

ZUR SYNTHESE VON ETHENOXID IN EINEM MIKROREAKTIONSSYSTEM

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Harry Kestenbaum
geboren in Trostberg/OBB

Frankfurt am Main 2004
(DF1)

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter der Leitung von Herrn Professor Dr. F. Schüth in der Zeit von April 1998 bis September 2001 angefertigt.

Vom Fachbereich der chemischen und pharmazeutischen Wissenschaften der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Schwalbe

Gutachter: Prof. Dr. Schüth
Prof. Dr. Wagner

Tag der Disputation: 22.4.2004

DANKSAGUNGEN

Diese Arbeit ist meiner Frau Esther Anne, Tochter Marlene Sophie und Sohn Moritz Samuel gewidmet, welche mich mit viel Liebe, Energie immer unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. F. Schüth möchte ich besonders für seine fachliche Unterstützung, Fairness, Toleranz und Freiheit, welche er mir hat zuteil werden lassen, danken.

Meiner Mutter möchte ich für die Hilfe und große Unterstützung während meines Studiums und meiner Arbeit ganz besonders danken.

Meinen Schwiegereltern, Walter und Heide, möchte ich ebenfalls danken, dafür dass sie mich immer so tatkräftig unterstützt haben.

Bei Familie Dr. G. Mahal, sowie bei Herrn Dr. W. Schmidt und Dr. C. Weidenthaler, möchte ich mich für die vielen Stunden, welche Sie für die Korrektur dieser Arbeit aufgebracht haben, bedanken.

Herrn Dr. A. Lange de Oliveira und Herrn Dr. P. Bussian möchte ich für die sehr freundschaftliche und hilfreiche Zusammenarbeit während vieler Laborjahre besonders danken.

Herrn H. Bongard möchte ich für die Anfertigung der REM, TEM und EDX-Aufnahmen sowie für viele unterhaltsame Stunden in den Kellern des Instituts danken.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

Schließlich möchte ich mich bei den Angestellten der institutseigenen Werkstatt, Verwaltung und Serviceabteilungen, sowie allen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe für ihre Hilfsbereitschaft bedanken: P. Agren, J. Bellosta von Colbe, K. Boll, O. Busch, N. Dufau, M. Germann, Ch. Hoffmann, M. Janicke, Th. Johann, S. Kaskel, Ch. Kiener, C. Klanner, F. Kleitz, Th. Kruppa, F. Marlow, I. Ritzkopf, J. Sauer, K. Schlichte, M. Schwickardi, M.Thieme, G. Vesper, H. Wasilewski, Ö. Weiß, A. Wolf, H.-U. Wüstefeld

„Wenn man ein Problem sich selbst überlässt, trocknet es aus oder verfault. Düngt man es hingegen mit einer Lösung, brütet man Dutzende von Problemen aus.“

Norman Frederick Simpson

Inhaltsverzeichnis

<i>Überschrift</i>	<i>Seite</i>
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 Industrielle Darstellung von Ethenoxid	5
2.1.1 Chlorhydrin-Verfahren	6
2.1.2 Direktoxidation über Silber	7
2.1.3 Limitierungen des Verfahrens	9
2.2 Mikroreaktionstechnik für die heterogenen Katalyse	15
2.2.1 Definition und Eigenschaften	18
2.2.2 Einsatzmöglichkeiten des Mikrostruktureaktors in der heterogenen Katalyse	20
3 Charakterisierungsmethoden und Anlagenbau	27
3.1 Katalysestand	27
3.1.1 Aufbau Mikrostruktureaktor	27
3.1.2 Gaszufuhr und Flusskontrolle	31
3.1.3 Temperaturregelung	32
3.1.4 Anlagendesign	32
3.2 Gaschromatographie	34
3.2.1 Flammenionisationsdetektor für Kohlenwasserstoffe	35
3.2.2 Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zur Bestimmung der Massenbilanz	36
3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	37
3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	39
3.5 Photoelektronenspektroskopie (XPS)	39
3.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) in Reflexion	40
4 Ergebnisse und Diskussion: Aktivität von Vollsilberkatalysatoren	41
4.1 Darstellung von mikrostrukturierten Silberfolien	41
4.1.1 Darstellung der Mikrostruktur mittels Laser-LIGA	41
4.1.2 Darstellung der Mikrostruktur mittels Ätzen	41
4.1.3 Mechanische Bearbeitung von Silberfolien	42

4.1.4	Vergleich der Herstellungsmethoden im Experiment	42
4.2	Formierung des Katalysators	44
4.3	Einfluss verschiedener Parameter auf Aktivität und Selektivität	48
4.3.1	Einfluss der Temperatur auf Aktivität und Selektivität	50
4.3.2	Einfluss des Partialdrucks von Ethen auf Aktivität und Selektivität	52
4.3.3	Einfluss des Partialdrucks von Sauerstoff auf Aktivität und Selektivität	53
4.3.4	Entwicklung und Überprüfung einer Formalkinetik	55
4.3.5	Einfluss von Druck und Temperatur bei konstantem Massenfluss	60
4.3.6	Einfluss von längeren Verweilzeiten auf Aktivität und Selektivität	62
4.3.7	Begründung für Desaktivierung	63
4.3.8	Raum-Zeit-Ausbeuten bei konstanter Verweilzeit	66
4.4	Einfluss der Zugabe von 1,2-Dichlorethan (DCE)	67
4.5	Änderung der Morphologie der Vollsilberkatalysatoren	70
5	Ergebnisse und Diskussion: Al₂O₃ geträgerte Katalysatoren	75
5.1	Darstellung von Aluminiumoxid Trägern auf mikrostrukturierten Folien	75
5.1.1	Beschichten durch Sol-Gel	76
5.1.2	Beschichten durch CVD	80
5.1.3	Beschichten durch Tauchbeschichtung	82
5.1.4	Einsatz von aluminiumhaltigen Stählen	85
5.2	Darstellung des Silberkatalysators auf dem Träger	86
5.3	Katalytische Ergebnisse	88
5.3.1	Einfluss der Sputterzeit auf Aktivität und Selektivität	88
5.3.2	Einfluss der Sputterzeit auf die Morphologie	89
5.3.3	Einfluss der Zugabe von 1,2-Dichlorethan (DCE)	94
6	Vergleich von Mikro- und Industriereaktor	97
7	Zusammenfassung und Ausblick	101
8	Literaturverzeichnis	a

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Mikrosystemtechnik ist eine recht junge Technologie, deren Einsatzmöglichkeiten zur Zeit noch nicht voll abzuschätzen sind. Die Möglichkeit, Bauteile in Dimensionen von Mikrometern mit großer Genauigkeit zu fertigen, erlaubt das Vordringen in Dimensionen, wie sie bisher noch nicht für möglich gehalten wurden. Beispiele hierfür sind Sensoren für Airbags oder medizinische Instrumente in der Chirurgie, wo auf kleinstem Raum gearbeitet werden muss und höchste Präzision erforderlich ist.

Auch in der chemischen Katalyse lassen die Fertigungsmethoden der Mikrosystemtechnik neue Möglichkeiten der Prozessführung zu. Da sich bisher gemachte Erfahrungen aus der Verfahrenstechnik und der Chemie nicht eins zu eins auf die Mikrosystemtechnik übertragen lassen, wird hier ein neuer Bereich für Wissenschaft und Forschung betreten. Eine Evaluierung des Systems Mikrostrukturreaktor anhand von bekannten Reaktionen ist deshalb notwendig, um die Möglichkeiten, aber auch die Schwierigkeiten aufzuzeigen, welche neue Technologien wie diese bergen.

Für die Untersuchung des Potenzials von Mikrostrukturreaktoren in der heterogenen Katalyse wurde eine Beispielreaktion herangezogen, deren Versuchsparameter weitgehend bekannt sind. Weiterhin sollte die Reaktion typische Problemstellungen der heterogenen Katalyse abdecken. Dazu gehören das Temperaturmanagement, die Handhabung von brennbaren oder gar explosiven Gasen und die Erzielung von hoher Selektivität. Die selektive Oxidation von Ethen zu Ethenoxid stellt eine solche Reaktion dar, und im Rahmen eines BMBF-Projektes wurde ein Mikrostrukturreaktor hierfür entwickelt.

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war es, zunächst den Mikrostrukturreaktor im Betrieb zu testen und seine Funktionalität zu überprüfen. Dazu kam die Kontrolle der Anforderungen an die Sicherheit im Hinblick auf das Gefahrenpotenzial der Reaktion. Hierzu war es not-

wenig, einen Katalysestand zu konzipieren und zu realisieren. Dabei sollte es nicht Ziel sein, einen Reaktor zu entwickeln, der den Industrieprozess ersetzen kann, sondern vielmehr, die Leistungsfähigkeit und die Möglichkeiten eines Mikrostrukturreaktors zu zeigen.

Der Reaktor sollte unter verschiedensten Reaktionsbedingungen getestet werden und die so erzielten katalytischen Daten mit denen bereits industriell betriebener Reaktoren verglichen werden.

Darüber hinaus lag es nah, die besonderen Eigenschaften zu nutzen, welche sich durch die Anwendung eines Mikrostrukturreaktors ergeben. So sollte die bereits bekannte Erkenntnis, dass hohe Sauerstoffkonzentrationen einen positiven Einfluss auf die Selektivität der Reaktion besitzen, nicht nur bei Ultrahochvakuumbedingungen, sondern auch unter Hochdruck untersucht werden. Die Überwindung des in der Katalyse bekannten Problem bei der Übertragung von Erkenntnissen bei Ultrahochvakuumbedingungen auf Hochdruckbedingungen (*pressure-gap*) machen es notwendig, explosive Gasgemische unter Reaktionsbedingungen sicher handhaben zu können. Durch Variation verschiedenster Parameter, wie Gaskonzentration, Druck und Temperatur, sollten die Möglichkeiten des Einsatzes von Mikrostrukturreaktoren als geeignetes Messinstrument in der Kinetik gezeigt werden.

Es hat sich bereits in der Vergangenheit gezeigt, dass die Übertragung von Erkenntnissen aus der Katalysatorforschung bezüglich Zusammensetzung und Beschaffenheit von Trägern und Katalysatoren auf Mikrostrukturreaktoren und deren sehr kleine Reaktionskanäle nicht ohne weiteres erfolgen kann. Um diesem Problem zunächst aus dem Weg zu gehen, sollte das katalytisch aktive Element des Mikrostrukturreaktors das Wandmaterial selbst sein. Die Direktoxidation von Ethen zu Ethenoxid erfolgt seit seiner Entdeckung im Jahr 1931 über Silberkatalysatoren. Aus diesem Grund erfolgte die Realisierung der Mikrostruktur in Silber. Da jedoch polykristallines Vollsilber für seine schlechte Selektivität bezüglich der Oxidation von Ethen zu Ethenoxid bekannt ist, sollten auch alternative Methoden zur Einbringung des Katalysators entwickelt werden.

