | 100,0                 | 0                      |
| 127                    | 120               | 50                                    | 122                                   | 100,0                 | 0                      |
| 227                    | 60                | 100                                   | 175                                   | 98,5                  | 1,2                    |
| 227                    | 45                | 150                                   | 215                                   | 98,9                  | 17,1                   |
| 227                    | 120               | 50                                    | 87                                    | 96,9                  | 3,3                    |
| 327                    | 120               | 115                                   | 0                                     | 100,0                 | 15,6                   |
| 327                    | 120               | 30                                    | 84                                    | 91,1                  | 60,1                   |

Tabelle 7.13: Versuchsliste der Hauptversuche zur HBr-Spaltung mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

| $T_R / ^\circ\text{C}$ | $\tau / \text{s}$ | $V_{\text{HBr}} / \text{ml min}^{-1}$ | $V_{\text{N}_2} / \text{ml min}^{-1}$ | $X_{\text{HBr}} / \%$ | $Y_{\text{Br}_2} / \%$ |
|------------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 127                    | 120               | 50                                    | 122                                   | 100                   | 0                      |
| 227                    | 120               | 100                                   | 122                                   | 17,6                  | 7,6                    |
| 227                    | 120               | 100                                   | 122                                   | (0)                   | 0                      |
| 327                    | 120               | 30                                    | 85                                    | 84,5                  | 76,7                   |
| 327                    | 120               | 30                                    | 85                                    | 70,9                  | 11,2                   |
| 327                    | 120               | 30                                    | 85                                    | 48,7                  | 19,8                   |

Tabelle 7.14: Versuchsliste der Hauptversuche zur HBr-Spaltung mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit verkleinertem Reaktor.

| $T_R / ^\circ\text{C}$ | $\tau / \text{s}$ | $V_{\text{HBr}} / \text{ml min}^{-1}$ | $V_{\text{N}_2} / \text{ml min}^{-1}$ | $X_{\text{HBr}} / \%$ | $Y_{\text{Br}_2} / \%$ |
|------------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 327                    | 10                | 100                                   | 250                                   | 97,1                  | 0                      |
| 327                    | 10                | 100                                   | 250                                   | 97,0                  | 1,7                    |
| 327                    | 10                | 100                                   | 250                                   | 96,3                  | 2,0                    |
| 327                    | 30                | 30                                    | 90                                    | 100                   | 0                      |
| 227                    | 10                | 100                                   | 320                                   | 70,0                  | 1,1                    |
| 227                    | 10                | 100                                   | 320                                   | 41,9                  | 3,3,                   |
| 227                    | 10                | 100                                   | 320                                   | 39,0                  | 1,7                    |
| 227                    | 30                | 50                                    | 90                                    | 79,9                  | 0                      |
| 227                    | 15                | 100                                   | 180                                   | 35,6                  | 1,4                    |
| 227                    | 15                | 100                                   | 180                                   | 15,6                  | 1,3                    |
| 127                    | 15                | 100                                   | 250                                   | 19,0                  | 7,1                    |
| 127                    | 15                | 100                                   | 250                                   | 34,3                  | 2,5                    |
| 127                    | 15                | 100                                   | 250                                   | 27,9                  | 3,1                    |
| 327                    | 10                | 100                                   | 250                                   | 45,7                  | 4,6                    |
| 327                    | 10                | 100                                   | 250                                   | 0,6                   | 1,0                    |
| 327                    | 10                | 100                                   | 250                                   | 36,9                  | 0,9                    |

## 8 Anhang: Simulative Studien

---

Dieser Anhang enthält zusätzliche Informationen zu den in Kapitel 5: Flowsheeting der Bromierungszyklen durchgeführten Simulationen.

### 8.1 Simulative Bromierung von Schwefelwasserstoff

In Abbildung 8.1 und Abbildung 8.2 sind die entworfenen Fließbilder der in Kapitel 5.1 diskutierten Prozesse abgebildet.

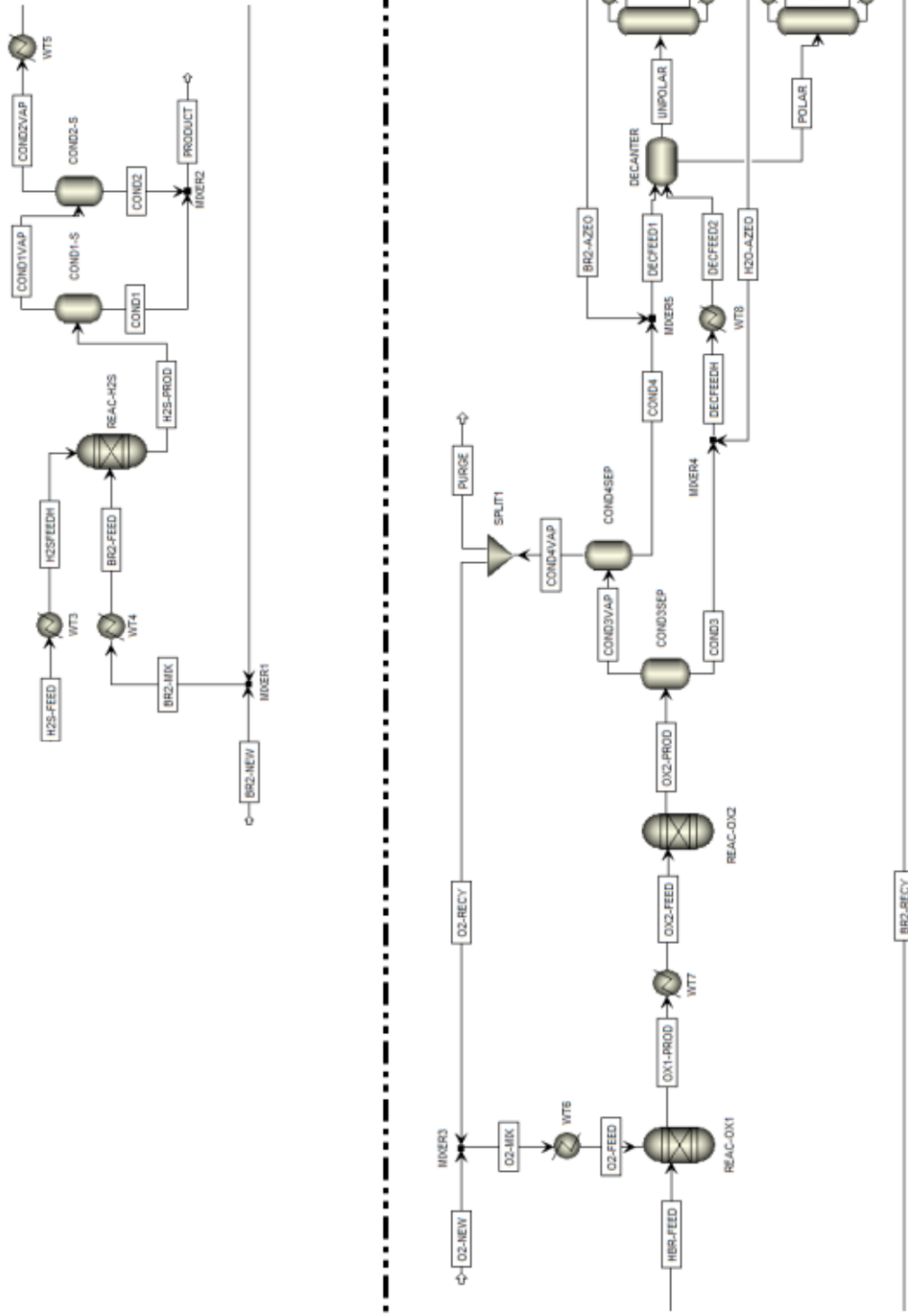


Abbildung 8.1: Simulationsließbild vom Bromierungs-Oxidations-Prozess zur H<sub>2</sub>S-Entfernung.

