

Keramische Reaktoren für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik

R. Knitter, D. Göhring, P. Risthaus, IMF

Einleitung

In der Verfahrenstechnik wurde bereits Ende der achtziger Jahre erkannt, dass das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von Mikrostrukturkomponenten zu hohen Wärmeübertragungsleistungen führt, die den Einsatz dieser Komponenten als Wärmetauscher interessant erscheinen lässt [1]. Aber auch in der chemischen Reaktionstechnik ermöglicht der hohe Wärmetransport selbst bei stark exothermen Reaktionen eine isotherme Reaktionsführung und einen kontrollierbaren Reaktionsverlauf explosionsgefährdeter Reaktionen. Aufgrund der geringen Abmessung sind die Strömungsverhältnisse in Mikrokanälen fast immer laminar, und die Mischung der Medien erfolgt über Diffusion. Die hohen Stoff- und Wärmeübergänge und die engen Verweilzeitenspektren in Mikroreaktoren ermöglichen gegenüber konventionellen Reaktoren eine sehr viel präzisere Prozesskontrolle und ließen dadurch insbesondere bei schnellen, heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen höhere Selektivitäten und Ausbeuten erwarten. In einer der ersten Arbeiten, in der dies nachgewiesen werden konnte, wurde dazu ein am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelter, metallischer Mikroreaktor eingesetzt [2].

Kleine, kompakte Anlagen ermöglichen prinzipiell die verteilte Produktion („on site“) oder auch die Herstellung bei Bedarf („on demand“) und können so die Risiken durch Transport oder Lagerung gefährlicher Chemikalien minimieren. Im Bereich der Pro-

duktion ist die Bereitschaft zum Einsatz von Mikroreaktoren noch immer sehr gering, obwohl in der Zwischenzeit nachgewiesen werden konnte, dass entweder durch Parallelisierung mehrerer Reaktoren („Numbering-up“) oder durch eine geringe Vergrößerung der Kanaldurchmesser auch mit Mikroreaktoren ein großer Durchsatz möglich ist. Die Vorbehalte liegen zum einen an der aufwendigen Steuer- und Regelungstechnik und dem komplexen Aufbau der Medienzuführungen, die zum Betrieb vieler, parallel betriebener Mikroreaktoren notwendig sind, zum anderen aber auch daran, dass potentielle Fouling-Probleme durch Verstopfung zu Ausfällen der Anlagen führen können. Im F&E-Bereich für kinetische Untersuchungen, zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen und zum Benchmarking bei Prozessforschung und -intensivierung, aber auch im Bereich der kombinatorischen Chemie und des Katalysator-Screenings hingegen hat die chemische Industrie das Potenzial dieser neuen Technik erkannt und ist zunehmend interessiert, Mikroreaktoren einzusetzen. Dies scheitert vielfach aber noch an der Verfügbarkeit günstiger, einfach handhabbarer Mikroreaktoren als Standard-Labor-Tool.

Die Entwicklung von Mikrostrukturierungstechniken hat in den letzten 25 Jahren zur Miniaturisierung einer Fülle von mechanischen, optischen, thermischen und fluidischen Komponenten und Systemen geführt. Da nahezu alle dieser Strukturierungstechniken aber nur für ausgewählte Werkstoffe geeignet sind,

führte dies in der Mikrosystemtechnik zwangsläufig zu einer Limitierung der zur Verfügung stehenden Materialpalette. Beispiele für Mikrostrukturierungstechniken sind die LIGA-Technik zur Herstellung von Mikrostrukturen aus Polymeren und ausgewählten Metallen, die Silizium-Technologie, die mikromechanische Bearbeitung von metallischen Werkstoffen und die Fotostrukturierung von Spezialgläsern. Für einige Bereiche der Mikrotechnik sind jedoch die besonderen Eigenschaften von Keramiken, wie die hohe Härte oder die hohe thermische und chemische Beständigkeit von großem Interesse. Es sind aber genau diese Eigenschaften, die die Anwendung der etablierten Strukturierungstechniken für keramische Werkstoffe unmöglich oder ökonomisch nicht sinnvoll machen, und dadurch die Entwicklung von keramischen Mikrokomponenten verzögerten. So ist es auch nicht verwunderlich, dass trotz der recht großen Zahl von Mikrostrukturkomponenten, die bisher für den Einsatz in der chemischen oder thermischen Verfahrenstechnik vorgestellt wurden [3], praktisch keine vollkeramischen Systeme zu finden sind. Keramiken werden nur für einzelne Elemente oder Teile der Mikrosysteme verwendet. Bei den wenigen bisher vorgestellten, vollkeramischen Konzepten schränken die Herstellungsmethoden die Design-Freiheit und damit eine mögliche Anwendung der Komponenten von vorn herein stark ein [4, 5]. Ein Einsatz dieser Komponenten ist bislang nicht bekannt.

Für sehr hohe Temperaturen und für Reaktionen unter Beteiligung korrosiver Medien sind die existierenden metallischen oder polymeren Systeme zumeist nicht oder nur bedingt geeignet. Hier ist der Einsatz von keramischen Komponenten die einzige Möglichkeit, der Mikroreaktionstechnik dieses Gebiet zu erschließen. Bei der Entwicklung und Fertigung keramischer Bauteile müssen allerdings die größeren Schwierigkeiten bei der Formgebung und insbesondere bei der Mikrostrukturierung, sowie eine aufwendigere Aufbau- und Verbindungstechnik in Kauf genommen werden. Daraus resultiert aber auch, dass nicht das Design einer metallischen Komponente übernommen werden kann, sondern bereits beim Bauteilentwurf ein keramikgerechtes Design erforderlich ist und eine geeignete Füge- und Verbindungstechnik berücksichtigt werden muss.

Design und Fertigung der keramischen Mikroreaktoren

Für die keramischen Mikroreaktoren wurde ein modulares, vollkeramisches Konzept gewählt, das sich dadurch auszeichnet, dass in ein Reaktorgehäuse austauschbare Funktionselemente eingelegt werden können. So konnte ein Mikroreaktorsystem realisiert werden, das einerseits zum schnellen Screening von Katalysatoren, andererseits aber auch allgemein für Gasphasenreaktionen geeignet ist [6, 7]. Aluminiumoxid wurde als Material für das Reaktorsystem wegen seiner thermischen und chemischen Beständigkeit gewählt.