Aluminiumoxid ist das Trägermaterial für Silberkatalysatoren, welches auch industriell verwendet wird. Eine solche Trägerschicht wurde bereits erfolgreich für die Knallgasreaktion in eine Mikrostruktur eingebracht. Dabei handelte es sich jedoch um amorphes oder

γ -Aluminiumoxid, welches aufgrund seiner hohen Oberfläche für die Ethenoxidation ungeeignet ist. Die besondere Herausforderung war es somit hier, Methoden zu entwickeln, welche es ermöglichten, eine Phasenumwandlung von γ -Aluminiumoxid zu α -Aluminiumoxid zu bewirken oder α -Aluminiumoxid direkt auf die Mikrostrukturen aufzubringen. Hierfür sollten entsprechende Techniken entwickelt werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Selektivität zu steigern, stellt die Zugabe von 1,2-Dichlorethan im Bereich von einigen ppm dar. Dazu wurden entsprechende Zudosierungsmöglichkeiten geschaffen, um den Einfluss der Zugabe des Oxidationsinhibitors 1,2-Dichlorethan unter Bedingungen des Mikrostrukturreaktors zu untersuchen.

Um einen Eindruck über die Leistungsfähigkeit eines solchen Mikroreaktionssystems zu erhalten, sollten die erzielten katalytischen Daten, wie etwa Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität, mit von Industrieanlagen bekannten Daten verglichen werden.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Industrielle Darstellung von Ethenoxid

Ethenoxid ist ein farbloses Gas, welches 1859 von A. Wurtz entdeckt wurde. Es wird heute vor allem durch die direkte Oxidation von Ethen an Silberkatalysatoren hergestellt. Die weltweiten Kapazitäten beliefen sich 1996 auf 12,7 Mio.t a⁻¹, wobei der größte Produzent mit 1,9 Mio.t a⁻¹ im Jahre 1996 die UCC (Union Carbide Corp.) war.¹ Beim Ethenoxid handelt es sich um eine sehr reaktionsfähige Verbindung, welche nur in sehr geringen Mengen direkt Verwendung findet, z. B. als Schädlingsbekämpfungsmittel in Getreidelagern, als Mittel zur Keimfreimachung in Krankenhäusern oder als Fermentationshemmer. Die Reaktivität des Oxiranringes macht es zu einer Schlüsselsubstanz für eine Vielzahl von weiteren Zwischen- und Endprodukten.

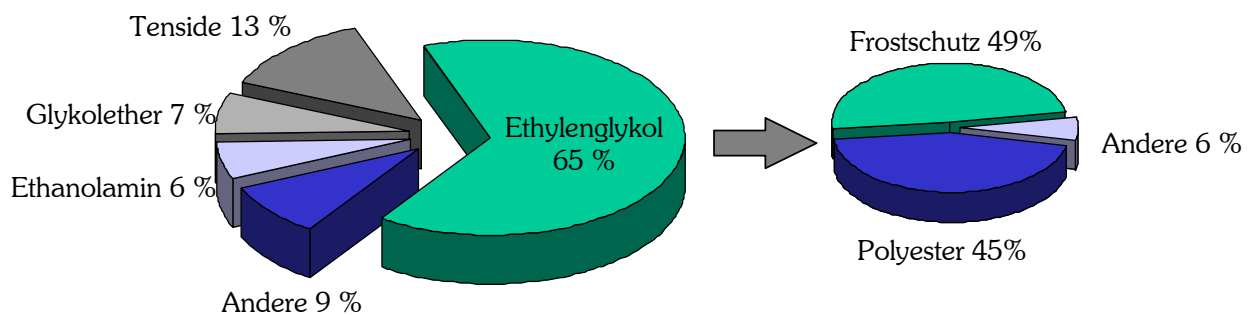


Abbildung 1: Die Ethenoxid-Verwendung und die Weiterverwendung von Ethylenglykol in Gew.-%.⁴

Die wichtigsten Zwischen- und Folgeprodukte sind in Abbildung 1 abgebildet. Die Herstellung der Folgeprodukte erfolgt durch exotherme Öffnung des Oxiranringes mit nucleophilen Partnern, wie Wasser (Ethylenglykol) oder Ammoniak (Ethanolamin). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Ringöffnung kann sowohl durch saure als auch alkalische Bedingungen erhöht werden. Da die Folgeprodukte selbst wiederum eine reaktive Hydroxylgruppe besitzen, welche mit weiterem Ethenoxid reagieren kann, muss zum Erhalt

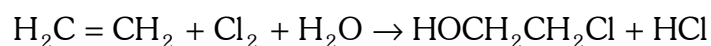
der monoethoxylierten Produkte Ethenoxid im Unterschuss eingesetzt werden. Besonders augenfällig ist, dass über die Hälfte der Ethenoxidproduktion zur Herstellung von Ethylenglykol verwendet wird. Dieses wird entweder direkt als Frostschutzmittel, z. B. in Kraftfahrzeugen, verwendet oder durch direkte Polykondensation von Ethylenglykol und Terephthalsäure zu Polyethylenterephthalat (PET) verarbeitet.

Bei der Darstellung von Ethenoxid handelt es sich um einen altbekannten Prozess. Bereits 1925 wurde Ethenoxid von der UCC industriell hergestellt. Zunächst kam das Chlorhydrinverfahren zur Anwendung, welches bis in die vierziger Jahre das Hauptverfahren war. Durch die Entwicklung der direkten katalytischen Oxidation an Silberkatalysatoren (Direktoxidationsverfahren) wurde das Chlorhydrinverfahren abgelöst. Für die Herstellung von Ethenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren kommen zwei Verfahrensvarianten zum Einsatz:

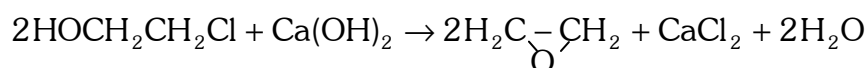
1. Oxidation mit Luft (Verfahren nach UCC und Scientific-Design Corp.)
2. Oxidation mit reinem Sauerstoff (Verfahren nach Shell)

2.1.1 Chlorhydrin-Verfahren

Das Ethylenchlorhydrinverfahren zur Oxidation von Olefinen wie Ethen oder auch Propen ist ein zweistufiger Prozess. Auf Grund ökologischer Bedenken gegen die hohe Salzbelastung durch den Prozess wird das aufwendige Ethylenchlorhydrinverfahren seit 1975 nicht mehr für die Produktion von Ethenoxid verwendet, wohl aber für die Oxidation von Propen zu Propenoxid.



Gleichung 1: 1. Stufe des Chlorhydrinverfahrens.



Gleichung 2: 2. Stufe des Chlorhydrinverfahrens.

Gleichung 1 zeigt, wie in der 1. Stufe Ethen mit Chlor zu Ethylenchlorhydrin reagiert. Dieses Zwischenprodukt wird im 2. Schritt durch Erhitzen mit Kalkmilch in Ethenoxid überführt. Obwohl die Selektivität bei hohen Umsätzen bei etwa 80 % in Bezug auf Ethen lag, gab es eine Reihe von Gründen zur Einstellung des Verfahrens. Das gesamte eingesetzte Chlor ging in Form von CaCl_2 verloren, welches unter erheblicher Belastung der Abwässer entsorgt werden musste. Anders als bei der Direktoxidation (siehe Kapitel 2.1.2) wird nicht Kohlendioxid als unerwünschtes Nebenprodukt gebildet. Neben den bis zu 80 % Ethenoxid werden die chlorierten C_2 -Einheiten, wie etwa 1,2-Dichlorethan gebildet. Diese müssen aufwendig getrennt und aufgearbeitet werden. Der hohe Einsatz von Chlor und die damit verbundenen Kosten führten zur Einführung der Direktoxidation, sobald ein geeigneter Katalysator gefunden war.²

2.1.2 Direktoxidation über Silber

T. E. Lefort gelang es 1931 erstmals, die direkte Oxidation von Ethen zu Ethenoxid mit Silber als Katalysator durchzuführen.³ Die UCC entwickelte 1937 ein technisches Verfahren, welches auf diesem Prinzip basierte. Seitdem wurden eine Reihe von Verbesserungen und Optimierungen entwickelt. Allerdings ist Silber nach wie vor die wirksamste und selektivste Katalysatorkomponente, wenn auch Silber mittlerweile auf Aluminiumoxidträger gebracht und die Katalysatoraktivität durch Promotoren wie Cäsium und Oxidationsinhibitoren gesteigert wird.

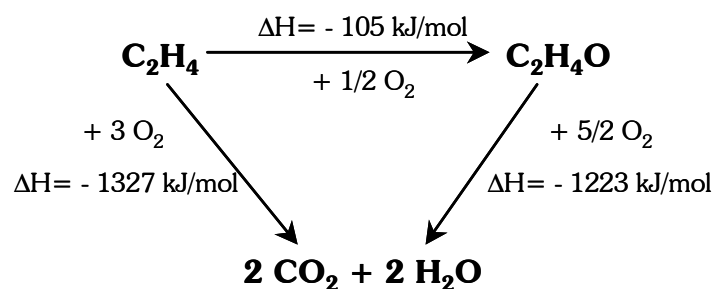


Abbildung 2: Reaktionsnetzwerk der Ethenoxidation mit den dazugehörigen Wärmeenergien.

Die Partialoxidation von Ethen zu Ethenoxid an Silberkatalysatoren ist eine exotherme Reaktion, welche von zwei noch stärker exothermen Neben- und Folgereaktionen begleitet wird. Dabei wird bei der Partialoxidation eine Energie von $\Delta\text{H} = - 105 \text{ kJ mol}^{-1}$ freigesetzt. Die bei der Totaloxidation des Ethens ($\Delta\text{H} = - 1327 \text{ kJ mol}^{-1}$) und der Folgeoxidation des

Ethenoxids ($\Delta H = -1223 \text{ kJ mol}^{-1}$) freiwerdende Energie liegt dabei um einen Faktor 12 - 13 höher.