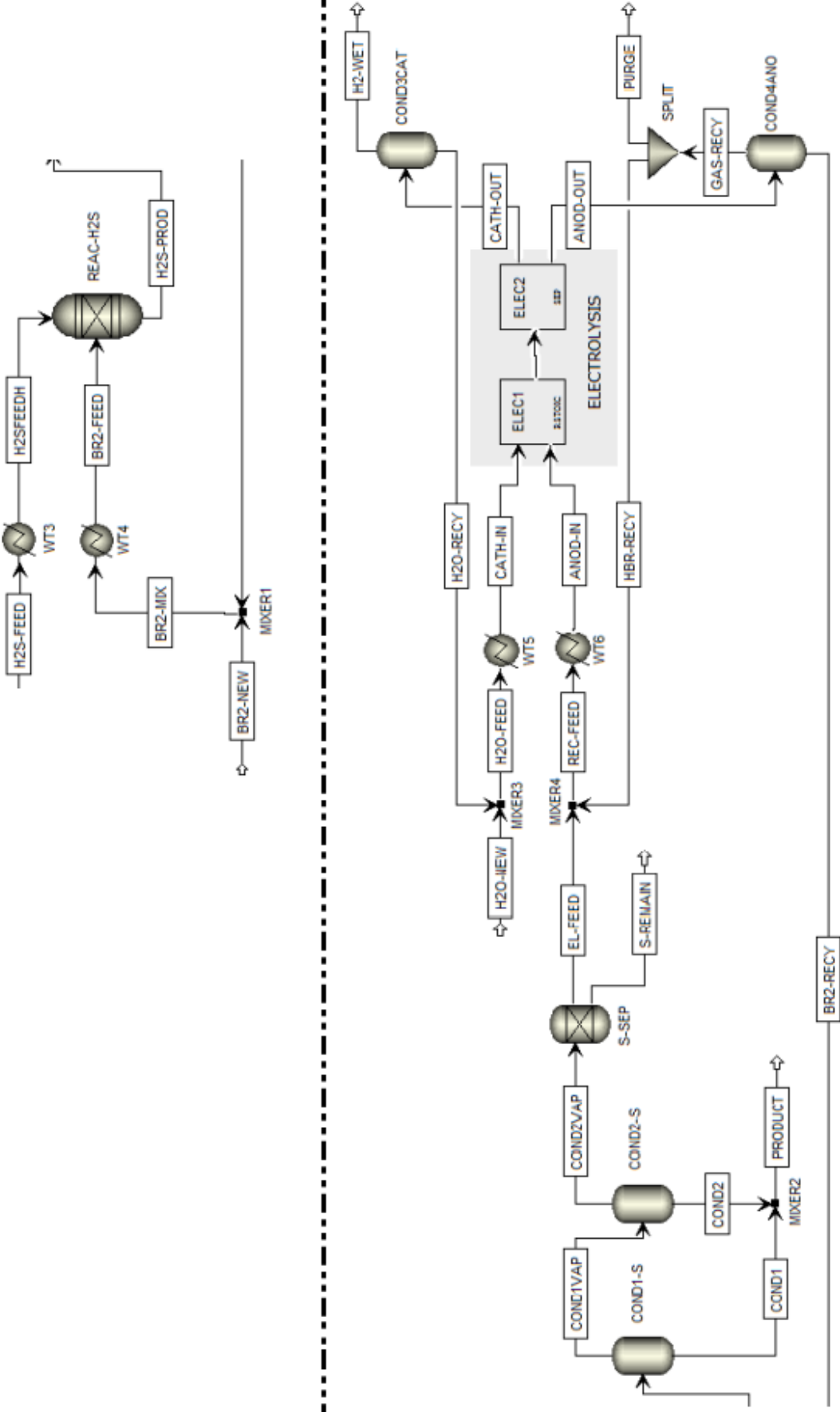


Abbildung 8.2: Simulationsließbild vom Bromierungs-Elektrolyse-Prozess zur H<sub>2</sub>S-Entfernung.



Die PFR-Reaktoren für die H<sub>2</sub>S-Bromierung und die HBr-Oxidation wurden nach Gl. 8.1 bis 8.3 und Rohrbündelreaktoren nach Gl. 8.1, Gl. 8.4 und Gl. 8.5 ausgelegt. Rohrbündelreaktoren eignen sich aufgrund der größeren Oberfläche besser zur Übertragung großer Wärmemengen und werden daher in den Simulationen fast ausschließlich verwendet. Es wurde darauf geachtet, dass flüssige Ströme mit etwa 2 m s<sup>-1</sup> und Gasströme mit  $v_{Gas} = 30 - 60 \text{ m s}^{-1}$  gefördert werden. Für Gasphasenreaktionen wird eine etwas tiefere Geschwindigkeit von 3 - 10 m s<sup>-1</sup> empfohlen [144].

$$l_{Reaktor} = \tau \cdot v_{Gas} \quad 8.1$$

$$d_{Rohr} = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{Gas}}{\pi \cdot v_{Gas}}} \quad 8.2$$

$$A_{WT} \leq \pi \cdot d_{Rohr} \cdot l_{Reaktor} \quad 8.3$$

$$n = \frac{4 \cdot V_{Gas}}{v_{Gas} \cdot \pi \cdot d_{Rohr}^2} \quad 8.4$$

$$A_{WT} \leq n \cdot \pi \cdot d_{Rohr} \cdot l_{Reaktor} \quad 8.5$$

Die Verweilzeit für die H<sub>2</sub>S-Bromierung wurde auf Basis der experimentellen Ergebnisse mit  $\tau = 11 \text{ s}$  hoch angesetzt. Als Verweilzeit für die thermische HBr-Oxidation ist  $\tau = 3,4 \text{ s}$  literaturbekannt [178], für die katalytische Oxidationsstufe sind Werte von 2,6 s bis 3,1 s angegeben [179]. Daraus ergeben sich folgende Designs für die Reaktoren, welche in Tabelle 8.1 aufgeführt sind.

Tabelle 8.1: Design und Maße der Reaktoren für die Simulationen der H<sub>2</sub>S-Prozesse.

| Reaktor                     | Prozess | $\dot{V}_{Gas} /$<br>$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ | $\tau /$<br>$\text{s}$ | Typ        | n   | $l_{Reaktor}$ | $d_{Rohr}$ |
|-----------------------------|---------|--|------------------------|------------|-----|---------------|------------|
|                             |         |  |                        |            |     | /             | /          |
|                             |         |  |                        |            |     | m             | mm         |
| H <sub>2</sub> S-Bromierung | a)      | 6832   | 11                     | Rohrbündel | 191 | 33,0          | 65         |
|                             | b)      | 6620   | 11                     | Rohrbündel | 185 | 33,0          | 65         |
|                             | c)      | 22498  | 11                     | Rohrbündel | 265 | 33,0          | 100        |
| HBr-Oxidation (thermisch)   | a)      | 13798  | 3,4                    | Rohrbündel | 163 | 10,2          | 100        |
|                             | c)      | 64276  | 3,4                    | Rohrbündel | 112 | 30,6          | 150        |
| HBr-Oxidation (katalytisch) | a)      | 7296   | 2,9                    | Rohrbündel | 55  | 9,3           | 125        |
|                             | c)      | 39006  | 2,9                    | Rohrbündel | 197 | 21,7          | 100        |

## 8.2 Simulation des Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus von Biomasse

Das Prozessfließbild zum Bromierungsverfahren von Biomasse mit Batchreaktor und Zwischentank für HBr und  $Br_2$  ist in Abbildung 8.3 dargestellt und bietet einen Überblick über den Gesamtprozess.