Es wurden zwei Modelle von Mikroreaktoren mit unterschiedlichen Designvarianten für den Einsatz bei Temperaturen bis 1100°C entwickelt. Ein einfaches Modell A, das für das schnelle Katalysator-Screening mit einem austauschbaren, mikrostrukturierten Katalysatorträger bestückt werden kann, und ein Modell B, ausgelegt für Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen, mit modularen, austauschbaren Funktionselementen. Die für das Reaktorsystem B zunächst entwickelten Funktionselemente wurden für die oxidative Koppelung von Methan entworfen [6]. Dieses Modell verfügt über zwei Bohrungen für getrennte Gasleitungen. Innerhalb des Reaktors wird durch ein Modul, bestehend aus zwei Gasverteilern und einem Trennplättchen, die Möglichkeit einer getrennten Zuführung und Aufheizung der Eduktgase bis zur Katalysatorzone geschaffen. Der eigentliche Reaktionsraum wird durch zwei mikrostrukturierte Katalysatorträger aufgebaut. Daran schließt sich der Auslassbereich an, der ebenfalls aus zwei Modulen besteht. In der Grundvariante besitzt Reaktormodell B einen konstanten Strömungsquerschnitt über die Gesamtlänge des Reaktors.

Die Formgebung der keramischen Komponenten erfolgt über eine Rapid Prototyping Prozesskette, die sowohl die präzise Fertigung mikrostrukturierter Komponenten als auch die Herstellung relativ großer Bauteile wie dem Reaktorgehäuse ermöglicht [8]. In dieser Prozesskette werden ausgehend von einem drei-

dimensionalen CAD-Modell die Urmodelle unter Berücksichtigung der zu erwartenden Sinterschwindung in einer Rapid-Prototyping-Anlage z. B. durch Stereolithographie gefertigt. Die Urmodelle werden in Silikonformen umkopiert, die dann direkt als Abformwerkzeuge im Niederdruck-Spritzguss eingesetzt werden (Abb. 1). Diese Prozesskette ermöglicht insbesondere in der Design-Entwicklungsphase und für Vorserien eine schnelle und kostengünstige Fertigung keramischer Bauteile, da die zeit- und kostenintensive mikromechanische Herstellung der Werkzeuge entfällt. Innerhalb weniger Tage ist die Modifikation des Designs vorhandener Bauteile oder die Fertigung eines Prototyps möglich. Durch den Einsatz unterschiedlicher Rapid Prototyping Verfahren zur Fertigung der Urmodelle konnte gezeigt werden, dass die Qualität und Auflösung der Keramikbauteile in erster Linie durch die Qualität der Urmodelle bestimmt wird [9], dass aber auch sehr feine Details und hohe Aspektverhältnisse realisierbar sind [10]. Die über Niederdruck-Spritzguss abgeformten Mikroreaktoren zeigen auch als Prototyp bereits die Eigenschaften eines konventionell hergestellten Keramikbauteils. Dies ist insofern von besonderer Bedeutung, da das Design nicht an Designmodellen verifiziert werden kann, sondern die Funktionstüchtigkeit nur unter den Einsatzbedingungen der jeweiligen chemischen Reaktion überprüft werden kann, so dass die Herstellung von Funktionsmodellen unerlässlich war.

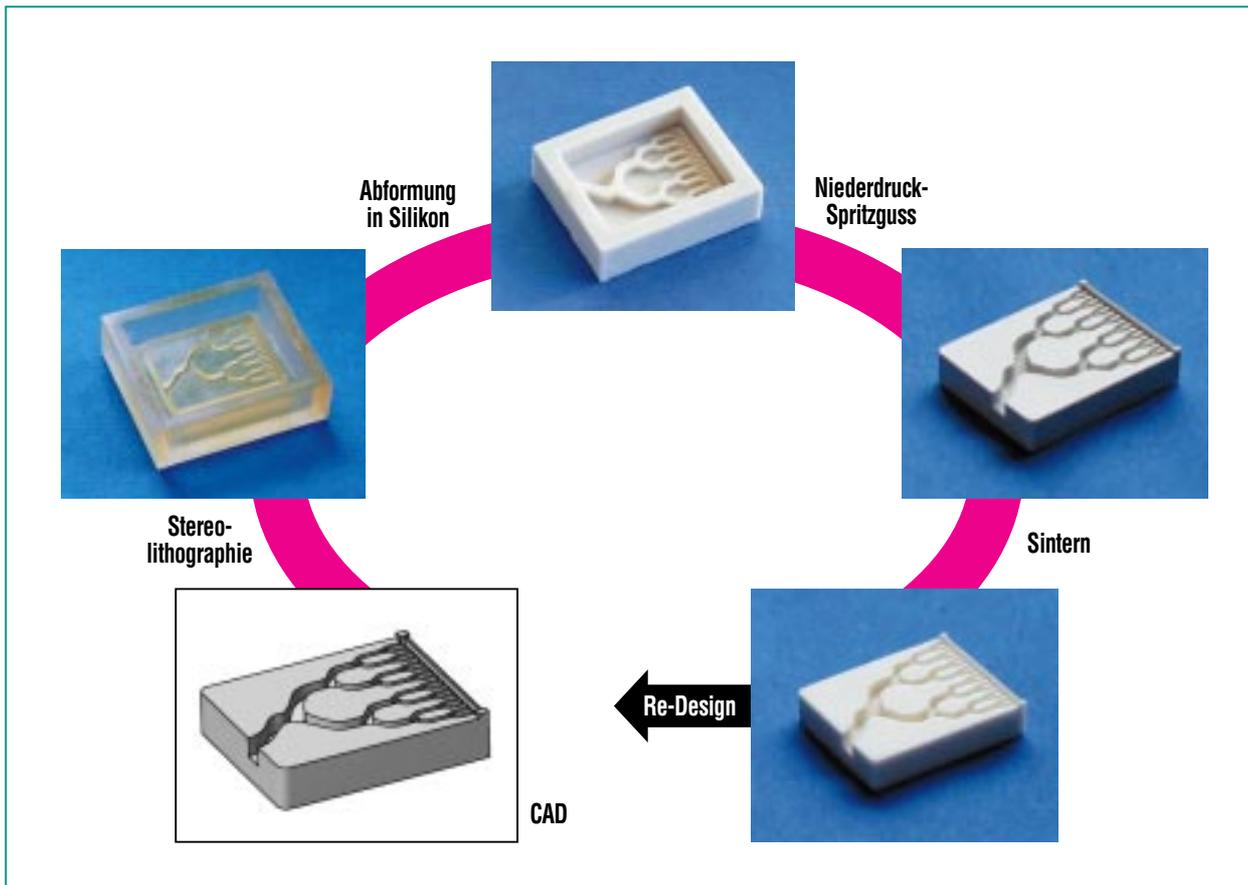


Abb. 1: Prozessstufen der Rapid-Prototyping-Prozesskette zur Herstellung keramischer Mikrobau- teile am Beispiel eines Gasverteilers.