Aus diesem Grund ist eines der wichtigsten Merkmale einer großtechnischen Anlage, dass die beträchtliche Menge an Reaktionswärme abgeführt wird. Durch weitere Maßnahmen, wie die Limitierung des Ethenumsatzes auf 10 % lässt sich die Gefahr eines Überhitzens des Reaktors weiter minimieren.² Diese Limitierung des Umsatzes macht es notwendig einen Kreislaufbetrieb mit entsprechender Gasaufbereitung zu verwenden. Bei den heute üblichen Reaktortypen handelt es sich um sogenannte Rohrbündelreaktoren, welche aus mehr als 1000 Röhren in einer Länge von 6 - 12 m in paralleler Anordnung bestehen. Als Katalysator wird auf α -Aluminiumoxid geträgertes Silber verwendet, welches in Ringen mit einem Durchmesser von 3 - 10 mm in die Röhren gepackt wird. Die Röhren selber haben einen Durchmesser von 20 - 50 mm.⁴

2.1.2.1 Sauerstoff-Verfahren

Mittlerweile werden die meisten großtechnischen Anlagen zur Ethenoxidproduktion nach dem von Shell entwickelten Sauerstoffverfahren betrieben. Hierbei kommt nur ein Rohrbündelreaktor zum Einsatz, welcher in einem Kreislaufsystem betrieben wird. Entstehendes Ethenoxid und Kohlendioxid müssen dabei kontinuierlich aus dem System entfernt werden. Hierzu wird ein so genannter Wäscher verwendet, in welchem durch Eindüsen von Wassernebel das in Wasser sehr gut lösliche Ethenoxid aufgenommen wird. Das Kohlendioxid wird mit einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung entfernt. Um einen besseren Wärmeübertrag im Gas zu erzielen, wird als Lösungsgas Methan verwendet.⁴ Die Vorteile des Sauerstoff-Verfahrens überwiegen den Aufwand und die Kosten für die Gasreinigung und die Verwendung von reinem Sauerstoff. Neben der Einsparung eines Reaktors ist die Tatsache, dass die Betriebskosten einer industriellen Ethenoxid-Anlage zu 70 - 80 % vom Rohstoffpreis des Ethens abhängen, entscheidend dafür, dass eine Verbesserung um 5 % in der Selektivität (siehe Tabelle 1) deutliche Kostenersparnisse erbringt.² Die Bedeutung des Verfahrens wird auch daran deutlich, dass etwa ein Viertel des weltweit durch Luftverflüssigung hergestellten Sauerstoffs zur Ethenoxidation verwendet wird.⁵

Parameter	Luft-Verfahren	Sauerstoff-Verfahren
C ₂ H ₄ -Konzentration [Vol.-%]	2 - 10	15 - 40
O ₂ -Konzentration [Vol.-%]	4 - 8	5 - 9
CH ₄ -Konzentration [Vol.-%]		1 - 60
Temperatur [°C]	220 - 277	220 - 275
Druck [bar]	10 - 30	10 - 22
Typische Verweilzeit [s]	0,8 – 1,8	0,9 – 1,8
C ₂ H ₄ Umsatz [%]	20 - 65	7 - 15
Selektivität _{Ethenoxid} [%]	75	80
Raum-Zeit-Ausbeute [th ⁻¹ m ⁻³]		0,13 – 0,26 _{Reaktor} ⁶

Tabelle 1: Verwendete Betriebsparameter in den auf Luft und Sauerstoff basierenden Produktionsverfahren.⁴

2.1.2.2 Luft-Verfahren

Verfahrenstechnisch ist das Luft-Verfahren dem Sauerstoffverfahren sehr ähnlich, jedoch sind einige wichtige Unterschiede zu erwähnen. Da Luft einen Anteil von etwa 80 % Stickstoff enthält und dieser während der Reaktion nicht verbraucht wird, muss der Stickstoff aus dem Kreislaufsystem kontinuierlich entfernt werden. Das heißt, dass eine große Menge an Gas aus dem Reaktorsystem abgelassen werden muss, um eine konstante Stickstoffkonzentration beizubehalten. Der Vorteil dieser Prozedur ist, dass dabei auch ein Großteil des entstehenden Kohlendioxids mit entfernt wird, so dass auf eine Kohlendioxidreinigung des Kreislaufgases verzichtet werden kann. Um ein Ablassen von großen Mengen Ethen mit dem Abgas zu vermeiden, wird im Gegensatz zum Sauerstoffprozess der Umsatz entsprechend erhöht. Dies hat eine Verschlechterung der Selektivität zur Folge. Da nach dem ersten Reaktor ein Großteil des Ethens noch nicht umgesetzt ist, ist es notwendig, einen zweiten, mit höherer Temperatur betriebenen Reaktor zur Umsetzung des Restethens zu verwenden. Dabei wird eine Verschlechterung der Selektivität um etwa 5 % (siehe Tabelle 1) im Vergleich zum Sauerstoff-Verfahren in Kauf genommen.⁴

2.1.3 Limitierungen des Verfahrens

In Kapitel 2.1.2 ist die Kontrolle der entstehenden Wärme bereits als eine der Herausforderungen bei der Ethenoxidsynthese erwähnt worden. Dies macht es notwendig, eine auf-

wendige Kühlung und Temperaturkontrolle in einer großtechnischen Anlage zu integrieren. Neben dieser Tatsache ist auch die Reaktivität der Edukte und Produkte zu beachten. So liegen die explosive Gemische von Ethen in Luft zwischen 2,7 - 28,6 Vol.-% vor. Für Ethenoxid sind diese Grenzen noch kritischer. Dieses bildet mit Luft im Bereich von 2,6 - 100 Vol.-% explosive Gemische. Daneben neigt Ethenoxid zu Selbstpolymerisationen und ist toxisch und karzinogen.⁷

2.1.3.1 Temperaturkontrolle

Wie in Kapitel 2.1.2 bereits erwähnt, werden bei der Oxidation von Ethen erhebliche Energiemengen freigesetzt, welche zu größeren Überhitzungen im Reaktor führen können. Es können sich im Reaktor Bereiche ausbilden, an denen die Energieabfuhr nicht ausreicht, um eine konstante Temperatur zu gewährleisten. Diese Stellen werden als *hot spots* bezeichnet. Ein lokaler Anstieg der Temperatur kann zu Veränderungen an den eingesetzten Katalysatoren führen. So kann es zu Veränderungen in der optimalen Silberverteilung auf dem Träger, z. B. einer Kornvergrößerung durch Sinterung, kommen. Damit vermindern sich sowohl die Aktivität als auch die Lebensdauer des Katalysators.

Ein lokaler Anstieg der Temperatur führt zu einer Steigerung des Umsatzes an diesem Ort, was wiederum mehr Wärme freisetzt. Dieser selbstverstärkende Effekt kann zu einem Durchbrennen der Reaktorhülle oder zu einer Kettenreaktion mit anschließender Explosion führen. Aus diesen Gründen ist eine ausreichende Kühlung des Reaktors zu gewährleisten. Dabei zirkuliert zwischen den Röhren eine hochsiedende Flüssigkeit. In früheren Jahren wurden dazu höherkettige Alkane, wie z. B. Kerosin oder Tetralin verwendet. Auf Grund der Brennbarkeit dieser Kühlmittel wurde auf überkritisches Wasser als Kühlmittel umgerüstet, welches als Mitteldruckdampf zu Heizzwecken oder zur Elektrizitätserzeugung verwendet werden kann. Eine weitere Maßnahme zur Verhinderung von *hot spots* in industriellen Reaktoren ist die Begrenzung des Umsatzes auf etwa 10 %. Je nach Prozessführung und Selektivität ergibt das eine Gesamtwärmetönung zwischen $350 - 550 \text{ kJ mol}_{\text{Ethen}}^{-1}$.

2.1.3.2 Explosionsgrenzen der Edukte und Produkte

Wie bereits oben (Kapitel 2.1.2.2) erwähnt, umfassen die Explosionsgrenzen von Gemischen von Ethen und Ethenoxid einen weiten Bereich. Aus diesem Grund werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass eine Gefährdung durch Explosion minimiert wird. In

Tabelle 1 sind die Reaktionsparameter einer industriell betriebenen Anlage gezeigt. Es ist zu erkennen, dass ein hoher Überschuss an Ethen zum Betrieb verwendet wird. Dieses fette Gemisch (es wird weniger Sauerstoff angeboten, als zur Totalverbrennung von Ethen notwendig wäre) liegt außerhalb der Explosionsgrenzen. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch Störungen Gemische mit hoher Explosionsneigung erzeugt werden. Diese Tatsache führte in der Vergangenheit zu einer Vielzahl von Unfällen in Anlagen zur Ethenoxidherstellung. In den vergangenen 40 Jahren ist es zu etwa 55 Explosionsunfällen bei der Herstellung beziehungsweise Handhabung von Ethenoxid gekommen.^{8,9} Der Aufwand zum Beheben der so entstandenen Schäden, aber auch zur Prävention ist beträchtlich.

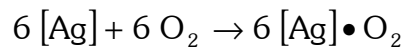
Dazu kommt, dass die Explosionsgrenzen sich mit den Reaktionsparametern verändern. So wird der Explosionsbereich durch Druckerhöhung ausgedehnt. Durch die Anhebung des Druckes auf die für die Ethenproduktion üblichen Drücke verschiebt sich die kritische Sauerstoff-Konzentration bei Raumtemperatur von 15 Vol.-% bei Atmosphärendruck nach 8 Vol.-% bei 20 bar.¹⁰ Vergleicht man diese Explosionsgrenzen mit den Parametern aus Tabelle 1, so wird deutlich, dass hier bereits am Limit dessen operiert wird, was sicher handhabbar ist.

2.1.3.3 Maximale Selektivität

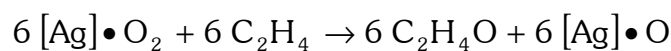
Trotz des jahrzehntelangen Einsatzes von Silberkatalysatoren in der katalytischen Direktoxidation von Ethen und der damit verbundenen Bedeutung sind die Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche noch strittig. Es werden eine Reihe von Mechanismen diskutiert, jedoch ist unstrittig, dass auf der Katalysatoroberfläche unterschiedliche Sauerstoffspezies existieren:^{4,11,12}

1. molekular adsorbierter Sauerstoff
2. atomar adsorbierter Sauerstoff
3. in Silber gelöster Sauerstoff (*subsurface*)

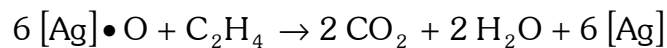
Ein Mechanismus geht davon aus, dass die gewünschte Partialoxidation durch molekular adsorbierten Sauerstoff erfolgt. Dabei bleibt ein atomar adsorbiertes Sauerstoffatom auf der Silberoberfläche zurück. Diese weniger elektrophile Sauerstoffspezies wird durch Totaloxidation eines Ethens von der Silberoberfläche entfernt, um diese wieder für die erneute Adsorption von molekularem Sauerstoff freizumachen.¹³



Gleichung 3: Adsorption von molekularem Sauerstoff auf der Silberoberfläche.



Gleichung 4: Partialoxidation von Ethen mit dem molekular adsorbierten Sauerstoff.



Gleichung 5: Totaloxidation von Ethen zur Beseitigung des atomar adsorbierten Sauerstoffes von der Oberfläche.

Nach dem in Gleichung 3 bis Gleichung 5 angegebenen Reaktionsschema ist die maximal erreichbare Selektivität in Bezug auf Ethenoxid auf ein Verhältnis von $6/7 = 85,7\%$ begrenzt. Für diesen mechanistisch recht einfachen Reaktionsmechanismus spricht bisher, dass großtechnisch keine größeren Selektivitäten erreicht wurden. Kommerziell verwendete auf α -Aluminiumoxid geträgerte Katalysatoren können mit einer Selektivität von etwa 80 % betrieben werden.⁴ Beispiele in Patenten und wissenschaftlichen Veröffentlichungen zeigen, dass offenbar auch Selektivitäten oberhalb dieser 85,7 % möglich sind. Unter Verwendung von Alkalimetallsalzen als Cokatalysatoren oder Promotoren zu Silber lässt sich die Selektivität auf über 80 % steigern. In Tabelle 2 sind Beispiele für verwendete Alkalimetalle aufgeführt.

Unternehmen	Shell	Halcon	ICI
Cokatalysatoren	Cs	Ba/Cs	K/Rb

Tabelle 2: Beispiele für Alkalimetallzusätze zur Silberkatalysatormodifikation.