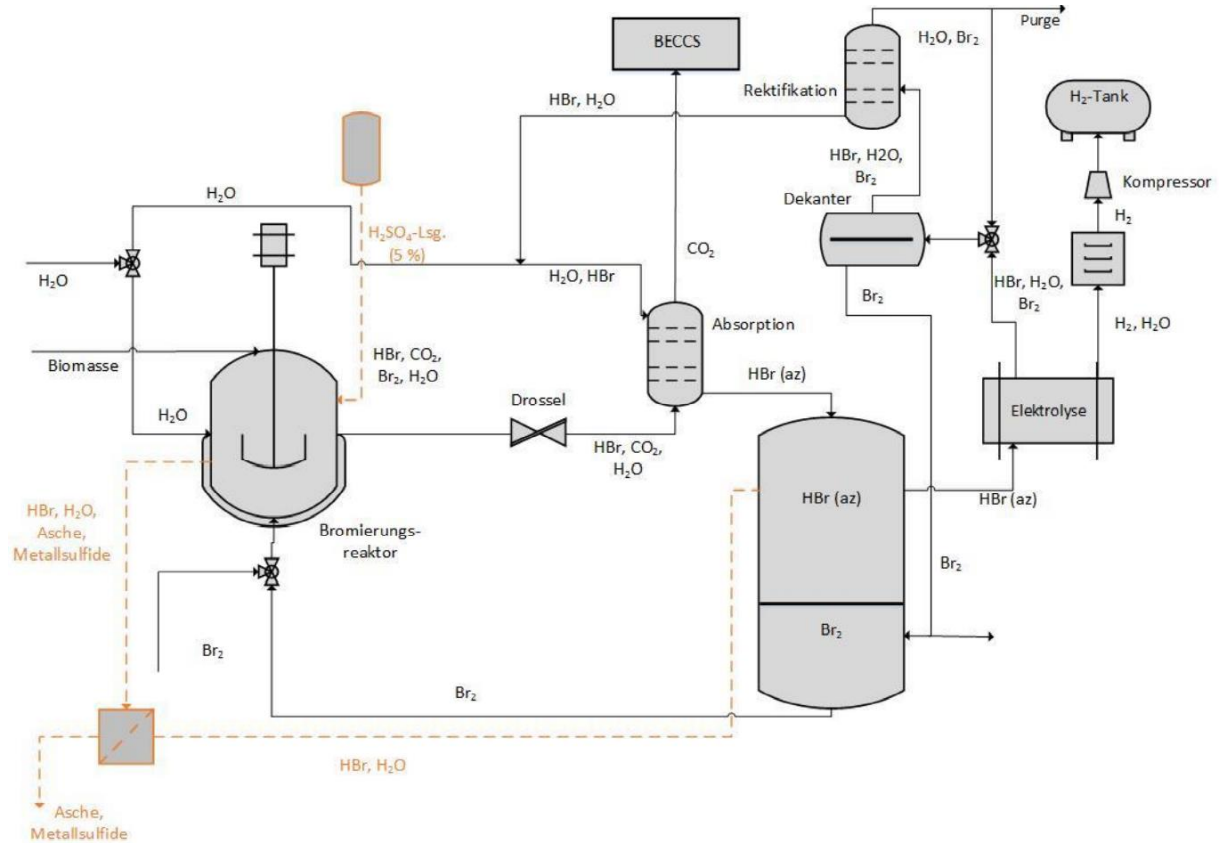


Abbildung 8.3: Prozessfließbild des semi-kontinuierlichen Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus.

Das vollständige Fließbild des Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus von Biomasse ist in Abbildung 8.4 zu finden. Die zugehörige Auflistung der Massenströme befindet sich in Abbildung 8.5 und Abbildung 8.6.



## 8 Anhang: Simulative Studien

| Von Nach        |        | K-1<br>ABSORP | ABSORP<br>K-2 | ABSORP<br>K-3 | SSPLIT    | SSPLIT<br>RBACTH | RYIELD  | DEK<br>MIX7 | FLASH       | RGIBBS<br>SSPLIT | RYIELD<br>RGIBBS |
|-----------------|--------|---------------|---------------|---------------|-----------|------------------|---------|-------------|-------------|------------------|------------------|
| Substream ALL   |        |               |               |               |           |                  |         |             |             |                  |                  |
| Massenfluss     | kg/h   | 1469,217      | 5441,959      | 844,2769      | 0,8174755 | 1469,217         | 100,144 | 1280,289    | 172,6288    | 1470,035         | 100,144          |
| Substream MIXED |        |               |               |               |           |                  |         |             |             |                  |                  |
| Phase:          |        | Mixed         | Liquid        | Vapor         | Missing   | Vapor            | Missing | Liquid      | Vapor       | Vapor            | Mixed            |
| Molkomponente   |        |               |               |               |           |                  |         |             |             |                  |                  |
| H2O             | kmol/h | 0,1763642     | 158,2384      | 37,34826      | 0         | 0,1763642        | 0       | 0,0117721   | 0,1701112   | 0,1763642        | 0,5169718        |
| O2              | kmol/h | 0             | 0             | 0             | 0         | <0,0001          | 0       | 0           | 0           | <0,0001          | 1,192764         |
| H2              | kmol/h | <0,0001       | <0,0001       | 0,000303981   | 0         | <0,0001          | 0       | 0           | 0,000303943 | <0,0001          | 2,74851          |
| CO2             | kmol/h | 3,848387      | 0,0319781     | 3,833579      | 0         | 3,848387         | 0       | 0,0294329   | 3,816413    | 3,848387         | 0                |
| BR2             | kmol/h | 0,00936898    | 0,00273689    | 0,00805037    | 0         | 0,00936898       | 0       | 8,001959    | 0,0073088   | 0,00936898       | 0                |
| HBR             | kmol/h | 16,00184      | 32,00275      | 0,0123507     | 0         | 16,00184         | 0       | <0,0001     | <0,0001     | 16,00184         | 0                |
| C               | kmol/h | 0             | 0             | 0             | 0         | 0                | 0       | 0           | 0           | 0                | 0                |
| N2              | kmol/h | 0,0155636     | <0,0001       | 0,0155646     | 0         | 0,0155636        | 0       | <0,0001     | 0,0155634   | 0,0155636        | 0,0155634        |
| H3O+            | kmol/h | 0             | 0             | 0             | 0         | 0                | 0       | 0           | 0           | 0                | 0                |
| BR-             | kmol/h | 0             | 0             | 0             | 0         | 0                | 0       | 0           | 0           | 0                | 0                |
| Mole Flow       | kmol/h | 20,05153      | 190,2759      | 41,21811      | 0         | 20,05153         | 0       | 8,043225    | 4,0097      | 20,05153         | 4,47381          |
| Mass Flow       | kg/h   | 1469,217      | 5441,959      | 844,2769      | 0         | 1469,217         | 0       | 1280,289    | 172,6288    | 1469,217         | 53,45707         |
| Temperature     | C      | 30            | 120,5136      | 106,2399      |           | 250              |         | 30          | 30          | 259,2891         | 20               |
| Substream CIPSD |        |               |               |               |           |                  |         |             |             |                  |                  |
| Molkomponente   |        |               |               |               |           |                  |         |             |             |                  |                  |
| C               | kmol/h | 0             | 0             | 0             | 0         | 0                | 0       | 0           | 0           | 0                | 3,818954         |
| Mole Flow       | kmol/h | 0             | 0             | 0             | 0         | 0                | 0       | 0           | 0           | 0                | 3,818954         |
| Mass Flow       | kg/h   | 0             | 0             | 0             | 0         | 0                | 0       | 0           | 0           | 0                | 45,86946         |
| Temperature     | K      |               |               |               |           |                  |         |             |             |                  | 293,15           |
| Substream NCPD  |        |               |               |               |           |                  |         |             |             |                  |                  |
| Molkomponente   |        |               |               |               |           |                  |         |             |             |                  |                  |
| Biomasse        | kmol/h | 0             | 0             | 0             | 0         | 0                | 100,144 | 0           | 0           | 0                | 0                |
| Asche           | kmol/h | 0             | 0             | 0             | 0,8174755 | 0                | 0       | 0           | 0           | 0,8174755        | 0,8174755        |
| Mass Flow       | kg/h   | 0             | 0             | 0             | 0,8174755 | 0                | 100,144 | 0           | 0           | 0,8174755        | 0,8174755        |
| Temperatur      | C      |               |               |               | 250       |                  | 20      |             |             | 250              | 20               |