Beim Niederdruck-Spritzguss wird das keramische Ausgangspulver in ein thermoplastisches Bindemittel gerührt und zu einem fließfähigen Schlacker homogenisiert. Als Binder kommen hierbei niedrigschmelzende Wachse und Paraffine zum Einsatz, die eine Abformung bereits bei Temperaturen von ca. 70°C und Drücken von 0,2 MPa ermöglichen [11, 12]. Da die Temperatur- und Druckbedingungen gegenüber dem Hochdruck-Spritzguss deutlich reduziert sind, wird die Verwendung z. B. von Silikonformen als Abformwerkzeug möglich. Der hier standardmäßig verwendete Al_2O_3 -Feedstock be-

sitzt einen Feststoffgehalt von 89 Gew.%, dies entspricht einer Grunddicke der spritzgegossenen Bauteile von 65 Vol.%. Die organischen Bestandteile werden durch einen stufenweisen Entbindeprozess bei Temperaturen bis 500°C freigesetzt. Nach dem Sintern bei 1700°C besitzen die Aluminiumoxid-Bauteile 95 % der theoretischen Dichte von 3,99 g/cm³ und weisen eine lineare Schwindung von ca. 12 % auf. Messungen zur Reproduzierbarkeit der Abmessungen an den Strukturierungsdetails ergaben bei dem hier verwendeten Al_2O_3 -Feedstock eine Standardabweichung von weniger als 0,3 %.

Die Abb. 2 zeigt die beiden Grundmodelle A und B des Reaktorsystems. Während im Modell A nur der mikrostrukturierte Katalysatorträger austauschbar ist, sind im Modell B bei Bedarf alle Funktionselemente austauschbar. Vom Reaktorgrundmodell B wurden verschiedene Varianten gefertigt, bei denen einzelne Module bereits fest integriert sein können. So steht auch ein hochkant aufgebautes Reaktorkörper zur Verfügung, in dem das Trennplättchen zwischen den Gasverteilern zusammen mit dem Gehäuse abgeformt wird, und die Module senkrecht eingesetzt werden (Abb.

3). Das modulare Design und die flexible Fertigung gestatten es, den Reaktor schnell an spezielle Anforderungen durch Austauschen der Funktionselemente

anzupassen. Es wurden bereits Module für einen statischen Mischer sowie verschieden strukturierte Katalysatorträger gefertigt [7].

Die hohe Abformpräzision zeigt sich in den rasterelektronenmikroskopischen Bildern von einzelnen Komponenten. Abb. 4 zeigt Detailaufnahmen eines Gasverteilers zur getrennten Zuführung eines Mediums, in dem der $2 \times 2 \text{ mm}^2$ große Einlasskanal horizontal auf sechzehn Einzelkanäle mit einem Querschnitt von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ aufgespalten wird (Abb. 4a und b) und einen Ausschnitt aus einer Komponente des statischen Mixers (Abb. 4c). Die periodische Riefelung der vertikalen Wände resultiert aus der präzisen Abformung der in der Stereolithographie schichtweise aufgebauten Polymer-Urform. Aus dem Schichtaufbau der Urform resultiert aber auch, dass alle gegenüber der z-Achse geneigten Flächen durch Stufen angenähert werden müssen (s. Abb. 4a und b). Als Katalysatorträger stehen verschiedene Einsätze zur Verfügung. Neben einfachen Kanalstrukturen mit Kanalbreiten bzw. -höhen zwischen 250 und $500 \mu\text{m}$ (Abb. 5a), wurden auch Einsätze mit noppenförmiger Oberflächenstruktur hergestellt (Abb. 5b). In Modell B können auch zwei mäandrierend verlaufende Kanalstrukturen aufeinander eingesetzt werden, um bei gleicher Durchflussgeschwindigkeit eine höhere Verweilzeit in der Reaktionszone zu realisieren (Abb. 5c).

Um auch nach dem Einsatz den Austausch der Komponenten zu gewährleisten, wird in beiden Modellen das Gehäuse nur durch Anpressen eines polierten Deckels über ein Klammersystem verschlossen. Die Medienzu- und -ableitung erfolgt über kommerzi-

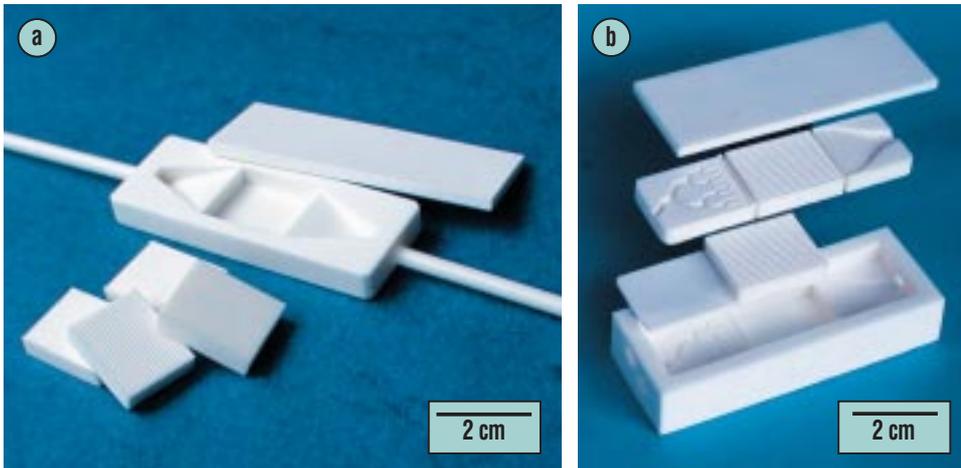


Abb. 2: (a) Reaktormodell A mit austauschbaren Katalysatorträgern und (b) Modell B mit auswechselbaren Funktionselementen. Die Reaktorgehäuse haben eine Länge von 68 mm.



Abb. 3: Modular aufgebaute keramische Mikroreaktorsysteme mit auswechselbaren Funktionselementen, die die Anpassung der Systeme an unterschiedliche Reaktionsführungen erlauben.