Für die Kombination Rb/Cs wird berichtet, dass sich die Selektivität auf 94 % steigern lässt. Diese Verbesserung auf höhere Selektivitätswerte, als nach der oben beschriebenen mechanistischen Vorstellung erwarten werden kann, wäre in dem Fall nur durch eine durch die Cokatalysatoren initiierte Rekombination des atomaren Sauerstoffs erklärbar.²

Einige Autoren gehen von einer Abwandlung des oben genannten Mechanismus dahingehend aus, dass angenommen wird, dass die auf der Oberfläche verbleibenden atomar adsorbierten Sauerstoffatome die Oxidation nicht vollständig bewirken. Sie bilden mit Ethen aus der Gasphase ein Zwischenprodukt, welches mit molekularem Sauerstoff zu den Totaloxidationsprodukten weiter reagiert.^{14,15}

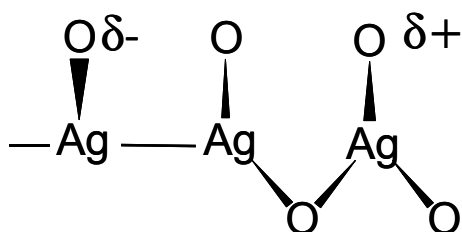


Abbildung 3: Sauerstoffspezies auf einer Silberoberfläche.

Ein alternativer Mechanismus geht von der Annahme aus, dass der atomar adsorbierte Sauerstoff sowohl für Partial- als auch Totaloxidation verantwortlich ist.^{16,17} Welche Reaktion bevorzugt wird, hängt von der Ladungsdichte der atomar adsorbierten Spezies ab. Ausgehend von zwei verschiedenen Sauerstoffspezies auf der Oberfläche, wobei eine davon eine höhere Ladungsdichte (siehe Abbildung 3) besitzt, reagiert der elektrophilere Sauerstoff mit der π -Doppelbindung von Ethen zu Ethenoxid, während der nukleophilere Sauerstoff eine Wasserstoffabstraktion am Ethen bewirkt, was letzten Endes zu einer Totaloxidation führt. Einen weiteren Einfluss auf die Selektivität hat die Verweilzeit des durch den elektrophilen Sauerstoff gebundenen π -Komplexes $[\text{Ag}]-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4$.¹⁷ Mit steigender Verweilzeit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Wasserstoffabstraktion und die damit verbundene Totaloxidation. Für diesen Mechanismus gilt es als gesichert, dass der unter der Silberoberfläche gelöste Sauerstoff (*subsurface*) für den Ablauf der Reaktion notwendig ist. Auf Grund dieses Mechanismus ist keine theoretische Grenze für die Selektivität vorhanden. Die Selektivität wird allein durch das Verhältnis der beiden unterschiedlichen Sauerstoffspezies bestimmt.¹⁸

Neben diesen Mechanismen sind auch andere in der Literatur beschrieben, so wird ein Mechanismus diskutiert, an dem molekular adsorbierter Sauerstoff sowohl bei der Partial- als auch bei der Totaloxidation die Hauptrolle einnimmt.¹⁹

Dies macht deutlich, dass zum heutigen Zeitpunkt keine Aussage getroffen werden kann, welcher der Mechanismen der Realität entspricht. In der Vergangenheit wurde der Mechanismus favorisiert in dem die Selektivität durch molekular adsorbierten Sauerstoff bestimmt wird. In der jüngeren Literatur wird zunehmend der Mechanismus bei dem die unterschiedlichen Reaktionspfade in Abhängigkeit von der Ladungsdichte des adsorbierten Sauerstoffes eingeschlagen werden.

2.1.3.3.1 Wirkung von Oxidationsinhibitoren

In technischen Prozessen werden Chlorkohlenwasserstoffe, wie 1,2-Dichlorethan (DCE), Vinylchlorid, Chlorethan oder 1,2-Dichlorpropan, als Oxidationsinhibitoren eingesetzt. Die Kohlenwasserstoffe dienen dabei als Chlorquelle, wobei Chlor unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird. Üblicherweise werden die Kohlenwasserstoffe im ppm-Maßstab den Eduktengasen zugefügt. Das so freigesetzte Chlor konkurriert mit dem Sauerstoff um die aktiven Zentren des Silbers. Des weiteren wird durch Chlor eine Herabsetzung der Ladungsdichte an den Silberzentren und damit, wie in Abbildung 4 dargestellt, eine Herabsetzung der Ladungsdichte am Sauerstoff bewirkt. Dieser wird damit elektrophiler, was sich positiv auf die Selektivität (siehe Kapitel 2.1.3.3) der Reaktion auswirkt.²⁰

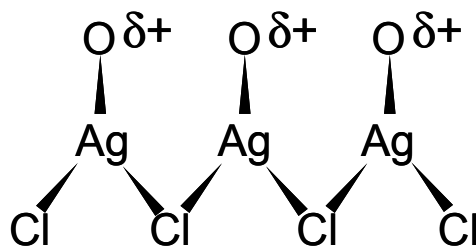


Abbildung 4: Ladungsverschiebung durch Chlorzugabe.

Die Bildung dieser $\text{Ag}_n^{\delta+}$ -Zentren führt zur Kontraktion des Metallatomdurchmessers. Dieses wiederum erleichtert den Sauerstofftransport in das Silbervolumen und die Bildung von *subsurface*-Sauerstoff. Der so oberflächennah gebundene Sauerstoff hat, wie in Abbildung 3 angedeutet, ebenfalls einen positiven Effekt auf die Selektivität für die partielle Ethenoxi-

dation. Abhängig von der Konzentration von Chlor-Additiven kann eine Verbesserung der Aktivität, die Erhöhung der Selektivität, aber auch eine Vergiftung der Silberoberfläche erfolgen. Die Erhöhung der Selektivität geht in den meisten Fällen mit einer Verminderung der Aktivität einher.²¹

2.1.3.3.2 Wirkung von Promotoren wie Alkali- und Erdalkalimetallen

Promotoren sind Substanzen, welche selbst nicht katalytisch aktiv sind, aber die Aktivität von Katalysatoren erhöhen. Sie werden nur in kleinen Mengen (ppm bis Prozent) den Katalysatoren zugegeben. Wie in Tabelle 2 aufgeführt, werden Alkali- oder Erdalkalimetalle in der Ethenoxidsynthese als Promotoren für die auf α -Aluminiumoxid geträgerten Silberkatalysatoren verwendet. Die Entwicklung dieser Promotoren erfolgt weitgehend auf empirischem Wege, da bisher nicht genau geklärt ist, wie die Promotoren wirken. So wird berichtet, dass Cäsium-Kationen die katalytisch aktive Silber-Oxychloridphase stabilisieren, indem sie diese in einem bestimmten Valenzzustand halten. Außerdem sollen sie die Kristallauswachsungen an den Silberpartikeln unterdrücken.²²

Ein weiterer Wirkmechanismus des Cäsiums ist die Neutralisierung der sauren Zentren des Trägermaterials α -Aluminiumoxid. Die sauren Zentren katalysieren die Umlagerung des gebildeten Ethenoxids zu Acetaldehyd, welches wiederum der erste Schritt zur weiteren Zersetzung ist.⁴

Großtechnisch werden methanolische Cäsiumsalzlösungen verwendet, um eine Regeneration von gealterten Silberkatalysatoren zu erreichen. Mit einer etwa 80 ppm enthaltenden Cäsiumlösung werden die Röhren des Reaktors gespült, um eine Regeneration des Katalysators zu erzielen und somit eine Erhöhung der Aktivität und Selektivität zu erreichen. Diese wird nach etwa 5 Jahren Betriebszeit notwendig und kann gegebenenfalls mehrmals wiederholt werden.²³

2.2 Mikroreaktionstechnik für die heterogen Katalyse

Die Mikroreaktionstechnik ist eine recht junge Anwendung der Mikrosystemtechnik, welche sich erst seit einigen Jahren entwickelt. In dieser kurzen Zeitspanne sind eine Reihe von Entwicklungen realisiert worden, welche sie in den Blickpunkt des Interesses von Forschung und Industrie gerückt haben. Die extreme Miniaturisierung erlaubt es, neue Kon-

zepte der Reaktionsführung zu beschreiben. Als Vorbild dient die Natur, die mit ihrer kleinsten Einheit, der Zelle, komplizierteste Reaktionen auf engstem Raum ausführt. Die Dimension einer Zelle liegt im Bereich von Mikrometern. Somit entspricht die Größe der Funktionseinheiten eines Mikrostrukturreaktors denen einer organischen Zelle, in denen Reaktionen auf kleinstem Raum sehr schnell und mit hoher Effizienz ablaufen. Der Vorteil eines solchen Konstruktionsprinzips ist seit Jahrmillionen Jahren erprobt und von der Natur genutzt worden. So macht die Möglichkeit der Einsparung im Bereich Lager, Rohstoffverbrauch sowie Zeit und somit auch Energie die Mikrosystemtechnik auch für die chemische Industrie interessant.^{24,25,26,27,28}

Die Problemstellungen in der heterogenen Katalyse sind vielfältig. Zu den wichtigsten gehört, sowohl eine sehr gute Temperaturkontrolle zu ermöglichen als auch den Umgang mit brennbaren und explosiven Gasgemischen zu gewährleisten. Hierzu wird ein nicht unerheblicher Aufwand bei großtechnischen Anlagen betrieben. So besteht der größte Teil einer Industrieanlage aus Kühl- und Heizkreisläufen sowie Wärmetauschern, die es ermöglichen, die gewünschte Temperatur an den dafür vorgesehen Stellen zu gewährleisten. Dies ist jedoch nur bedingt möglich, da die Kontaktfläche zwischen den Reaktionsräumen und den Kühl- bzw. Heizmedien großtechnisch nicht beliebig zu steigern ist, weil das Volumen eines Reaktionsraumes mit der dritten Potenz zu seinen charakteristischen Längen, die Kontaktfläche allerdings nur mit der zweiten Potenz dieser steigt.