| Von Nach        |        | KOMPR     | RBACTH<br>DROSSEL | FLASH<br>MIX1 | REKT        | REKT<br>MIX4 | MIX6<br>MIX1 | MIX1<br>ABSORP | MIX3<br>K-5 | K-5<br>MIX6 |
|-----------------|--------|-----------|-------------------|---------------|-------------|--------------|--------------|----------------|-------------|-------------|
| Substream ALL   |        |           |                   |               |             |              |              |                |             |             |
| Massenfluss     | kg/h   | 16,25439  | 1469,217          | 671,6481      | 0,2455643   | 249,4251     | 4149,597     | 4817,018       | 4145,184    | 4145,184    |
| Substream MIXED |        |           |                   |               |             |              |              |                |             |             |
| Phase:          |        | Mixed     | Vapor             | Liquid        | Vapor       | Liquid       | Mixed        | Mixed          | Liquid      | Liquid      |
| Molkomponente   |        |           |                   |               |             |              |              |                |             |             |
| H2O             | kmol/h | 0,0070262 | 0,1763642         | 37,17815      | <0,0001     | 2,728212     | 158,4653     | 195,4106       | 158,2203    | 158,2203    |
| O2              | kmol/h | 0         | 0                 | 0             | 0           | <0,0001      | 0            | 0              | 0           | 0,00E+00    |
| H2              | kmol/h | 8,00E+00  | <0,0001           | <0,0001       | 0           | <0,0001      | 0,000303705  | 0,000303723    | 0,000303705 | <0,0001     |
| CO2             | kmol/h | 0         | 3,848387          | 0,0171666     | 0,00254517  | 0,0209051    | <0,0001      | 0,0171666      | <0,0001     | <0,0001     |
| BR2             | kmol/h | 0         | 0,00936898        | 0,00074157    | 0,000831582 | 1,247469     | 0,000635454  | 0,0013763      | 0,000635454 | 0,000635454 |
| HBR             | kmol/h | 0         | 16,00184          | 0,0123507     | <0,0001     | <0,0001      | 16,00132     | 1,60E+01       | 1,60E+01    | 16,00132    |
| C               | kmol/h | 0         | 0                 | 0             | 0           | 0            | 0            | 0              | 0           | 0           |
| N2              | kmol/h | 0         | 1,56E-02          | <0,0001       | <0,0001     | <0,0001      | <0,0001      | <0,0001        | <0,0001     | <0,0001     |
| H3O+            | kmol/h | 0         | 0                 | 0             | 0           | 0            | 0            | 0              | 0           | 0           |
| BR-             | kmol/h | 0         | 0                 | 0             | 0           | 0            | 0            | 0              | 0           | 0           |
| Mole Flow       | kmol/h | 8,00741   | 20,05153          | 37,20841      | 0,00341327  | 3,996587     | 174,4676     | 211,4428       | 174,2226    | 174,2226    |
| Mass Flow       | kg/h   | 16,25439  | 1469,217          | 671,6481      | 0,2455643   | 249,4251     | 4149,597     | 4817,018       | 4145,184    | 4145,184    |
| Temperature     | C      | 15        | 250               | 30            | 5           | 5            | 111,004      | 105,192        | 108,6792    | 30          |
| Substream CIPSD |        |           |                   |               |             |              |              |                |             |             |
| Molkomponente   |        |           |                   |               |             |              |              |                |             |             |
| C               | kmol/h | 0         | 0                 | 0             | 0           | 0            | 0            | 0              | 0           | 0           |
| Mole Flow       | kmol/h | 0         | 0                 | 0             | 0           | 0            | 0            | 0              | 0           | 0           |
| Mass Flow       | kg/h   | 0         | 0                 | 0             | 0           | 0            | 0            | 0              | 0           | 0           |
| Temperature     | K      |           |                   |               |             |              |              |                |             |             |
| Substream NCPD  |        |           |                   |               |             |              |              |                |             |             |
| Molkomponente   |        |           |                   |               |             |              |              |                |             |             |
| Biomasse        | kmol/h | 0         | 0                 | 0             | 0           | 0            | 0            | 0              | 0           | 0           |
| Asche           | kmol/h | 0         | 0                 | 0             | 0           | 0            | 0            | 0              | 0           | 0           |
| Mass Flow       | kg/h   | 0         | 0                 | 0             | 0           | 0            | 0            | 0              | 0           | 0           |
| Temperatur      | C      |           |                   |               |             |              |              |                |             |             |

Abbildung 8.5: Auflistung aller Massenströme des Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus.

## 8.2 Simulation des Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus von Biomasse

| Von              | MIX2   | FLASH2      | DROSSEL   | DEK        | K-4       | PEMEL     | MIX8      | PEMEL     | FLASH2   |             |
|------------------|--------|-------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-------------|
| Nach             | MIX3   | KOMPR       | K-1       | REKT       | MIX4      | K-4       | MIX2      | FLASH2    | MIX2     |             |
| Substream: ALL   |        |             |           |            |           |           |           |           |          |             |
| Massenfluss      | kg/h   | 397,517     | 22,50273  | 1469,217   | 3997,337  | 5028,188  | 5028,188  | 6,248341  | 413,7714 | 391,2687    |
| Substream: MIXED |        |             |           |            |           |           |           |           |          |             |
| Phase:           | Mixed  | Vapor       | Vapor     | Liquid     | Liquid    | Mixed     | Mixed     | Mixed     | Liquid   |             |
| Molkomponente    |        |             |           |            |           |           |           |           |          |             |
| H2O              | kmol/h | 22,06551    | 0,3538587 | 0,1763642  | 138,8831  | 136,1659  | 136,1659  | 0,3468325 | 22,07254 | 21,71868    |
| O2               | kmol/h | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| H2               | kmol/h | 0,000303705 | 8,000411  | <0,0001    | 0         | <0,0001   | <0,0001   | <0,0001   | 8,000688 | 0,000276158 |
| CO2              | kmol/h | 0           | 0         | 3,848387   | 0,0234503 | 0,0319781 | 0,0319781 | 0         | 0        | 0           |
| BR2              | kmol/h | 0           | 0         | 0,00936898 | 1,248936  | 8,003424  | 8,003424  | 0         | 0        | 0           |
| HBR              | kmol/h | 0           | 0         | 16,00184   | 16,00132  | 16,00138  | 16,00138  | 0         | 0        | 0           |
| C                | kmol/h | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| N2               | kmol/h | 0           | 0         | <0,0001    | <0,0001   | <0,0001   | <0,0001   | 0         | 0        | 0           |
| H3O+             | kmol/h | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| BR-              | kmol/h | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| Mole Flow        | kmol/h | 22,06582    | 8,35427   | 20,05153   | 156,1568  | 160,2027  | 160,2027  | 0,3468601 | 30,07323 | 21,71896    |
| Mass Flow        | kg/h   | 397,517     | 22,50273  | 1469,217   | 3997,337  | 5028,188  | 5028,188  | 6,248341  | 413,7714 | 391,2687    |
| Temperature      | C      | 29,76511    | 30        | 134,4498   | 30        | 5         | 103,8541  | 15,02778  | 91,37347 | 30          |
| Substream: CIPSD |        |             |           |            |           |           |           |           |          |             |
| Molkomponente    |        |             |           |            |           |           |           |           |          |             |
| C                | kmol/h | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| Mole Flow        | kmol/h | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| Mass Flow        | kg/h   | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| Temperature      | K      |             |           |            |           |           |           |           |          |             |
| Substream: NCPSD |        |             |           |            |           |           |           |           |          |             |
| Molkomponente    |        |             |           |            |           |           |           |           |          |             |
| Biomasse         | kmol/h | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| Asche            | kmol/h | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| Mass Flow        | kg/h   | 0           | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0           |
| Temperatur       | C      |             |           |            |           |           |           |           |          |             |