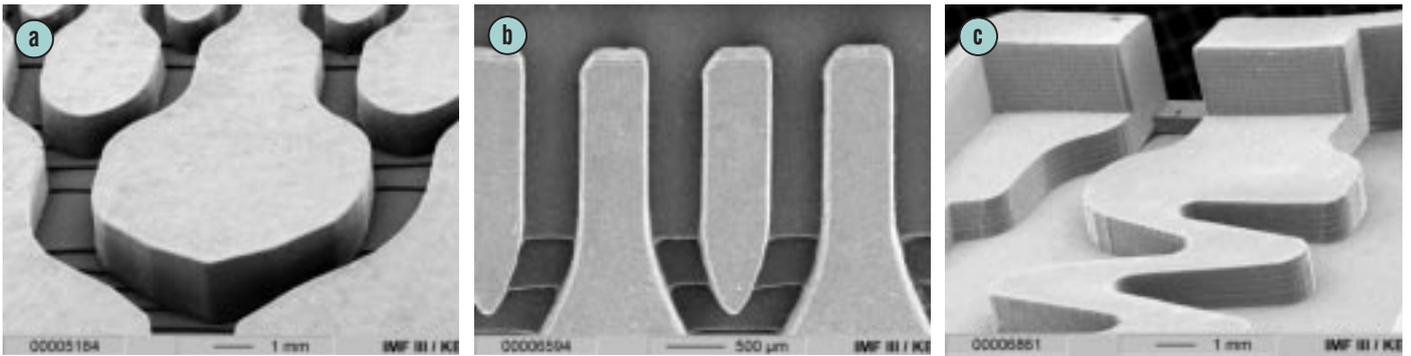


Abb. 4: Detailaufnahmen (a+b) des Gasverteilers und (c) einer Mischerkomponente. Die an den senkrechten Wänden erkennbare Oberflächenstruktur der Keramikbauteile resultiert aus der präzisen Abformung des in der Stereolithographie schichtweise aufgebauten Polymer-Urmodells.

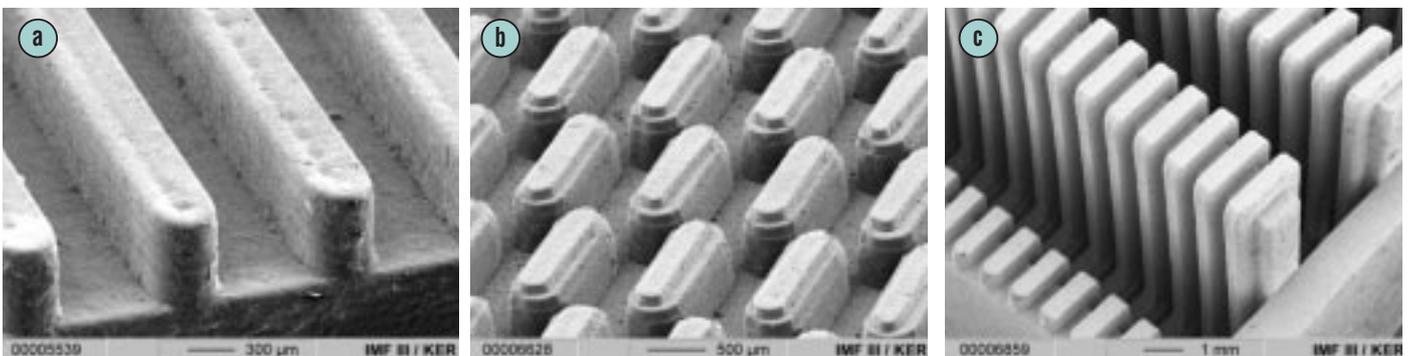


Abb. 5: Katalysatorträger mit unterschiedlich strukturierten Oberflächen: (a) Kanalstruktur mit einem Kanalquerschnitt von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$, (b) Noppenstruktur und (c) mäanderförmig verlaufende Kanalstruktur.

elle Keramikrohre, die mit einem Glaslot permanent mit dem Reaktorgehäuse verbunden werden. Für die Verbindungstechnik wurde ein kommerzielles und ein am Forschungszentrum Jülich entwickeltes Glaslot eingesetzt [13], die beide eine Einsatztemperatur der Reaktoren von 1100°C gestatten. Das auf Basis keramischer Rohstoffe entwickelte Glaslot ist im thermischen Ausdehnungskoeffizienten an Aluminiumoxid angepasst. Es zeichnet sich durch hohe Festigkeiten und E-Moduli auch bei Einsatztemperaturen von 1000°C aus, die aus der gezielten Auskristallisation von Wollastonitnadeln in der Glasmatrix resultieren. Der Anschluss des Reaktors

an die Medienversorgung bzw. die Analytik kann dann über standardisierte Swagelok-Anschlüsse erfolgen (Abb. 6). Zur Temperaturkontrolle beim Betrieb des Reak-

tors kann ein Thermoelement durch eine Bohrung von außen bis dicht an die Katalysatoren herangeführt werden, ohne in den Reaktionsraum selbst einzudringen.

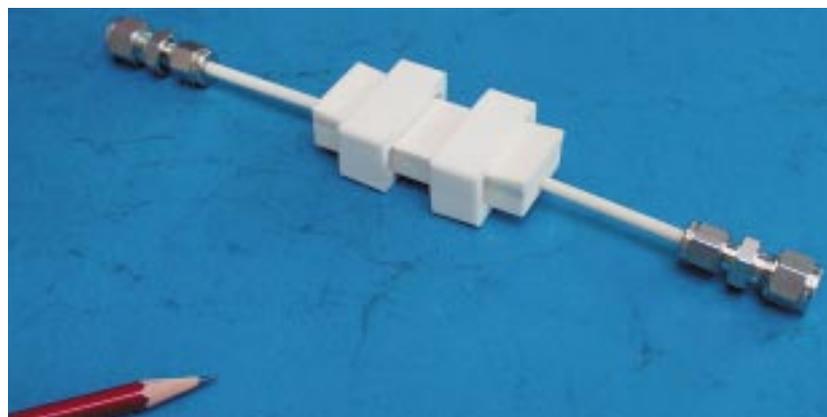


Abb. 6: Einsatzbereiter keramischer Mikroreaktor mit Klammersystem, gefügten Zuleitungen und Swagelok-Anschlüssen.