Die technischen Lösungen zur Minimierung dieses Problems stellen bei Industrieanlagen Rohrbündelreaktoren (siehe Kapitel 2.1.2) oder Fließbettreaktoren dar. Bei den Rohrbündelreaktoren handelt es sich meist um sehr aufwendige und damit teure Einzelausführungen. Dazu kommt, dass die Wartung auf Grund des Aufbaues ebenfalls einen hohen Aufwand erfordert und teilweise technisch nur sehr schwer durchführbar ist. Beim Betrieb eines Fließbettreaktors kommt es zu einem sehr starken Abrieb (*Erosion*) am Katalysator, welcher aus dem Abgasstrom entfernt werden muss, um ein Ansammeln von katalytischem Material an anderer Stelle und die damit verbundene Explosionsgefahr zu vermeiden. Dieser Verlust muss dem Fließbett in Form von frischem Katalysatormaterial wieder zugeführt werden. Zusätzlich kommt es aufgrund der Strömungsverhältnisse in einem Fließbettreaktor zu Rückvermischungen und Diffusion der Reaktionsprodukte, was zu einer sehr breiten

Verweilzeitverteilung führt und damit einen höheren Anteil von Totaloxidation zur Folge haben kann.²

Ein nicht zu unterschätzendes Gefahrenpotential ist die Bildung von explosiven Gasgemischen und deren Entzündung im Reaktorsystem. Zur Unterdrückung oder wenigstens Minimierung dieses Gefahrenmoments ist es unter Umständen notwendig, chemische oder katalytische Prozesse unter nicht optimalen Bedingungen zu betreiben. Dazu kommt, dass Reaktoren im Falle eines Unfalls entsprechend vor Explosion oder Bersten durch Sicherheitsmaßnahmen wie Schutzwände oder Überdruckventile geschützt werden müssen. Unfälle, die mit dem Austritt von hochgiftigen Chemikalien, wie Dioxin in Seveso/Italien (1976) oder von Isocyanat/Phosgen in Bophal/Indien (1985) verbunden waren, zeigen, wie unzureichend diese Schutzmaßnahmen sein können.¹

Ein großer Vorteil eines Mikrostruktureaktors liegt in seinem kleinen Verhältnis von Volumen zur Oberfläche. Diese Eigenschaft ermöglicht eine Reihe von Einsatzmöglichkeiten. So können Mikrostruktureaktoren durch eine Kreuzstromkonstruktion, wie sie bei der Ausführung des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) realisiert wurde, als Wärmetauscher eingesetzt werden. Mit Kupfer als Werkstoffmaterial lassen sich so Wärmetauschleistungen von 20 kW cm^{-3} für die Mikrostruktur erreichen.²⁹ Aufgrund dieser Leistungsdaten bietet sich ein entsprechender Mikrostruktureaktor auch für den Einsatz in der Katalyse an, wenn schnelle, stark exotherme oder endotherme Reaktionen ablaufen.^{30,31}

Ein Beispiel für die Realisierung einer solchen stark exothermen Reaktion ist die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff unter kontrollierten Bedingungen, wie sie in einem mit Aluminiumoxid beschichteten Mikrostruktureaktor der oben erwähnten Bauart mit Platin als Katalysator durchgeführt wurde. Die ansonsten nur sehr schwer handhabbare Knallgasreaktion konnte unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden und die dabei produzierte Wärme mittels eines Kühlmediums im Kreuzstrom abgeführt werden. In Abbildung 5 ist eine Infrarotaufnahme des Mikrostruktureaktors zur Veranschaulichung der Wärmetauschleistung im Betrieb gezeigt. Die Wärmetauschleistung ist so hoch, dass der Austausch bereits in den ersten Millimetern des Reaktors vollständig erfolgt. Der Verlust von nur 22 W an die Umgebung und von 3 W durch die Abgase bei einer Leistung von 342 W durch die Reaktion zeigt, wie effizient der Energieübertrag funktioniert.³²

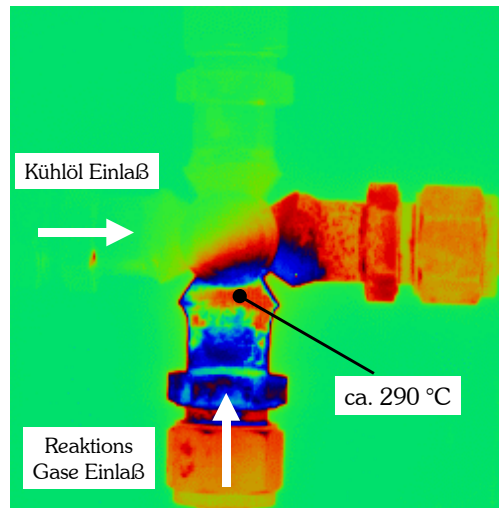


Abbildung 5: Infrarotaufnahme der Aufsicht eines Kreuzstromreaktors im Betrieb (Knallgasreaktion an Platin).³²

Eine Einsatzmöglichkeit für einen solchen Mikrostruktureaktor stellt die Verdampfung von Methanol für einen Brennstoffzellenmotor auf Methanolbasis dar. Dabei wird ein Teil des beim *steam-reforming* gebildeten Wasserstoffs dazu verwendet, das Methanol zu verdampfen.³³

Der kommerzielle Einsatz von Mikroreaktionstechnik hat bereits begonnen. So wird bei der Firma Merck KGaA bei der Zudosierung einer Carbonylkomponente zu einem metallorganischen Reaktanten in einer organischen Synthese ein Mikrostruktureaktor eingesetzt. Aufgrund der Eigenschaften des Mikrostruktureaktors kann die Reaktion isotherm und damit sicher gehandhabt werden.³⁴

2.2.1 Definition und Eigenschaften

In Anlehnung an den Begriff Mikrosystem wird mit Mikrostruktureaktor ein miniaturisiertes Reaktorsystem bezeichnet, zu dessen Herstellung Methoden zum Einsatz kommen, wie sie bereits aus der Mikrotechnologie bekannt sind. Charakteristische Dimensionen für die Strukturen eines Mikrostruktureaktors liegen im Bereich von sub-Mikrometern bis sub-Millimetern. Die Vorteile einer Bauweise im Mikrometerbereich sind im Folgenden genannt:

1. Das hohe Verhältnis von Kanalvolumen zu Kanaloberfläche führt zu optimalen Energieübertragung an den Grenzflächen. Damit werden hohe Energiekonzentrationen verhindert.
2. Bei explosiven Reaktionen entstandene freie Radikale werden aufgrund der kurzen Wege in den Kanälen schneller durch Wandstöße vernichtet.
3. Die Gasmengen, die sich im Reaktionsbereich eines Mikrostruktureaktors befinden, sind deutlich kleiner als in großtechnischen Reaktoren. Dadurch sind die freiwerdenden Energien im Fall einer Explosion deutlich kleiner.
4. Bei Kühlung der Reaktion durch den Metallkorpus des Mikrostruktureaktors wird kein Kühlmedium benötigt, welches im Störfall mit den Reaktionsmedien in Kontakt kommen könnte.

Aufgrund der Dimensionen des Mikrostruktureaktors sind die Gasströme laminar, was sich in einer sehr kleinen Reynoldszahl ausdrückt. In größer dimensionierten Reaktoren führt eine laminare Strömung zu einer schlechten Durchmischung und, damit verbunden, auch zu schlechten Massen- und Wärmeübergängen. Aufgrund der kleinen Dimension der Reaktorkanäle und der damit verbundenen kurzen Wege zur Reaktorwand wird dieser Nachteil kompensiert. Weiterhin können mittels Mikrotechnik Strukturen realisiert werden, die eine kontrollierte Gasführung und, damit verbunden, eine gute Mischung ermöglichen.³⁵

Während beim Übertragen von Laborerfahrungen auf einen großtechnischen Prozess eine Reihe von Schwierigkeiten beim Aufskalieren auftritt, können Erfahrungen und Ergebnisse von Mikrostruktureaktoren direkt übernommen werden. Hier erfolgt eine Kapazitätserweiterung nicht über eine Vergrößerung der Reaktordimensionen, sondern durch paralleles Zusammenschalten mehrerer Reaktoren. Damit steigen jedoch die Kosten für Material, Produktion und direkter Peripherie (wie z. B. Gasanschlüsse, Temperaturkontrolle usw.) proportional mit der Anzahl der Reaktoren. Dazu kommt, dass die für die Reaktionsführung notwendige Peripherie und deren Anschlüsse und Übergänge entsprechend angepasst werden müssen. Ist dies gewährleistet, kann die Dimension dem Bedarf zielgerecht angepasst werden, was bedeutet, dass auch geringe Mengen von gefährlichen Chemikalien vor Ort

nach Bedarf hergestellt werden können. Dadurch entfallen die Lagerung und der Transport von potentiell gefährlichen Chemikalien.³⁰

2.2.2 Einsatzmöglichkeiten des Mikrostrukturreaktors in der heterogenen Katalyse

In Kapitel 2.2 ist bereits ein Beispiel für eine Einsatzmöglichkeit eines Mikrostrukturreaktors genannt worden. Die dort beschriebene Knallgasreaktion hat bereits die Vorteile des Mikrostrukturreaktors gezeigt. Aber auch eine ganze Reihe weiterer Reaktionen konnten in einem Mikroreaktionssystem durchgeführt werden. Beispiele hierfür sind im Folgenden gegeben, weitere Beispiele finden sich in:^{24,26,27,30,31}

So haben bereits Kursawe *et al.* die hier beschriebene Oxidation von Ethen in einem Mikrostrukturreaktor durchgeführt und deren sichere Handhabung auch ohne den Einsatz eines Mikromixers (Kapitel 3.1.1) bewiesen.³⁶ Die BASF und Rhone-Poulenc haben in Zusammenarbeit mit dem Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH (IMM) einen Mikrostrukturreaktor entwickelt, um die Hochtemperatur-Darstellung (1000 °C) von HCN (Andrussov-Prozess) im Mikrostrukturreaktor mit der im Industriereaktor durchgeführten zu vergleichen.³⁷ Auch die Synthese des hochgiftigen Phosgens konnte bereits in einem Mikrostrukturreaktor sicher durchgeführt werden. Dabei wurde, anders als bei den bisher erwähnten Reaktoren, nicht eine Trägerschicht auf die Reaktorwand aufgetragen, sondern ein mikrogepacktes Katalysatorbett realisiert.³⁸

Diese Reaktionen und die dazugehörigen Reaktoren zeigen, dass die Herausforderungen in der Mikrosystemtechnik nicht nur in der Realisierung der Mikrostrukturreaktoren liegen, sondern auch in der Einbringung eines Katalysators. Neben der Möglichkeit, den Reaktor aus dem Katalysatormaterial selbst herzustellen, kann durch verschiedene Beschichtungsverfahren, wie CVD oder Tauchbeschichtung ein Katalysatorträger in die Mikrostruktur eingebracht werden. Dabei können eine Reihe von Problemen auftreten, die eine Entwicklung von neuen oder die Optimierung von bestehenden Verfahren erfordert. So kann es durch eine nicht homogene Verteilung des Trägers und des Katalysators zur Verstopfung von Kanälen und somit zu großen Unterschieden bei den Strömungseigenschaften der Reaktionsgase kommen. Zur Lösung dieser Probleme müssen neue Ansätze verfolgt werden, wobei nur in geringem Umfang auf bereits bestehende Erkenntnisse bei der Katalysatorherstellung zurückgegriffen werden kann.^{28,39}

2.2.2.1 Temperaturkontrolle

Es besteht eine Reihe von Möglichkeiten, wie eine Temperaturkontrolle in einem Mikrostrukturreaktor erzielt werden kann. In Kapitel 2.2 ist bereits der Kreuzstromreaktor mit seiner sehr hohen Wärmetauschleistung angesprochen worden. Ausgehend von einer parallelen Anordnung der Mikrostruktur auf den Metallfolien sind drei Möglichkeiten des Aufbaus denkbar:

1. Die Folien werden, wie in Abbildung 6 gezeigt, mit paralleler Ausrichtung der Kanäle gestapelt und somit das gesamte Kanalsystem für die Reaktion verwendet. Die Wärme wird dabei durch das Wandmaterial abgeführt oder homogen verteilt. Ein Beispiel für eine solche Reaktorgeometrie ist der in dieser Arbeit verwendete Reaktor für die Ethenoxidation.