| Von              | K-2    | K-3        | KOMPR       | KOMPR     | MIX7      | MIX6     | MIX7     | REKT      | MIX4        |           |
|------------------|--------|------------|-------------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-------------|-----------|
| Nach             | PEMEL  | FLASH      | MIX8        | MIX8      | MIX7      | MIX6     | RGIBBS   | MIX3      | DEK         |           |
| Substream: ALL   |        |            |             |           |           |          |          |           |             |           |
| Massenfluss      | kg/h   | 5441,959   | 844,2769    | 5,829336  | 0,4190045 | 89,60128 | 4,413744 | 1369,891  | 3747,666    | 5277,627  |
| Substream: MIXED |        |            |             |           |           |          |          |           |             |           |
| Phase:           | Liquid | Mixed      | Liquid      | Liquid    | Liquid    | Liquid   | Liquid   | Liquid    | Liquid      |           |
| Molkomponente    |        |            |             |           |           |          |          |           |             |           |
| H2O              | kmol/h | 158,2384   | 37,34826    | 0,323575  | 0,0232575 | 4,9      | 0,245    | 4,911772  | 136,1548    | 138,8948  |
| O2               | kmol/h | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| H2               | kmol/h | <0,0001    | 0,000303981 | <0,0001   | <0,0001   | 0        | 0        | 0         | 0           | <0,0001   |
| CO2              | kmol/h | 0,0319781  | 3,833579    | 0         | 0         | 0        | 0        | 0,0294329 | <0,0001     | 0,0528832 |
| BR2              | kmol/h | 0,00273689 | 0,00805037  | 0         | 0         | 0,0083   | 0        | 8,010259  | 0,000635454 | 9,250902  |
| HBR              | kmol/h | 32,00275   | 0,0123507   | 0         | 0         | 0        | 0        | <0,0001   | 16,00132    | 16,00138  |
| C                | kmol/h | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| N2               | kmol/h | <0,0001    | 0,0155646   | 0         | 0         | 0        | 0        | <0,0001   | <0,0001     | <0,0001   |
| H3O+             | kmol/h | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| BR-              | kmol/h | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| Mole Flow        | kmol/h | 190,2759   | 41,21811    | 0,3235957 | 0,0232644 | 4,9083   | 0,245    | 12,95153  | 152,1568    | 164,2     |
| Mass Flow        | kg/h   | 5441,959   | 844,2769    | 5,829336  | 0,4190045 | 89,60128 | 4,413744 | 1369,891  | 3747,666    | 5277,627  |
| Temperature      | C      | 80         | 30          | 15        | 15        | 20       | 20       | 12,66078  | 112,9778    | 4,959899  |
| Substream: CIPSD |        |            |             |           |           |          |          |           |             |           |
| Molkomponente    |        |            |             |           |           |          |          |           |             |           |
| C                | kmol/h | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| Mole Flow        | kmol/h | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| Mass Flow        | kg/h   | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| Temperature      | K      |            |             |           |           |          |          |           |             |           |
| Substream: NCPSD |        |            |             |           |           |          |          |           |             |           |
| Molkomponente    |        |            |             |           |           |          |          |           |             |           |
| Biomasse         | kmol/h | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| Asche            | kmol/h | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| Mass Flow        | kg/h   | 0          | 0           | 0         | 0         | 0        | 0        | 0         | 0           | 0         |
| Temperatur       | C      |            |             |           |           |          |          |           |             |           |

Abbildung 8.6: Auflistung aller Massenströme des Bromierungs-Elektrolyse-Zyklus (Fortsetzung).



## 9 Literaturquellen

---

- [1] United Nations, World Population Prospects, <https://population.un.org/wpp/> (abgerufen am 11.12.2022).
- [2] The World Bank, GDP, <https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.MKTP.CD> (abgerufen am 11.12.2022).
- [3] *Statistical Review of World Energy 2020*, BP, London **2020**.
- [4] BP energy charting tool, <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/energy-charting-tool.html> (abgerufen am 11.01.2023).
- [5] *Annual Energy Outlook 2021*, U.S. Energy Information Administration, Washington DC **2021**.
- [6] K. Juhrich, *CO<sub>2</sub> Emission Factors for Fossil Fuels*, Umweltbundesamt **2016**.
- [7] K. O. Yoro, M. O. Daramola, Chapter 1 - CO<sub>2</sub> emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect, *Meth. Tech. Appl.* **2020**, 3-28.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3>
- [8] S. C. Peter, Reduction of CO<sub>2</sub> to Chemicals and Fuels: A Solution to Global Warming and Energy Crisis, *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 7, 1557-1561.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00878>
- [9] T. L. Frölicher, M. Winton, J. L. Sarmiento, Continued global warming after CO<sub>2</sub> emissions stoppage, *Nature Clim. Change* **2014**, 4, 40-44.  
DOI: <https://doi.org/10.1038/nclimate2060>
- [10] NOAA Global Monitoring Laboratory, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/> (abgerufen am 26.11.2022).
- [11] V. Masson-Delmotte et al., *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA **2018**.
- [12] UNEP, <https://www.unep.org/> (abgerufen am 11.12.2022).
- [13] IPCC, <https://www.ipcc.ch/> (abgerufen am 11.12.2022).

- [14] UNFCCC, <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/conveng.pdf> (abgerufen am 29.12.2022)
- [15] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), *Kyoto Protocol*, Kyoto, Japan **1997**.
- [16] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), *Conference of the Parties Fifteenth session*, Copenhagen, Denmark **2009**.
- [17] United Nations, *Paris Agreement*, Paris, France **2015**.
- [18] R. S. Haszeldine, Carbon Capture and Storage: How Green can Black be?, *Science* **2009**, 325, 5948, 1647-1652. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1172246>
- [19] J. C. M. Pires, F. G. Martins, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. Simões, Recent developments on carbon capture and storage: An overview, *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, 89, 9, 1446-1460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.01.028>.
- [20] M. E. Boot-Handford, P. S. Fennell et al. Carbon Capture and storage update, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 130-189. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EE42350F>
- [21] M. Z. Jacobson, Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 148–173.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/b809990c>
- [22] T. Pröll, F. Zerobin, Biomass-based negative emission technology options with combined heat and power generation, *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change* **2019**, 24, 7, 1-18. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11027-019-9841-4>
- [23] C. B. Field, J. E. Campbell, D. B. Lobell, Biomass energy: the scale of the potential resource, *Trends Ecol. Evol.* **2008**, 23, 2, 65-72.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tree.2007.12.001>
- [24] Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien, [https://www.gesetze-im-internet.de/eeg\\_2014/index.html](https://www.gesetze-im-internet.de/eeg_2014/index.html) (abgerufen am 29.12.2022).
- [25] V. Quaschnig: *Regenerative Energiesysteme. Technologie-Berechnung-Simulation*. 8. Aufl., Carl Hanser, München **2013**.
- [26] S. Rehman, L. Al-Hadhrami, M. D. Alam, Pumped hydro energy storage system: A technological review, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2015**, 44, 586–598.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.040>
- [27] J. Figgner et al., The development of stationary battery storage systems in Germany – A market review, *J. Energy Storage* **2020**, 29, 101153.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101153>
- [28] A. Colthorpe, <https://www.energy-storage.news/at-300mw-1200mwh-the-worlds-largest-battery-storage-system-so-far-is-up-and-running/> (abgerufen am 30.12.2022).



- [29] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs, Hydrogen: the future energy carrier, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, 368, 3329–3342. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0113>
- [30] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, J. Maddy, The survey of key technologies in hydrogen energy storage, *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, 41, 14535–14552. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>
- [31] G. Grahlleitner, Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, 38, 5, 2039–2061. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.010>
- [32] A. Iulianelli, S. Liguori, J. Wilcox, A. Basile, Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review, *Cat. Rev.* **2016**, 58, 1, 1–35. DOI: <https://doi.org/10.1080/01614940.2015.1099882>
- [33] O. Machhammer, A. Bode, W. Hormuth, Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale, *Chem. Eng. Technol.* **2016**, 39, 6, 1185–1193. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201600023>
- [34] R. T. Sanderson, Electronegativity and Bond Energy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 31, 2259–2261. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00346a026>
- [35] F. Neufingerl, A. Palka, *Chemie 1 - Allgemeine und anorganische Chemie*, Jugend & Volk, Wien **2006**.
- [36] D. J. Eames, J. Newman, Electrochemical Conversion of Anhydrous HCl to Cl<sub>2</sub> Using a Solid-Polymer-Electrolyte Electrolysis Cell *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 3619. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2048388>
- [37] M. L. Parker, *Method for removing hydrogen sulfide from sour gas and converting it to hydrogen and sulfuric acid*, Ph. D. Thesis, Stanford University **2010**.
- [38] M. Moser, *Bridging HCl and HBr Oxidation over Heterogeneous Catalysts for Halogen Production*, Ph. D. Thesis, ETH Zürich **2016**.
- [39] H. Over, R. Schomäcker, What makes a Good Catalyst for the Deacon Process? *ACS Catal.* **2013**, 3, 5, 1034–1046. DOI: <https://doi.org/10.1021/cs300735e>
- [40] J. González Rebordinos, A. H. J. Salten, D. W. Agar, BrOx cycle: A novel process for CO<sub>2</sub>-free energy production from natural gas, *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, 42, 7, 4710–4720, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.071>
- [41] B. Gao, X. Han, H. Zhang, Study on H<sub>2</sub>S monitoring technique for high risk wellsite, *Procedia Eng.* **2012**, 45, 898–903. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.256>