Erprobung der keramischen Mikroreaktoren

Die Erprobung der Mikroreaktoren erfolgte in einem Versuchstand des IMVT [14], am Lehrstuhl für Technische Chemie 1 der Universität Erlangen-Nürnberg [15] sowie in einer vollautomatisierten Katalysator-testanlage bei der Firma Akzo Nobel in Arnheim [16, 17]. Die Mikroreaktoren wurden über mehrere Wochen in Rohröfen bei Temperaturen bis zu 1000°C unter Normaldruck betrieben, kein Reaktor versagte während des Einsatzes unter Betriebsbedingungen, und es wurden auch nach mehreren Wochen Betriebszeit keinerlei thermisch oder chemisch bedingte Veränderungen beobachtet. Die Untersuchung der Dichtigkeit des Reaktorsystems ergab, dass die Verbindung von Reaktorgehäuse und Deckel bis zu einem Druck von 1,2 bar gasdicht ist [14]. Mit einer Golddichtung, die zwischen Reaktorgehäuse und Deckel verspannt wird, kann das System bis 1,3 bar gasdicht betrieben werden. Der gemessene Druckverlust in Modell A liegt bei 1000°C und einem Gasfluss von 100 ml Stickstoff pro Minute bei nur ca. 3 mbar. Die Reaktoren wurden für zwei Gasphasenreaktionen eingesetzt.

Oxidative Methankopplung

Bei der oxidativen Methankopplung handelt es sich um eine schnelle, heterogen katalysierte Gasphasenreaktion, die im Temperaturbereich zwischen 700 und 1000°C stark exotherm verläuft.

Die direkte Umsetzung von Methan zu Ethylen ist in den letzten 20 Jahren intensiv untersucht worden, da Ethylen einer der wichtigsten Ausgangsstoffe der Petrochemie ist und z. B. zur Herstellung von Polyethylen verwendet wird. Trotz der Untersuchung der Reaktion mit einer sehr großen Zahl verschiedener Katalysatoren und verschiedenen Reaktorkonzepten, ist es nicht gelungen, bei hohen Methanumsätzen eine hohe Selektivität an Ethylen zu erreichen und die Vielzahl der Sekundärprodukte zu unterdrücken [18, 19]. Insbesondere muss der Kontakt des Eduktgasgemisches mit heißen Metallflächen vermieden werden, da sonst die partielle bzw. die Totaloxidation des Methans begünstigt wird, und verstärkt CO und CO₂ gebildet werden.

Bei der oxidativen Methan-Kopplung wurde Lithiumaluminat (LiAlO₂) als Katalysator eingesetzt. Die Reaktion wurde mit verschiedenen Katalysatorvarianten in Abhängigkeit von Temperatur, Durchfluss und Zusammensetzung des Eduktgasgemisches untersucht. Mit zwei Thermoelementen konnte die Temperatur sowohl an der Reaktoraußenwand, als auch im Reaktor gemessen werden. Die Gaszuführung wurde durch Mass Flow Regler gesteuert. Während beim Reaktormodell A Methan, synthetische Luft und Stickstoff vor dem Reaktor gemischt wurden, erfolgte bei Modell B die Zuleitung von Methan und Stickstoff durch den einen Einlass, von synthetischer Luft durch den anderen Einlass. Das den Reaktor verlassende

Gasgemisch wurde in einer beheizten Rohrleitung einem Gaschromatographen zugeführt und online analysiert. Die bei hohen CH₄:O₂-Verhältnissen gelegentlich im Reaktor auftretenden Verkokungen konnten durch Pyrolyse unter Luft leicht beseitigt werden. Bei 1000°C und einem Gesamtgasstrom von 100 ml/min betrug die Verweilzeit in der 21 mm langen Reaktionszone ca. 25 ms.

Wie in der Literatur beschrieben, zeigte sich auch im Mikroreaktor, dass die Steigerung der Ethylen-selektivität einer Maximierung des Methanumsatzes entgegengläuft, so dass insgesamt nur geringe Ethylenausbeuten zu beobachten waren (Abb. 7). Wenn gleich im Reaktormodell B Methanumsätze von bis zu 66 % und C₂-Selektivitäten (Summe der Selektivitäten von Kohlenwasserstoffen mit zwei Kohlenstoffatomen: hier Ethan, Ethylen und Acetylen) von bis zu 44 % erreicht werden konnten, wurden als maximale Ethylenausbeuten nur 4,5 % bzw. maximale C₂-Ausbeuten von 6,1 % mit einem massiven, strukturierten Katalysator bei 950°C erzielt. Die C₂-Selektivitäten liegen damit jedoch höher als in [20], die in einem metallischen Mikroreaktor mit keramischem Katalysatoreinsatz gemessen wurden. Abb. 8 zeigt den bei 950°C gemessenen Methanumsatz für verschiedene Katalysatoreinsätze. In den Versuchen lieferten massive, mikrostrukturierte oder poröse Katalysatoreinsätze deutlich bessere Ergebnisse als die durch verschiedene Verfahren beschichteten Katalysatorträger [14]. Dies könnte auf

ein unzureichendes Angebot an katalytischer Oberfläche bei nicht flächendeckender Beschichtung zurückzuführen sein. Vergleichsmessungen mit unbeschichteten Katalysatorträgern zeigten, dass das verwendete Reaktormaterial für die oxidative Methankopplung keine katalytische Aktivität besitzt.

Partielle Oxidation von Isopren

Als weitere schnelle, heterogen katalysierte Gasphasenreaktion wurde die partielle Oxidation von Isopren zu Citraconsäureanhydrid (CSA) untersucht, die im Temperaturbereich zwischen 300 und 500°C stark exotherm verläuft. Das gewünschte Produkt gehört zur Gruppe der Feinchemikalien und wird bspw. als Ausgangsstoff für die Synthese von künstlichen Harzen aber auch für Pharmazeutika verwendet. Als Katalysator wurden hier Vanadium-Titan-Mischoxide ($V_{75}Ti_{25}O_x$) eingesetzt, die als Suspension auf die mikrostrukturierten Al_2O_3 -Träger aufgebracht wurden [21]. Die Reaktionsgase wurden dem Reaktormodell A über Mass Flow Regler dosiert zugeleitet, die Analyse der Produktgase erfolgte online in einem Gaschromatographen.

Bei früheren Untersuchungen dieser Reaktion in Mikroreaktoren aus Edelstahl mit verschiedenen metallischen Katalysatorträgerplatten wurde bei höheren Temperaturen eine nicht zu vernachlässigende Blindaktivität der Reaktormaterialien festgestellt, die die Ausbeute der Reaktion negativ beeinflusste [21].