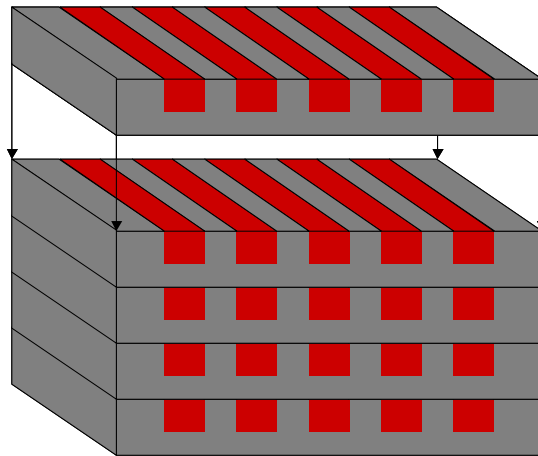


Abbildung 6: Folienstapel von mikrostrukturierten Folienplättchen in paralleler Anordnung. Das Reaktionsgas durchströmt das gesamte Kanalsystem.

2. Die Folien werden, wie in Abbildung 7 gezeigt, parallel angeordnet, jedoch besteht diese Art von Reaktor aus zwei Kanalsystemen, welche alternierend übereinander gestapelt werden. Diese Kanalsysteme können von zwei unterschiedlichen Medien parallel, in derselben Richtung, oder im Gegenstrom durchströmt werden. Das zweite Kanalsystem kann hierbei zum Temperieren oder zum thermischen Koppeln zweier getrennter Reaktionen dienen. Ein Beispiel hierfür sei die autotherme Dehydrierung von Propan.

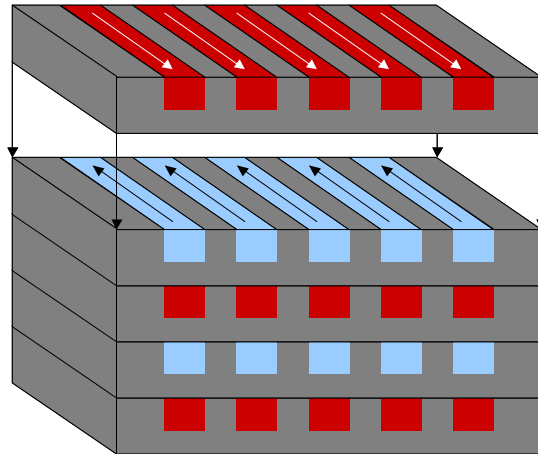


Abbildung 7: Folienstapel von mikrostrukturierten Folienplättchen in paralleler Anordnung. Das erste Medium durchströmt das Kanalsystem jedes zweiten Folienplättchens (weiße Pfeile), während das zweite Medium, z.B. im Gegenstrom, durch die dazwischenliegenden Kanäle geleitet wird (schwarze Pfeile).

3. Die Folien werden, wie in Abbildung 8 gezeigt, abwechselnd um 90° verdreht übereinander gestapelt. Dadurch entstehen zwei voneinander getrennte Kanalsysteme im Kreuzstrom. Das zweite Kanalsystem wird dabei zur Abfuhr der Reaktionswärme verwendet.

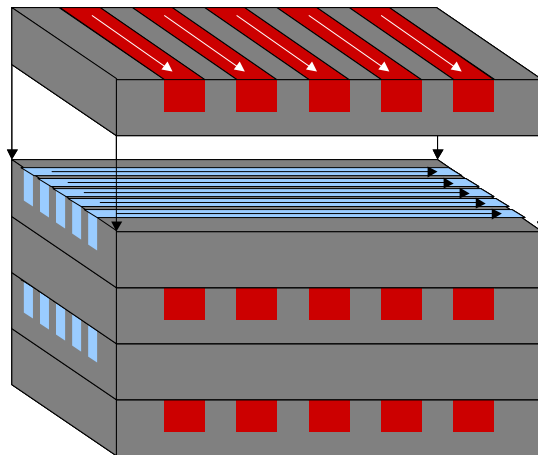


Abbildung 8: Folienstapel von mikrostrukturierten Folienplättchen in einer gekreuzten Anordnung. Die Folien werden alternierend um 90° verdreht aufeinander gestapelt. Das erste Medium durchströmt das Kanalsystem in einer Richtung (weiße Pfeile), während das zweite Medium im Kreuzstrom durch die dazwischenliegenden Kanäle geleitet wird (schwarze Pfeile).

Wie dieser Aufzählung zu entnehmen ist, hängt die Verwendung einer Reaktorgeometrie von der Problemstellung und der Menge der zu übertragenden Wärme ab. Es wird aber deutlich, dass bereits eine Reihe von Konzepten für unterschiedlichste Betriebsbedingungen realisiert wurde.

2.2.2.2 Explosionssicherheit

Explosionen werden durch einen schnellen Anstieg der Temperatur oder durch Radikalkettenreaktionen ausgelöst. Zur Verhinderung oder Löschung von Explosionen ist es also notwendig, die entstehende Wärme schnell abzuführen und die freigesetzten Radikale zu neutralisieren. Die Reaktorwände entziehen der Reaktion Energie durch Wärmeleitung, außerdem werden entstehende Radikale durch Wandstöße vernichtet. Daraus ergibt sich ein charakteristisches Verhältnis aus den Parametern der Reaktion zu den Dimensionen der Kanäle, um Explosionen zu vermeiden. Der maximale Durchmesser eines Kanals bei dem eine Explosion unterdrückt wird, wird als Löschabstand bezeichnet. Die Vorhersage solcher Löschabstände ist schwierig und hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab:

1. Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwände
2. Eigenschaft der Reaktorwand (Radikale können neutralisiert, aber in manchen Fällen auch gebildet werden)
3. Reaktivität der Gase und deren Zusammensetzung
4. Mittlere freie Weglänge der Radikale
5. Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit, usw.)

Eine genaue Bestimmung all dieser Faktoren und damit der Löschgrenzen für eine festgelegte Gaszusammensetzung, bei bestimmten Reaktionsbedingungen in einem bestimmten Reaktor, ist sehr schwierig und konnte mit in dieser Arbeit verwendeten Mitteln nicht durchgeführt werden. Löschgrenzen werden meistens empirisch ermittelt. Die oben angeführten Gründe zeigen, warum es schwierig ist, Löschgrenzen rechnerisch zu erhalten.⁴⁰

Die empirisch bestimmten Explosionsgrenzen von Methan und Sauerstoff sind in Tabelle 3 in unterschiedlicher Zusammensetzung aufgeführt. Die Rohrdurchmesser aller aufgeführten Gemische liegen dabei über den Kanaldimensionen des in dieser Arbeit verwendeten Mikrostruktureaktors.

Methan	Sauerstoff	Stickstoff	Ø-Rohr [μm]	Plattenabstand [μm]
10	90		1180	860
15	85		680	460
25	75		480	280
40	60		690	430
10	18,8	71,2	3350	2800

Tabelle 3: Löschabstände für verschiedene Methan/Sauerstoff-Gemische zwischen zwei planparallelen Platten und in einem Rohr mit Quarzglasoberfläche.⁴¹

Hierbei wird deutlich, dass die Gaszusammensetzung einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Löschgrenzen hat. Veser *et al.* haben für die katalytische Oxidation von Wasserstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck und 500 °C einen Löschabstand von mehr als 1000 μm bestimmt.⁴²

Da jedoch die Werte in Tabelle 3 für den Durchmesser von runden Rohren angegeben sind, kann ein Vergleich mit den rechteckigen Kanälen eines Mikrostruktureaktors nicht gemacht werden. Betrachtet man die Abmessungen eines Strömungskanals der hier verwendeten Katalysatorplättchen von 500 μm Breite und 50 μm Höhe, so ist das Verhältnis von Breite zu Höhe gleich zehn. In diesem Fall kann auch von zwei parallelen Platten als Vereinfachung ausgegangen werden, deren Abstand der Höhe der Kanäle entspricht. Dies ist fast eine Größenordnung unter den Löschabständen, wie sie in Tabelle 3 für parallel angeordneten Platten angegeben sind. Dabei ist zu erwähnen, dass bei dieser Betrachtung die positiven Effekte der Seitenwände nicht berücksichtigt werden. Diese dürften die Löschabstände noch um einen geringen Prozentsatz anheben. In Hinblick auf diese Daten kann davon ausgegangen werden, dass eventuell auftretende Explosionen aufgrund des geringen Abstände in den Reaktionskanäle gelöscht werden. Selbst im Falle einer Explosion wären die Gasmengen sehr gering.

Da in der Literatur keine Daten zu den Löschgrenzen von Ethen zu finden sind, erfolgte eine Abschätzung anhand der Daten aus Tabelle 3. Ausgehend davon, dass der größte Unterschied von Methan und Ethen in ihrem Stoßquerschnitt und damit in ihrer mittleren freien Weglänge zu suchen ist, wurde mit Gleichung 6 das Verhältnis der mittleren freien Weglängen von Wasserstoff, Methan und Ethen berechnet.

$$\lambda = \frac{kT}{p\sqrt{2}\sigma}$$

λ = Mittlere freie Weglänge

k = Boltzmannkonstante

σ = Stoßquerschnitt

Gleichung 6: Ermittlung der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Stoßquerschnitt.⁴³

In Tabelle 4 ist zu sehen, wie die mittlere freie Weglänge von Methan zu Ethen um etwa 20 % abnimmt und somit in der gleichen Größenordnung liegt. Obwohl Ethen leichter Radikale bildet, als dies für Wasserstoff oder Methan der Fall ist, kann angenommen werden, dass die Löschabstände sich in einer ähnlichen Größenordnung für Ethen bewegen, wie dies in Tabelle 3 für Methan angegeben ist.

Gas	Stoßquerschnitt [nm ²] ⁴³	Mittlere freie Weglänge [nm]
Wasserstoff	0,27	136
Methan	0,46	104
Ethen	0,64	88

Tabelle 4: Mittlerer freie Weglänge von Wasserstoff, Methan und Ethen bei einem Druck von 1 bar und 500 °C.

Ausgehend von den hier gemachten Annahmen zur Abschätzung der Explosionssicherheit, kann davon ausgegangen werden, dass bei den gegebenen Kanaldimensionen und den verwendeten Gasen sowie Reaktionsbedingungen der Mikrostrukturreaktor eine intrinsische Sicherheit besitzt. Einen Beweis kann in diesem Fall nur das Experiment liefern. Dazu ist zu sagen, dass es während der für diese Arbeit durchgeführten Experimente nie zu einer Explosion im Reaktorsystem kam.

3 Charakterisierungsmethoden und Anlagenbau

3.1 Katalysestand

3.1.1 Aufbau Mikrostrukturreaktor

Für die Evaluierung des Leistungsvermögens eines mikrostrukturierten Reaktorsystems wurde ein vom IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH) entwickelter Mikrostrukturreaktor verwendet. Das Reaktordesign erfolgte in Anlehnung an Reaktionsbedingungen, wie sie auch bei industriell betriebenen Reaktoren zur Partialoxidation von Ethen zu Ethenoxid verwendet werden. Dies sind Temperaturen bis zu 300 °C und Drücke bis zu 25 bar.