- [42] A. T. Jarullah, I. M. Mujtaba, A. S. Wood, Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66, 5, 859-871. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.016>
- [43] A. Saeedi, A. Najibi, A. Mohammadi-Bardbori, Effects of long-term exposure to hydrogen sulfide on human red blood cells, *Int. J. Occup. Environ. Med.* **2015**, 6, 20-25. DOI: 10.15171/ijoem.2015.482
- [44] R. J. Reiffenstein, W. C. Hulbert, S. H. Roth, Toxicology of hydrogen sulfide, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1992**, 32, 109–134. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.pa.32.040192.000545>
- [45] B. Schreiner, Der Claus-Prozess. Reich an Jahren und bedeutender denn je, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, 42, 378–392. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ciuz.200800461>
- [46] M. Kitto, Sulphur Outlook. Beware of a bigger surplus, *Sulphur* **2007**, 309, 14.
- [47] R. A. Burns, R. B. Lippert, R. K. Kerr, Choose Catalyst Objectively, *Hydrocarb. Process.* **1974**, 53, 11, 181-186.
- [48] W. Nehb, K. Vydra, *Sulfur*, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim **2006**. DOI: [https://doi.org/10.1002/14356007.a25\\_507.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a25_507.pub2)
- [49] A. Pieplu, O. Saur, J. C. Lavalley, Claus catalysis and H<sub>2</sub>S selective oxidation, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, 40, 409. DOI: <https://doi.org/10.1080/01614949808007113>
- [50] G. H. Kelsall, I. Thompson, Redox chemistry of H<sub>2</sub>S oxidation by the British gas Stretford process part V: Aspects of the process chemistry, *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 427–434. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00707618>
- [51] C. A. Hammond, The Dow Stretford Chemical Recovery Process, *Environ. Prog.* **1986**, 5, 1, 1-4. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.670050106>
- [52] H. J. Zander, Patent DE102005022555A1, **2005**.
- [53] F. Faraji, The direct conversion of hydrogen sulfide to hydrogen and sulfur, *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, 23, 6, 451–456. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00099-2)
- [54] A. V. Sims, Direct chlorination process for geothermal power plant off-gas-hydrogen sulfide abatement **1983**, Department of Energy. DOI: <https://doi.org/10.2172/5540172>
- [55] GESTIS Stoffdatenbank, Brom, <https://gestis.dguv.de/data?name=001000> (abgerufen am 30.12.2022).
- [56] GESTIS Stoffdatenbank, Chlorwasserstoff, <https://gestis.dguv.de/data?name=001050> (abgerufen am 30.12.2022).

- [57] GESTIS Stoffdatenbank, Bromwasserstoff, <https://gestis.dguv.de/data?name=001060> (abgerufen am 30.12.2022).
- [58] R. Steudel, H. J. Mäusle, Flüssiger Schwefel – ein Rohstoff komplizierter Zusammensetzung, *Chem. Unserer Zeit* **1980**, 14, 73-81. DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.19800140302>
- [59] Z. Gatarz, J. Kirejczyk, J. Krajewsky, J. Klimek, *The Development of Sulphur Mining and Processing in Poland*, Sulphur 82, The British Sulphur Corporation Ltd., London **1982**.
- [60] P. Schmittinger, T. Florkiewicz, R. Bartsch, *Chlorine*, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim **2011**. DOI: [https://doi.org/10.1002/14356007.a06\\_399.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a06_399.pub3)
- [61] Gestis Stoffdatenbank Chlor, <https://gestis.dguv.de/data?name=007170> (abgerufen am 30.12.2022).
- [62] S. Boldyryev, P. S. Varbanov, Process Integration for Bromine Plant, *Chem. Eng. Trans.* **2014**, 39, 1423-1428. DOI: <https://doi.org/10.3303/CET1439238>
- [63] GESTIS Stoffdatenbank, Schwefel, <https://gestis.dguv.de/data?name=008130> (abgerufen am 02.01.2023).
- [64] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, *Chemische Technik. Prozesse und Produkte*, 5. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.
- [65] G. Emig, E. Klemm, *Chemische Reaktionstechnik*, 6. Aufl., Springer, Berlin **2017**.
- [66] L. Gmelin, *Gmelin Handbook of inorganic chemistry*, Springer, Berlin, **1990**.
- [67] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart, **1975**.
- [68] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1995**.
- [69] K. C. Mills, *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*, 1. Aufl., Butterworth, London, **1974**.
- [70] A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik. Grundlagen und Methoden*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **2005**.
- [71] M. A. Busch, *Halogen Chemistry in Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, **2015**. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.11465-9
- [72] P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemical compounds*, McGraw-Hill, London, **2001**.
- [73] A. O. Gübeli, *Handbuch der Analytischen Chemie*, 3. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **1967**.

- [74] J. F. Mills, R. Frim, S. D. Ukeles, D. Yoffe, *Bromine*, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim **2015**. DOI: [https://doi.org/10.1002/14356007.a04\\_391.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a04_391.pub2)
- [75] K. Iwanaga, K. Seki, T. Hibi, T. Abe, *The Development of Improved Hydrogen Chloride Oxidation Process*, Sumitomo Kagaku, Vol. 2004-I, Tokio **2004**.
- [76] K. Möllersten, J. Yan, M. Westermarck, Potential and cost-effectiveness of CO<sub>2</sub> reductions through energy measures in Swedish pulp and paper mills, *Energy* **2003**, 28, 7, 691-710. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(03\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00002-1)
- [77] A. Faaij, Modern biomass conversion technologies, *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change* **2006**, 11, 343–375. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11027-005-9004-7>
- [78] T. Abbasi, S. A. Abbasi, Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization, *Renew. Sustain Energy Rev.* **2010**, 14, 919-937. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.006>
- [79] B. Hillring, Rural development and bioenergy – experiences from 20 years of development in Sweden, *Biomass Bioenergy* **2002**, 23, 6, 443-451. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00084-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00084-3)
- [80] V. Kirubakaran, P. Subramanian, A review on gasification of biomass, *Renew. Sustain Energy Rev.* **2009**, 13, 1, 179–186. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.07.001>
- [81] H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder, R. Lucky, Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 5404–5433. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr200024w>
- [82] K. Kuramoto, K. Matsuoka, T. Murakami, J. Takagi, Cracking and coking behaviours of nascent volatiles derived from flash pyrolysis of woody biomass over mesoporous fluidized-bed material, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 2851. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie800760s>
- [83] A. K. Agarwal, Biofuels applications for internal combustion engines, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, 33, 233-271. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.08.003>
- [84] D. Bacovsky, M. Dallos, M. Wörgetter *Status of 2nd Generation Biofuels Demonstration Facilities*, IEA Report 39 **2010**.
- [85] N. Gaurav, S. Sivasankari, G. S. Kiran, A. Ninawe, J. Selvin, Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review, *Renew. Sustain Energy Rev.* **2017**, 73, 205-214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.070>
- [86] W. C. Turkenburg, A. Faaij, *Renewable Energy Technologies*, UNDP, New York **2000**.
- [87] A. J. Darnell, W. E. Parkins, US Patent 4105755, **1977**.
- [88] M. L. Parker, R. Z. Parker, US Patent 20090028767, **2009**.

- [89] Berghof Products + Instruments GmbH, *Informationen Hochdruckreaktor DB-300*, <https://www.berghof-instruments.com/de/produkt/db-300-500-700/> (abgerufen am 13.09.2021).
- [90] G. McKay, Dioxin, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review, *Chem. Eng. J.* **2002**, 86, 3, 343–368, DOI: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00228-5](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00228-5)
- [91] A. Schechter, L. Birnbaum, J. J. Ryan, J. D. Constable, Dioxins: An overview, *Environ. Res.* **2006**, 101, 3, 419–428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.12.003>
- [92] V. Zylka-Menhorn, *Dioxin-Vergiftung: Eine tickende Zeitbombe*, Deutsches Ärzteblatt. 101, Ausgabe 51–52 **2004**.
- [93] M. Koubaa, J. C. Cocuron, B. Thomasset, A. P. Alonso, Liquid and gas chromatography-mass spectrometry analysis of <sup>13</sup>C labeled organic acids, *Anal. Biochem.* **2013**, 436, 2, 151–159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ab.2013.01.027>
- [94] R. U. Lemieux, S. Koto, The conformational properties of glycosidic linkages, *Tetrahedron* **1974**, 30, 13, 1933-1944. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)97324-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)97324-7)
- [95] AGRAR PLUS GmbH, [www.agrarplus.at/stroh.html](http://www.agrarplus.at/stroh.html) (abgerufen am 30.12.2022).
- [96] S. Jin, H. Chen, Near-infrared analysis of the chemical composition of rice straw, *Ind. Crops. Prod.* **2007**, 26, 2, 207-211. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.03.004>
- [97] R. C. Pettersen, The chemical composition of wood, *The chemistry of solid wood* **1984**, 207 57-126.
- [98] S. R. Chandrasekaran, P. K. Hopke, L. Lin, Chemical Composition of wood chips and wood pellets, *Energy Fuels* **2012**, 26, 8, 4932-4937. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef300884k>
- [99] K. M. Jablonka, *Grundlagen der Thermodynamik für Studierende der Chemie*, Springer Spektrum, Wiesbaden **2017**.
- [100] S. Fleischmann, *Aufbereitung von Biertrebern für eine optimierte energetische und stoffliche Nutzung*, Ph. D. Thesis, Universität Kassel **2018**.
- [101] D. Pujol, C. Liu, I. Villaescusa, The chemical composition of exhausted coffee waste, *Ind. Crops. Prod.* **2013**, 50, 429-429. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.056>
- [102] N. U. Haase, J. Platte, Properties of potato starch in relation to varieties and environmental factors, *Starch* **1996**, 48, 5, 167-171. DOI: <https://doi.org/10.1002/star.19960480503>