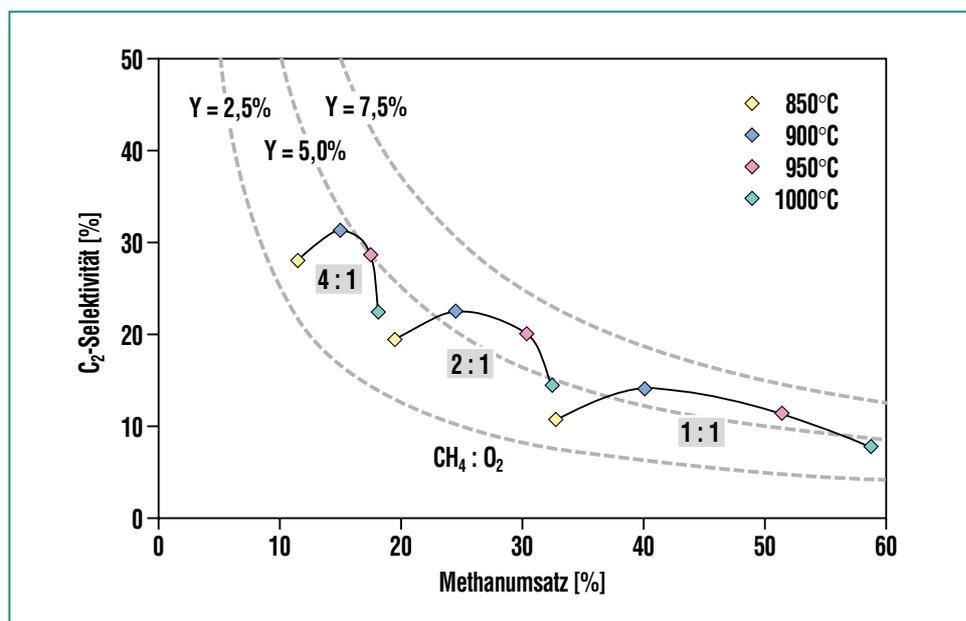


Abb. 7: C₂-Selektivität in Abhängigkeit von Methanumsatz, Temperatur und CH₄:O₂-Verhältnissen von 1, 2 und 4 bei Verwendung eines massiven mikrostrukturierten Katalysatoreinsatzes aus Lithiumaluminat und einem Gesamtgasstrom von 100 ml/min. Die grauen Linien repräsentieren C₂-Ausbeuten von 2,5, 5,0 und 7,5 Prozent.

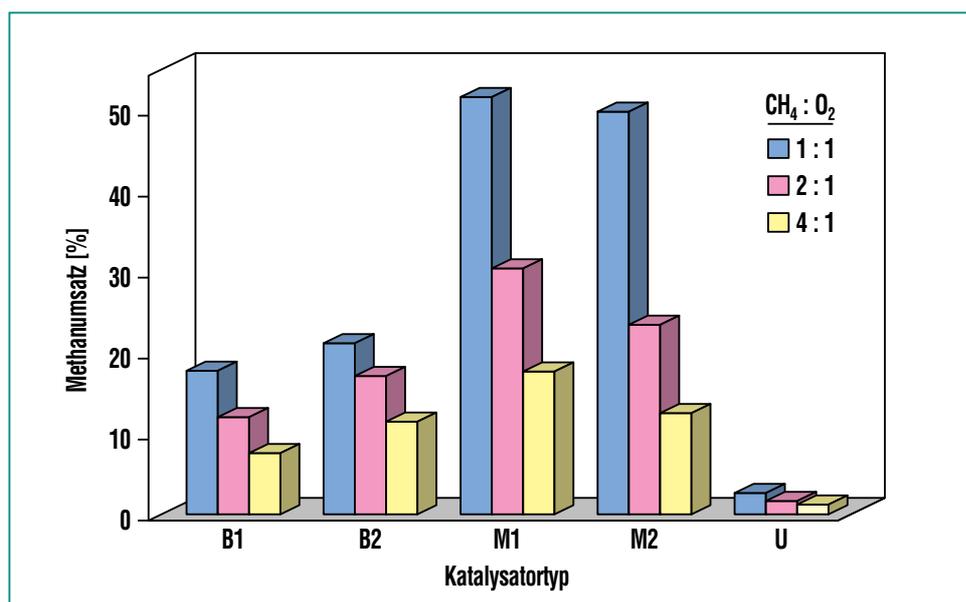


Abb. 8: Methanumsatz bei 950°C in Abhängigkeit vom CH₄:O₂-Verhältnis für verschiedene Katalysatorvarianten. (B1 und B2: durch Sol-Gel-Technik bzw. Zersetzung von Metallsalzlösungen beschichtete Katalysatorträger, M1 und M2: massiver, mikrostrukturierter bzw. hochporöser Katalysatoreinsatz aus Lithiumaluminat, U: unbeschichteter Katalysatorträger aus Aluminiumoxid [14].)

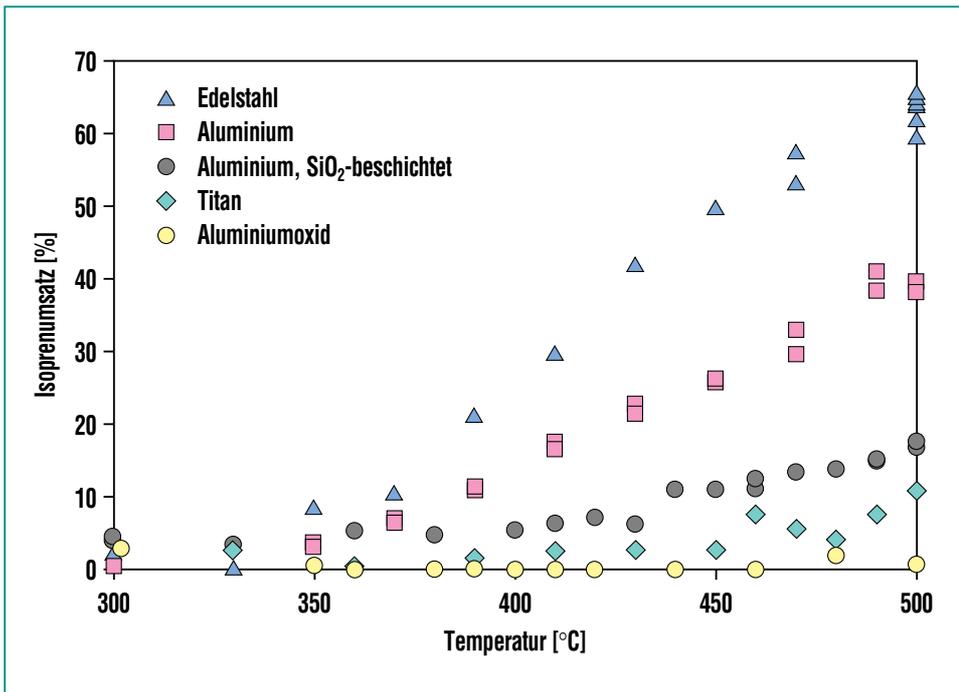


Abb. 9: Isoprenumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur bei Blindwertmessungen ohne Katalysator in metallischem Mikroreaktor mit Kanalstrukturen aus verschiedenen Materialien und im keramischen Mikroreaktor [15].