Der verwendete Mikrostrukturreaktor ist in Abbildung 9 in einer Aufsicht zu sehen. Der Reaktor ist in die drei funktionellen Bereiche Mikromischer, Diffusionszone und Katalysatorstrecke aufgeteilt. Der Mikromischer beinhaltet einen Stapel von 14 alternierend angeordneten, vergoldeten mikrostrukturierten Nickel-Folien, welche die Reaktionsgase in die Diffusionszone führen. Diese hat ein Gesamtvolumen von 0,042 cm³ und ist nicht mikrostrukturiert. Auf der rechten Seite von Abbildung 9 ist die Katalysatorstrecke zu sehen, welche mit einem Stapel von mikrostrukturierten Katalysatorfolien mit jeweils 9 Kanälen bestückt ist.

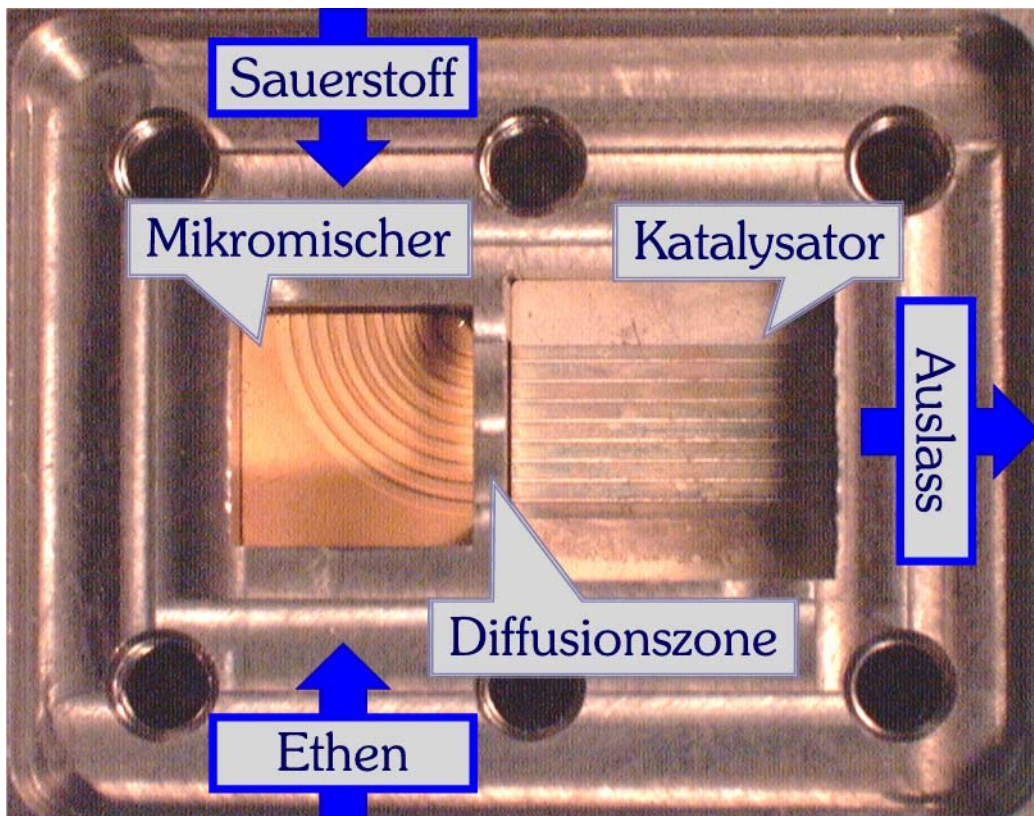


Abbildung 9: Aufsicht auf einen geöffneten Mikrostrukturreaktor. Zu sehen von links nach rechts: Mikromischer mit einem Stapel von 14 alternierend angeordneten, vergoldeten mikrostrukturierten Nickel-Folien, Diffusionszone mit einem Gesamtvolumen von $0,042 \text{ cm}^3$ und Katalysatorstrecke (hier abgebildet: polykristallines Vollsilber).

Der Mikromischer wurde durch Ablation mittels eines Excimer-Lasers aus einem resistenten Material, in diesem Fall Polymethylmethacrylat (PMMA), gefertigt. Dadurch wird ein Negativ der Mikrostruktur mit ihren Kanälen erhalten. Die größeren Bereiche, wie z.B. die Kanten der Folien, wurden durch konventionelle mechanische Bearbeitung erzeugt, da die Laser-Ablation hierfür nicht geeignet ist. Auf dem so erhaltene Negativ wird elektrochemisch Nickel abgeschieden^{44,45}. Das so erhaltene Positiv wird vom PMMA abgezogen und das Negativ für weitere Abscheidungen weiterverwendet. Durch Polieren und Abziehen der Kanten wird die endgültige Mikrostruktur erhalten. Dieser Prozess wird als Laser-LIGA (Lithographie, Galvanik und Abformung) bezeichnet. Um eine katalytische Aktivität des Nickels im Mikromischer zu vermeiden, wurde dieser vergoldet.³⁵

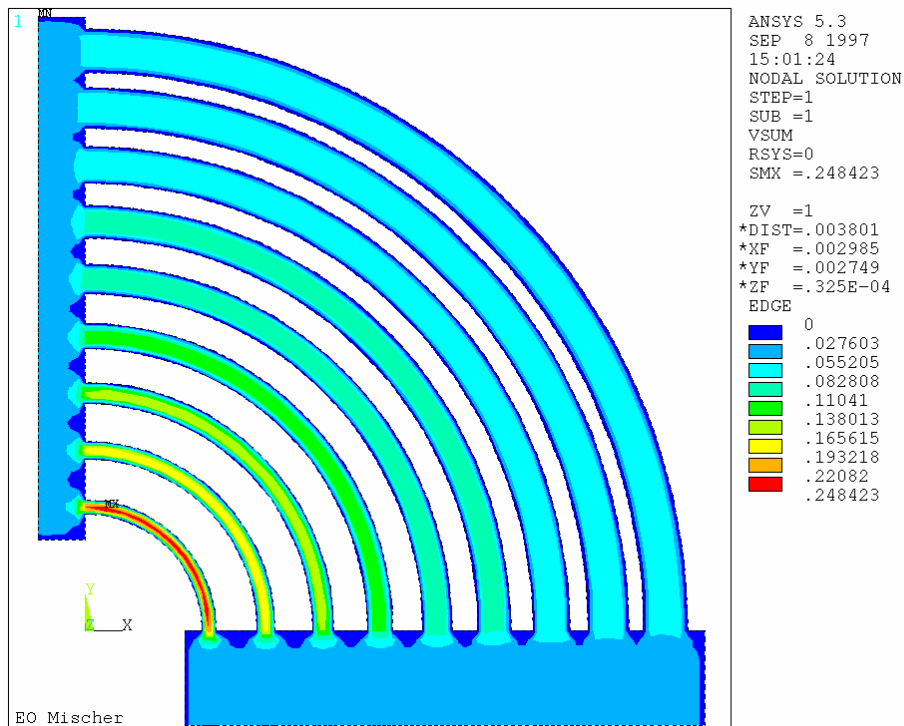


Abbildung 10: 3D-Computersimulation der Gasgeschwindigkeitsverteilung für eine Folie des Mikromischers. Quelle: IMM

Die Aufgabe des Mikromischers ist es, die aus entgegengesetzten Richtungen zugeführten Reaktionsgase Ethen und Sauerstoff erst vor dem Katalysator zusammenzubringen, um so die Bildung eines explosiven Gasmisches weit vor dem Reaktionsraum zu verhindern. Dazu werden die Reaktionsgase in einem 90°-Winkel umgelenkt und zum Reaktionsraum geführt. Die Geometrie der Mikrostruktur ist so angepasst, dass die Kanalbreite von innen nach außen von 148 μm auf 469 μm zunimmt. Damit wird erreicht, dass der Druckabfall über die Kanäle, der aufgrund der unterschiedlichen Längen variiert, weitgehend konstant ist.

Durch ein alternierendes Stapeln der 14 mikrostrukturierten Folien wird erreicht, dass abwechselnd für jede Folie an den Kanalausgängen ein Ethen- über einem Sauerstoff-Gasstrom liegt. Dabei ist der Ausgang der Kanäle so angelegt, dass sich die laminare Strömungen der austretenden Gase direkt übereinander beim Eintritt in die Diffusionszone befindet.

Die Kalkulationen mit FLUENT[®], einem Finite-Volumen-Programm zur Berechnung von Strömungsproblemen, zeigen, dass die Länge der Diffusionszone von 1 mm ausreichend für alle Gasgeschwindigkeiten und Drücke ist. So wird eine 99-prozentige homogene Gasdurchmischung nach 0,59 mm bei einer Temperatur von 270 °C und einem Druck von 26 bar erzielt.

Als Katalysator oder als Träger wurden Folien mit paralleler Kanalgeometrie (siehe Abbildung 11) verwendet. Die Herstellung erfolgte auf drei unterschiedlichen Wegen. In Anbetracht der Entwicklungs- und Produktionskosten für die einzelnen mikrostrukturierten Komponenten und das dazu gehörige Gehäuse bei Prototypen fallen die Kosten für die Rohmaterialien nicht ins Gewicht. Deshalb wurden die mikrostrukturierten Folien für die katalytischen Untersuchungen in Vollsilber abgeformt (siehe auch Kapitel 4.1). Als weiteres Material kam Edelstahl und spezieller Edelstahl mit einem Aluminiumanteil zum Einsatz. Die hohe Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien führt zu einer homogenen Wärmeverteilung im Reaktor. Die Berechnungen für die Wärmeverteilung bei Vollumsatz zeigen, dass der maximale Temperaturunterschied im Reaktor hierbei unter 1 K liegt.⁴⁶

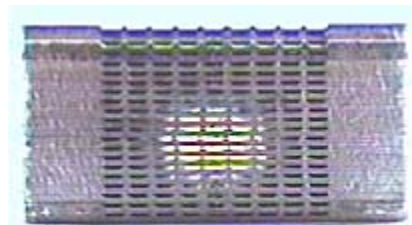


Abbildung 11: Im Ätzverfahren hergestellter mikrostrukturierter Folienstapel aus Silber in einer Durchsicht. 21 Folien mit je 9 Kanälen mit den Abmessungen von 50 x 500 μm .

Für Mikrostrukturreaktoren ist charakteristisch, dass das Strömungsprofil in den Kanälen laminar ist. Hierfür ist hauptsächlich die Kanalabmessung ursächlich. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde die Reynoldszahl für verschiedene in dieser Arbeit vorkommende Betriebsbedingungen ermittelt. Dabei gilt die mit Gleichung 7 berechnete Reynoldszahl als kennzeichnende Größe für den Verlauf von Strömungsvorgängen in voll gefüllten, runden unendlichen Rohrleitungen, indem sie durch das Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften in strömenden Medien definiert ist. Obwohl die Gleichung für Flüssigkeiten entwickelt wurde, kann sie auch auf Gase übertragen werden.⁷

$$Re = \frac{2r\bar{v}\rho}{\eta}$$

r = Radius des durchströmten Rohres

\bar{v} = Mittlere Strömungsgeschwindigkeit

ρ = Mittlere Dichte

η = Mittlere dynamische Viskosität

Gleichung 7: Formel zur Berechnung der Reynoldszahl.⁷

Dabei liegt bei einer Reynoldszahl kleiner als 2300 eine laminare Strömung vor, während bei Reynoldszahlen oberhalb dieses Wertes das Strömungsprofil turbulent ist.