- [103] M. Foston, A. J. Ragauskas, Biomass Characterization: Recent Progress in Understanding Biomass Recalcitrance, *Ind. Biotechnol.* **2012**, 191-208. DOI: <http://doi.org/10.1089/ind.2012.0015>
- [104] P. Topf, Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 180 °C – Erste Mitteilung: Stand der Forschung. *Holz als Roh- und Werkstoff* **1971**, 29, 269-275. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02619207>
- [105] P. Mazzafera, Chemical composition of defective coffee beans, *Food Chem.* **1999**, 64, 547-554. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00167-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00167-8)
- [106] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [107] P. Sivasubramanian et al. Electrochemical hydrogen production from thermochemical cycles using a proton exchange membrane electrolyzer, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2007, 32, 4, 2007, 463-468. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.056>
- [108] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, 2. Aufl., Springer Fachmedien, Wiesbaden **2013**.
- [109] H. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang, M. Pan, A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, *J. Power Sources* **2007**, 170, 1, 85-92. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.061>
- [110] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, H. Takenaka, Properties of Nafion Membranes under PEM water electrolysis conditions, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 17, 10527-10540. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.127>
- [111] C. N. Wauters, J. Winnick, Electrolytic membrane recovery of bromine from waste hydrogen bromide streams, *AIChE J.* **1998**, 44, 10, 2144 – 2148. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690441003>
- [112] R. Zhang, L. Wolters, J. W. Weidner, Quantifying potential losses of non-Pt MEAs for gas-phase HBr PEM electrolyzer to produce hydrogen, *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, 37, 2935-2939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.098>
- [113] G. H. Tjarks, *PEM-Electrolysis-Systems for the Integration in Power-to-Gas Applications*, Ph. D. Thesis, Technische Hochschule Aachen, **2017**.
- [114] J. W. Weidner, *Low Temperature Electrolytic Hydrogen Production. DOE Hydrogen Program, FY 2005 Progress Report*, **2005**.
- [115] W. A. Rosser, H. Wise, The kinetics of oxidation of HBr, *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 10, 1753-1755. DOI: <https://doi.org/10.1021/j150580a044>
- [116] J. González Rebordinos, F. Saki, F. Matulla, D. W. Agar, Experimental Study on Thermal and Catalytic Hydrogen Bromide Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 50, 17111–17118. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04847>
- [117] Z. Szaboa, E. Kiss, Reaction Mechanism of the Oxidation of Hydrogen Bromide, *J. Chem. Soc.* **1949**, 803-806. DOI: <https://doi.org/10.1039/JR9490000803>

- [118] M. Moser, I. Czekaj, N. López, J. Pérez-Ramírez, The virtue of defects: stable bromine production by catalytic oxidation of hydrogen bromide on titanium oxide, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8772–8777. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201404022>
- [119] D. C. Upham, E. W. McFarland, Molten salt chemical looping for reactive separation of HBr in a halogen-based natural gas conversion process, *Chem. Eng. Sci.* **2017**, 160, 245-253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.036>
- [120] X. P. Zhou, E. W. McFarland, An integrated process for partial oxidation of alkanes, *Chem. Comm.* **2003**, 18, 2294–2295. DOI: <https://doi.org/10.1039/B307235E>
- [121] M. S. Lee, *Theoretical Studies of UT-3 thermochemical Hydrogen Production Cycle and Development of Calcium Oxide Reactant for UT-3 Cycle and Carbon Dioxide Capture*, Ph. D. Thesis, University of Florida **2008**.
- [122] F. Lemort, P. Charvin, C. Lafon, M. Romnicanu, Technological and chemical assessment of various thermochemical cycles: From the UT3 cycle up to the two steps iron oxide cycle, *Int. J. Hydrog. Energy* **2006**, 31, 2063-2075. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.02.005>
- [123] E. D. Teo, N. P. Brandon, E. Vos, G. J. Kramer, A critical pathway energy efficiency analysis of the thermochemical UT-3 cycle, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, 30, 559-564, DOI: <https://doi.org/10.03.248/j.ijhydene.2004.08.003>
- [124] T. Nakayama, H. Yoshida, H. Furutani, H. Kameyama, K. Yoshida, MASCOT - a bench scale plant for producing hydrogen by the UT-3 thermochemical decomposition cycle, *Int. J. Hydrogen Energy* **1984**, 9, 3, 187–190. DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(84\)90117-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(84)90117-4)
- [125] H. Kameyama, K. Yoshida, Reactor design for the UT-3 thermochemical hydrogen production process, *Int. J. Hydrogen Energy* **1981**, 6, 6, 567–575. DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(81\)90022-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(81)90022-7)
- [126] R. Amir, T. Sato, K. Yamamoto, T. Kabe, H. Kamameyama, Design of solid reactants and reaction kinetics concerning the iron compounds in the UT-3 thermochemical cycle, *Int. J. Hydrogen Energy* **1992**, 17, 10, 783-788. DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90022-O](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90022-O)
- [127] Bronkhorst, CEM-Flüssigkeits-Dosiersystem mit geregelter Verdampfung, <https://www.bronkhorst.com/de-de/produkte/verdampfung/> (abgerufen am 01.01.2023).
- [128] R. Amir, S. Shiizaki, K. Yamamoto, T. Kabe, H. Kameyama, Design development of iron solid reactants in the UT-3 water decomposition cycle based on ceramic support materials, *Int. J. Hydrogen Energy* **1993**, 18, 4, 283-286. DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(93\)90039-D](https://doi.org/10.1016/0360-3199(93)90039-D)

- [129] A. Matthews, Magnetite formation by the reduction of hematite with iron under hydrothermal conditions, *Am. Mineral.* **1976**, 61, 927-932.
- [130] R. M. Enick, S. M. Klara, CO<sub>2</sub> solubility in water and brine under reservoir conditions, *Chem. Eng. Comm.* **1990**, 90, 1, 23-33. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986449008940574>
- [131] Y. Zhang, H. Que, C. Chen, Thermodynamic modeling for CO<sub>2</sub> absorption in aqueous MEA solution with electrolyte NRTL model, *Fluid Phase Equilib.* **2011**, 311, 15, 67-75. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.08.025>
- [132] G. A. Melhem, R. Saini, B. M. Goodwin, A modified Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, 47, 2-3, 189-237. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80176-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80176-1)
- [133] J. Kiepe, S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, Application of the PSRK model for systems containing strong electrolytes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 20, 6607-6615. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0401253>
- [134] M. L. Huber, E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. O. McLinden, The NIST REFPROP database for highly accurate properties of industrially important fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, 61, 42, 15449-15472. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01427>
- [135] Z. Qian, L. Xu, Z. Li, H. Li, K. Guo, Selective absorption of H<sub>2</sub>S from a gas mixture with CO<sub>2</sub> by aqueous N-Methyldiethanolamine in a rotating packed bed, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 13, 6196-6203. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie100678c>
- [136] GESTIS Stoffdatenbank, H<sub>2</sub>S, <https://gestis.dguv.de/data?name=001130> (abgerufen am 01.01.2023).
- [137] GESTIS Stoffdatenbank, CO<sub>2</sub>, <https://gestis.dguv.de/data?name=001120> (abgerufen am 01.01.2023).
- [138] T. Hassan, A. Shariff, Insights on Cryogenic Distillation Technology for Simultaneous CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Removal for Sour Gas Fields, *Molecules* **2022**, 27, 4, 1424. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27041424>
- [139] H. Li, Y. Wu, Z. Tang, Simulation of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> removal from IGCC syngas by cryogenic distillation, *Carbon Capt. Sci. Tech.* **2022**, 3, 100012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100012>
- [140] [https://www.alibaba.com/product-detail/turkey-cheap-caustic-soda-sodium-hydroxide\\_1600166797108.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.4eed756clYBJgS](https://www.alibaba.com/product-detail/turkey-cheap-caustic-soda-sodium-hydroxide_1600166797108.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.4eed756clYBJgS), (abgerufen am 08.01.2023).
- [141] A. F. Hollemann, N. Wiberg, E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin **2007**.