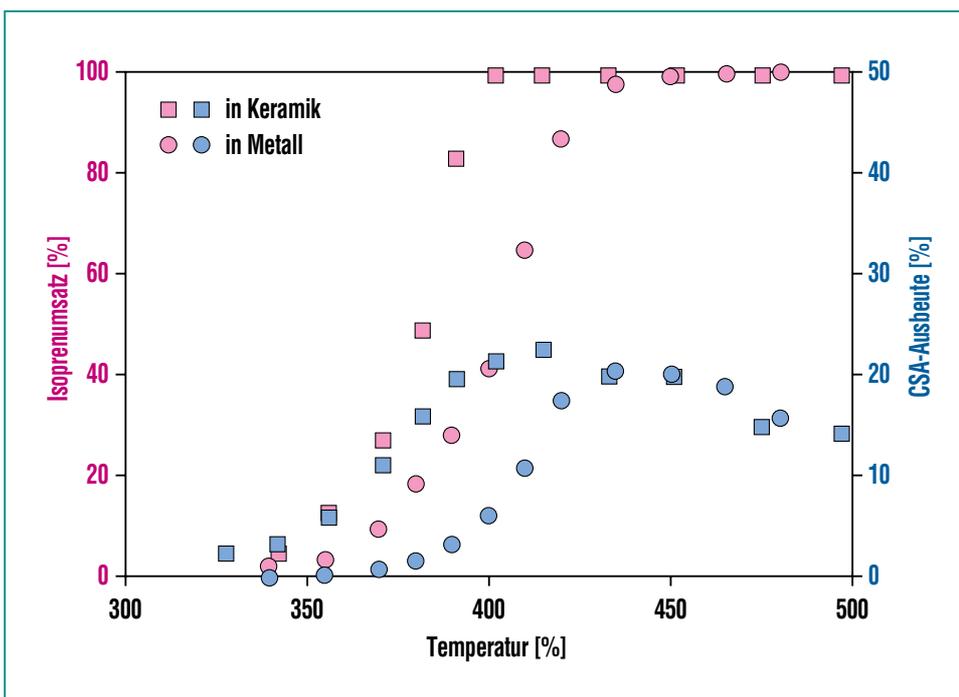


Abb. 10: Isoprenumsatz und Ausbeute an Citraconsäureanhydrid als Funktion der Temperatur im keramischen (■) und metallischen Mikroreaktor (●) [15].

Abb. 9 zeigt den Isoprenumsatz bei Blindwertmessungen, d. h. ohne Anwesenheit eines Katalysators, im Temperaturbereich zwischen 300 und 500°C für verschiedene Reaktormaterialien. Alle metallischen Materialien zeigen eine mit der Temperatur ansteigende Blindaktivität, die bei Edelstahl Isoprenumsätze von bis zu 65 % verursachen kann. Dies bedeutet, dass in diesen Fällen ein großer Prozentsatz des Eduktes für die Umsetzung zum gewünschten Produkt nicht mehr zur Verfügung steht. Bei Aluminiumoxid ist im Gegensatz dazu praktisch keine Blindaktivität zu beobachten [15]. Einen Vergleich der in Keramikreaktor A und einem metallischen Mikroreaktor (mit Katalysatorträgern aus SiO₂-beschichtetem Aluminium [21]) gemessenen Isoprenumsätze und CSA-Ausbeuten zeigt Abb. 10. Unter den gewählten Versuchsparametern wurde im keramischen Mikroreaktor eine leicht höhere Ausbeute an Citraconsäureanhydrid beobachtet. Das Maximum der Ausbeute und der Anstieg des Isoprenumsatzes im keramischen Reaktor sind gegenüber dem metallischen Reaktor scheinbar zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Für diese Beobachtung könnte die höhere Wärmeleitfähigkeit des metallischen Reaktors der entscheidende Einflussfaktor sein. In diesem kann die Reaktionswärme schneller abgeführt werden und somit eine bessere Isothermie gewährleistet werden. Der negative Einfluss der Blindaktivität scheint jedoch zu überwiegen, so dass insgesamt für den metallischen Reaktor eine geringere Selektivität resultiert.

Ausblick

Das entwickelte modulare Mikroreaktorsystem ist das erste vollkeramische System, das in der Mikroverfahrenstechnik für Reaktionen bis 1100°C oder auch unter sehr korrosiven Bedingungen wie z. B. in der Chlorchemie eingesetzt werden kann. Unter Normaldruck kann es ohne zusätzliche Dichtung gasdicht betrieben werden. Der modulare Aufbau des Systems und die flexible Fertigungsroute erlauben es, den Reaktor schnell an spezielle Reaktionsbedingungen anzupassen. Durch Austausch der Funktionselemente kann so bspw. der Gasfluss und die Verweilzeit im Reaktor verändert werden. Die Austauschbarkeit der Katalysatorträger machen das System für das Katalysator-Screening interessant, da dadurch nicht nur das Katalysatormaterial sondern auch die Geometrie der Reaktionszone schnell variiert werden kann. Während bei vielen Systemen der komplette Innenraum des Mikroreaktors z. B. durch Imprägnieren mit dem Katalysator aktiviert wird, kann bei austauschbaren Katalysatorträgern gezielt nur die Reaktionszone beschichtet werden. Dies ermöglicht aber auch den Einsatz anderer, bisher nicht zugänglicher Beschichtungstechniken oder die Verwendung von Katalysatormaterialien, die eine besondere, z. B. thermische Nachbehandlung erfordern.

Das Mikroreaktorsystem wurde bereits erfolgreich an zwei heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen erprobt. Während der mehrwöchigen Untersuchungszeiträume wurden bei Einsatztemperaturen bis 1000°C keinerlei thermisch oder chemisch bedingte Verschleißerscheinungen beobachtet. Die keramischen Reaktorsysteme zeigten in Blindversuchen keine katalytische Aktivität und beeinflussten die Reaktionen somit nicht. Dies macht die keramischen Reaktorsysteme selbst für solche Reaktionen interessant, die unter thermischen und korrosiven Gesichtspunkten in metallischen Mikroreaktoren durchgeführt werden könnten.

Mit dem modularen Mikroreaktor ist ein System entwickelt worden, das im F&E-Bereich für kinetische Untersuchungen, zur Prozessintensivierung und zum Benchmarking sowie zum Katalysator-Screening flexibel eingesetzt werden kann. Zur direkten Beheizung des Reaktors wird die induktive Kopplung elektrisch leitfähiger, keramischer Schichten untersucht [22]. Diese können durch Siebdruck auf die Rückseite der Einlegemodule aufgebracht werden und ermöglichen so z. B. eine direkte Beheizung der Reaktionszone. Die Anpassung der Reaktorkomponenten für Flüssigphasenreaktionen ist geplant, eine Weiterentwicklung des Systems zur Herstellung von Nischenprodukten „on demand“ oder „on site“ oder für den mobilen Einsatz ist denkbar.

Danksagung

Die Arbeiten wurden teilweise im Rahmen des HGF-Strategieprojektes MALVE vom BMBF gefördert. Die Autoren danken Dr. R. Broucek, Dr. P. Lebens, Akzo Nobel, Arnheim, Dr. M. Liauw, S. Walter, S. Malmberg, LTC1, Universität Erlangen-Nürnberg, sowie P. Pfeifer, IMVT, für wertvolle Beiträge zur Erprobung der Reaktoren. Durch ihre engagierte Unterstützung haben B. Dörzapf, W. Laub, C. Odemer, IMF III, Dr. E. Anurjew und E. Hansjosten, IMVT, wesentlich zum Erfolg der Entwicklungsarbeiten beigetragen.

Literatur

- [1] K. Schubert, W. Bier, G. Linder, D. Seidel, (1989) *Chemie Ingenieur Technik* 61, 172-173
- [2] G. Wießmeier, K. Schubert, D. Hönicke, (1997) *IMRET 1, February 23-25, Frankfurt*, in: Ehrfeld, W. (Ed.) *Microreaction Technology*, Springer, Berlin, 1998, 20-26
- [3] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, (2000) *Microreactors*, Wiley-VCH, Weinheim
- [4] P. M. Martin, D. W. Matson, W. D. Bennett, D. C. Stewart, C. C. Bonham, (2000) *IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, Atlanta, USA, Topical Conference Proceedings*, 410-415
- [5] C. Provin, S. Monneret, H. Le Gall, H. Rigneault, P.-F. Lenne, H. Giovannini, (2001) *IMRET 5, May 27-30, Strasbourg, France*, in: Matlosz, M.; Ehrfeld, W.; Baselt, J. P. (Eds.) *Microreaction Technology – IMRET 5: Proc. of the 5th Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, 103-112
- [6] R. Knitter, D. Göhring, M. Bram, P. Mechnich, R. Broucek, (2000) *IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, Atlanta, USA, Topical Conference Proceedings* 455-460
- [7] R. Knitter, D. Göhring, P. Risthaus, J. Haußelt, (2001) *Microsystem Technologies* 7 [3] 85-90
- [8] R. Knitter, W. Bauer, D. Göhring, J. Haußelt, (2001) *Adv. Eng. Mater.* 3 [1-2] 49-54
- [9] R. Knitter, W. Bauer, D. Göhring, (2002) zur Veröffentlichung eingereicht bei *J. Mech. Eng. Sci*
- [10] W. Bauer, R. Knitter, G. Bartelt, D. Göhring, E. Hansjosten, (2001) *HARMST 01, 4th Int. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology, June 17-19, Baden-Baden, Germany, Book of Abstracts* 145-146
- [11] J. A. Mangels, (1994) *Am. Ceram. Soc. Bull.* 73 [5] 37-41
- [12] W. Bauer, R. Knitter, V. Piotter, R. Ruprecht, (2002) *FZKA-Nachrichten, diese Ausgabe*
- [13] N. H. Menzler, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver, (2001) *Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, Abschlusspräsentation am 23. Okt. 2001, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6662*, 125-131
- [14] D. Göhring, P. Pfeifer, P. Lebens, R. Broucek, (2001) *Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, Abschlusspräsentation am 23. Okt. 2001, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6662*, 135-140
- [15] D. Göhring, R. Knitter, P. Risthaus, S. Walter, M. A. Liauw, P. Lebens, (2002) *IMRET 6, AIChE Spring Meeting, March 10-14, New Orleans, USA, Topical Conference Proceedings*
- [16] R. Broucek, P. Lebens, (2000) *Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6528*, 157-161
- [17] P. Lebens (2001) *Material- und Verfahrensentwicklung mikrotechnischer Hochleistungsbauteile, Forschungszentrum Karlsruhe, Abschlusspräsentation am 23. Okt. 2001*
- [18] Y. Amenomiya, V. I. Briss, M. Goledzinowski, J. Galuszka, A. R. Sanger, (1990) *Catal. Rev. Sci. Eng.* 32, 163-227
- [19] M. Baerns, O. Buyevskaya, (1998) *Catalysis Today* 45, 13-22
- [20] W. L. Allen, P. M. Irving, W. J. Thompson, (2000) *IMRET 4, AIChE Spring Meeting, March 5-9, Atlanta, USA, Topical Conference Proceedings*, 351-357
- [21] St. Walter, E. Joannet, M. Schiel, I. Boulet, R. Philipps, M. A. Liauw, (2001) *IMRET 5, May 27-30, Strasbourg, France*, in: Matlosz, M.; Ehrfeld, W.; Baselt, J. P. (Eds.) *Microreaction Technology – IMRET 5: Proc. of the 5th Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, 387-396
- [22] R. Knitter, R. Lurk, M. Rohde, S. Stolz, V. Winter, (2001) *IMRET 5, May 27-30, Strasbourg, France*, in: Matlosz, M.; Ehrfeld, W.; Baselt, J. P. (Eds.) *Microreaction Technology – IMRET 5: Proc. of the 5th Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, 86-93