- [142] United States Geological Survey, <https://www.usgs.gov/programs/mineral-resources-program> abgerufen am 01.01.2023.
- [143] Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen, *Monitoringbericht 2021*, Bonn **2022**.
- [144] D. R. Woods, *Rules of Thumb in Engineering Practice*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [145] G. D. Ulrich, P. T. Vasudevan, *Chemical Engineering - Process Design and Economics*, 2. Aufl., Process Pub., Durham **2004**.
- [146] I. Turunen, M. Järveläinen, M. Dohnal, Fuzzy approach to factorial cost estimation of chemical plants, *Engineering Costs and Production Economics* **1984**, 7, 4, 279-292. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-188X\(84\)90045-4](https://doi.org/10.1016/0167-188X(84)90045-4)
- [147] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 6, 4134 – 4142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.105>
- [148] T. Miranda, I. Montero, F. J. Sepulveda, A Review of Pellets from different Sources, *Materials* **2015**, 8, 4, 1413 – 1427. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma8041413>
- [149] G. Wüster, G. Wozny, Z. Giazitzoglou, Thermodynamic description of the electrolytic mixed system HBr/H<sub>2</sub>O at moderate pressures by use of gas phase measurements, *Fluid Phase Equilib.* **1981**, 6, 1-2, 93-111. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(81\)80006-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(81)80006-4)
- [150] C. E. Vanderzee, J.D. Nutter, Heats of Solution of Gaseous Hydrogen Chloride and Hydrogen Bromide in Water at 25°C, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 12, 2521-2523. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100806a004>
- [151] R. S. Yeo, D. T. Chin, A Hydrogen-Bromine Cell for Energy Storage Applications, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 549. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2129710>
- [152] AspenTech, *Aspen Plus V.8.8*, Aspen Technology, Inc., Bedford, USA **2019**.
- [153] Agentur für Erneuerbare Energien e. V., <https://unendlich-viel-energie.de/erneuerbare-energie/bioenergie/holzenergie> (abgerufen am 01.01.2023).
- [154] Umweltbundesamt, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/energieversorgung/strom-waermeversorgung-in-zahlen#Strommix>, abgerufen am 30.12.2022.
- [155] J. Kemper, Biomass and carbon dioxide capture and storage: A review, *Int. J. of Greenh. Gas Con.* **2015**, 40, 401 – 430. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.012>
- [156] Kohlendioxid-Speicherungsgesetz – KSpG, <https://www.gesetze-im-internet.de/kspg/KSpG.pdf> (abgerufen am 01.01.2023).

- [157] A. A. Munera Parra, D. W. Agar, Molten metal capillary reactor for the high-temperature pyrolysis of methane, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 19, 13641-13648. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.044>
- [158] N. Sanchez-Bastardo, R. Schlögl, H. Ruland, Methane Pyrolysis for CO<sub>2</sub>-free H<sub>2</sub> Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, 92, 10, 1596-1609. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202000029>
- [159] K. Patel, B. Patel, *Biomass Gasification*, PERP Report 2013S11, Nexant Thinking, San Francisco, **2013**.
- [160] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Argon*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/295000> (abgerufen am 02.01.2023).
- [161] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Brom*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sigald/277576> (abgerufen am 02.01.2023).
- [162] Carl Roth GmbH + Co KG, *Sicherheitsdatenblatt Bromwasserstoffsäure*, <https://www.carlroth.com/com/en/rotipuran-ultra/hydrobromic-acid/p/hn67.2> (abgerufen am 02.01.2023).
- [163] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Kaliumiodid*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/204102> (abgerufen am 02.01.2023).
- [164] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Natriumhydroxid*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sigald/s8045> (abgerufen am 02.01.2023).
- [165] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Natriumthiosulfat*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sigald/217263> (abgerufen am 02.01.2023).
- [166] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Schwefel*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/414980> (abgerufen am 02.01.2023).
- [167] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Schwefelwasserstoff*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/295442> (abgerufen am 02.01.2023).
- [168] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Silikonöl*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/mm/1.07742> (abgerufen am 02.01.2023).
- [169] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Stickstoff*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/295574> (abgerufen am 02.01.2023).

- [170] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Chlor*,  
<https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/295132> (abgerufen am 02.01.2023).
- [171] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Chlorwasserstoff*,  
<https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/295426> (abgerufen am 02.01.2023).
- [172] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Silbernitrat*,  
<https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sigald/209139> (abgerufen am 02.01.2023).
- [173] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Wasser*,  
<https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sigald/270733> (abgerufen am 02.01.2023).
- [174] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Eisen(II)-bromid*,  
<https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/400831> (abgerufen am 02.01.2023).
- [175] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Eisen(II,III)-oxid*,  
<https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/637106> (abgerufen am 02.01.2023).
- [176] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Eisen(III)-oxid*,  
<https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sigald/310050> (abgerufen am 02.01.2023).
- [177] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Wasserstoff*,  
<https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/295396> (abgerufen am 02.01.2023).
- [178] J. Waycuilis, P. K. Moore, G. A. Lisewsky, US Patent 20110015458A1, **2011**.
- [179] G. Eisenhauer, R. Strang, A. Amm, EU Patent EP0179163A1, **1984**.
- [180] J. González Rebordinos, J. Kampwerth, D. W. Agar, Flowsheeting and optimisation of the BrOx cycle for CO<sub>2</sub>-free energy production from natural gas, *Energy* **2017**, 133, 327-337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.085>.
- [181] M. Koubaa, S. Mghaieth, B. Thomasset, A. Roscher, Gas chromatography-mass spectrometry analysis of <sup>13</sup>C labeling in sugars for metabolic flux analysis, *Anal. Biochem.* **2012**, 425, 183-188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ab.2012.03.020>
- [182] L. A. Fenouil, G. P. Towler, S. Lynn, Removal of H<sub>2</sub>S from Coal Gas Using Limestone: Kinetic Considerations, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 2, 265-272. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00026a014>

- [183] G. P. Towler, S. Lynn, Development of a Zero-Emissions Sulfur-Recovery Process. 1. Thermochemistry and Reaction Kinetics of Mixtures of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> at High Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 11, 2800-2811. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00023a050>
- [184] F. Keuchel, M. Heinlein, J. Hohlmann, D. W. Agar, Analysis and Simplification of Kinetic Models for Methane Chlorination and Pyrolysis, *Chem. Ing. Tech* **2022**, 94, 5, 712-719. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202100179>
- [185] F. Keuchel, P. Radziej, D. W. Agar, Experimental investigation of the high temperature chlorination of methane in a tubular reactor, *Chem. Eng. Sci.* **2022**, 117798. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117798>
- [186] F. Keuchel, T. Raveendran, D. W. Agar, Simulation of chlorine-mediated autothermal methane pyrolysis for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, 48, 8, 2949-2958. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.122>
- [187] International Energy Agency, *Global Hydrogen Review*, Report **2022**.
- [188] C. Felch et al., US Patent 8828351B2, **2014**.
- [189] R. J. Hwang, S. W. Benson, Thermochemistry of the Reaction of Hydrogen Sulfide with Iodine and the Heat of Formation of HIS – a New Sulfur Compound, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 10, 2615-2617. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00504a019>
- [190] R. J. Gillis, K. Al-Ali, W. H. Green, Thermochemical production of hydrogen from hydrogen sulfide with iodine thermochemical cycles, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, 12939-12947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.217>
- [191] G. W. Huber, J. A. Dumesic et al., Renewable Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1549-1551. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200353050>
- [192] R. R. Davda, J. A. Dumesic et al., A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, *Applied catalysis B: Environmental* **2005**, 56, 171-186. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>