Folienzahl	Kanalbreite [μm]	Kanaltiefe [μm]	Durchfluss [ln h^{-1}]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Ethen [%]	Sauerstoff [%]	Reynoldszahl
14	500	50	6	230	5	25	2,38
14	500	50	1	270	15	85	0,38
21	500	50	1	270	15	85	0,24

Tabelle 5: Berechnete Reynoldszahl für verschiedene mit dem Mikrostruktureaktor erreichbare Betriebsbedingungen.

Die Berechnungen für verschiedenste Betriebsbedingungen, wie sie mit dem hier beschriebenen Mikrostruktureaktor erreicht werden, zeigen, dass eine Reynoldszahl von 2,38 nicht überschritten wird. In Tabelle 5 sind exemplarisch einige Betriebsbedingungen und die dazugehörige Reynoldszahlen aufgeführt. Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Reynoldszahlen im Bereich von 0 bis 3 bewegen. Auch wenn die Kanäle nicht rund geformt und mit ihren 9,5 mm sehr kurz sind, kann davon ausgegangen werden, dass eine streng laminare Strömung in den Kanälen vorliegt.

3.1.2 Gaszufuhr und Flusskontrolle

Die Gasversorgung erfolgte über handelsübliche Gasdruckbehälter aus Stahl. Zur Einstellung von Vordrücken bis zu 25 bar wurden dafür speziell ausgelegte Druckminderer der Firma Messer-Griesheim eingesetzt.

Gasart	Reinheitsgrad
Wasserstoff	99,9 % (3.0)
Ethen	99,6 % (2.6) und 99,95 % (3.5)
Stickstoff	99,99 % (4.0)
Sauerstoff	99,8 % (2.8)

Tabelle 6: Verwendete Gase und ihr Reinheitsgrade.

Für die Eduktgase wurden keine besonderen Reinheitsgrade (Tabelle 6) verwendet. Vielmehr kamen zur Gewährleistung einer besseren Vergleichbarkeit Reinheitsgrade zum Einsatz, wie sie auch in industriellen Anlagen zur Verwendung kommen. Der Einsatz von Gasen mit höheren Reinheitsgraden ergab keine messbare Verbesserung der Ergebnisse, so dass auf deren weitere Verwendung verzichtet wurde.

3.1.3 Temperaturregelung

Die Reaktionstemperaturen lagen im Bereich von 230 - 310 °C. Weiterhin war es erforderlich, den Reaktor zur Katalysatorpräparation bis auf 350 °C zu heizen. Dies erfolgte in einem konventionellen Umluftofen, welcher mittels eines Zweipunktreglers (Eurotherm 2216e) und eines Ni-CrNi-Thermoelements geregelt wurde.

Um eine Auskondensation des Produkts Ethylenoxid und des Nebenprodukts Wasser bei höheren Drücken zu vermeiden, musste die Abgasleitung bis zum Vordruckregler beheizt werden. Dafür wurde die Edelstahlkapillare mit einem Heizband (Horst) und mit Isolationsmaterial thermostatisiert. Die Temperatur wurde entsprechend der Reaktionsbedingungen von 75 bis 100 °C variiert und ebenfalls mit einem Zweipunktregler und einem Ni-CrNi-Thermoelement geregelt.

3.1.4 Anlagendesign

Der Katalysestand ist, wie in Abbildung 12 zu sehen, in verschiedene Bereiche unterteilt. Die Gasversorgung erfolgt über den Druckbereich von 1 - 25 bar. Dabei wurde der Massenfluss der einzelnen Gasarten durch einen Massenflussregler (Bronkhorst) geregelt. Die Massenflussregler wurden für einen Gesamtfluss von bis zu 6 l n h⁻¹ (Normliter pro Stunde bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck) ausgelegt.

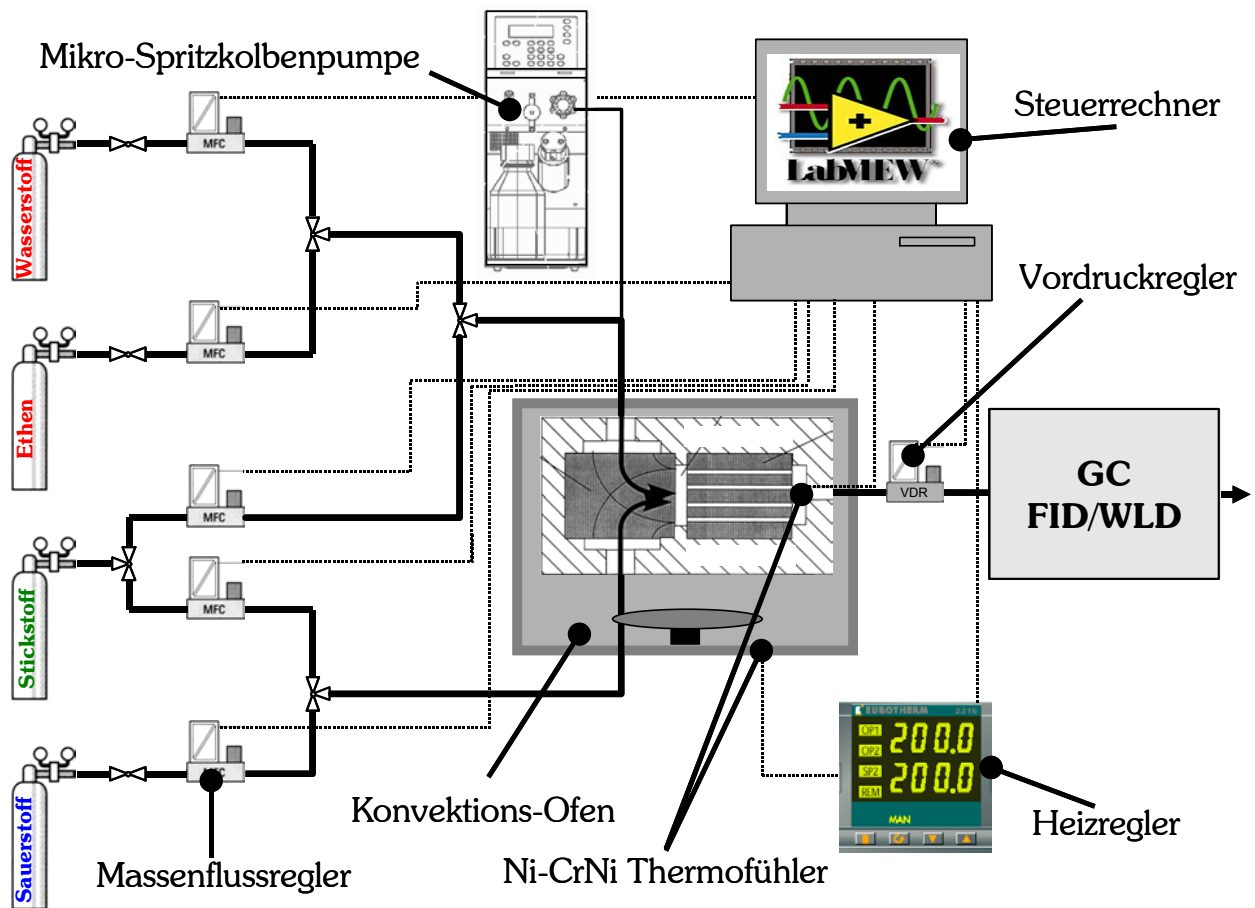


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Katalysestandes mit Gasversorgung, Spritzkolbenpumpe, Ofenbereich und Analytik (Gaschromatograph mit FID/WLD-Kombination).

Da das Mikrostrukturreaktorgehäuse zwei getrennte Gasleitungen für Ethen und Sauerstoff besaß, und je nach Anforderung gleicher Durchfluss für beide Gase gewährleistet werden sollte, wurden zwei Massenströmungsregler für Stickstoff als Trägergas integriert.

Gasart	maximaler Regelbereich [mln h ⁻¹]
Ethen	15 - 300
Stickstoff	125 - 2500
Wasserstoff	25 - 500
Sauerstoff	83 - 1650
Stickstoff	110 - 2200

Tabelle 7: Regelbereich der eingesetzten Massenströmungsregler.

Um Flüssigkeiten in den Eduktgasstrom eindosieren zu können, wurde eine Mikro-Spritzkolbenpumpe der Firma Eldex vom Typ MicroPro[®] verwendet. Damit waren Flussraten von 10 nl min^{-1} bis $1950 \mu\text{l min}^{-1}$ einstellbar.

Die Regelung von Massenfluss-, Vordruck-, Heizreglern und Analytik erfolgte mittels PC-Steuerung. Als Steuersoftware kam LabView[©] der Firma National Instruments für Massenfluss-, Vordruck-, Heizregler und Chrom-Card der Firma Carlo Erba für den Gaschromatographen zum Einsatz.

3.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem sich die zu trennenden Substanzen zwischen zwei nicht mischbaren Phasen, z. B. Gas und Feststoff, verteilen. Hierbei ist der Feststoff stationär, während die Gasphase die chromatographische Trennstrecke durchströmt und als mobile Phase den Stofftransport gewährleistet. Die Trennstrecke ist immer ein Rohr, welches aus historischen Gründen als Säule bezeichnet wird. Bei der hier verwendeten mikrogepackten Säule ist das Rohr mit einem feinkörnigen Füllmaterial dicht gepackt. Als Trägergas werden Permanentgase wie z. B. Wasserstoff verwendet.⁴⁷

Die Ursache für die chromatographische Trennung ist die unterschiedliche Retention verschiedener Substanzen. Die Trennung beruht darauf, dass ein Teil der Moleküle durch Diffusion in und Adsorption an der Festphase zeitweise dem Gasstrom entzogen wird. In Folge dessen wird die Trennstrecke, d. h. die Säule langsamer zurückgelegt. Eine Trennung von verschiedenen Molekülen erfolgt über deren unterschiedlichen Retention und der damit verbundenen unterschiedlichen Verweilzeit in der Säule.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem GC 8000Top der Firma Carlo Erba unter Verwendung einer mikrogepackten polaren Säule vom Typ Hayesep S der Firma Restek durchgeführt. Der Einsatz einer polaren Säule war notwendig, um die fast gleich großen Moleküle Ethen und Ethenoxid aufgrund ihrer unterschiedlichen Polarität zu trennen. Für die Trennung wurde ein Temperaturprogramm, wie in Tabelle 8 zu sehen, verwendet. Das Aufheizen auf eine Temperatur von 200 °C diente der Entfernung von Verunreinigungen auf der Säule.

Temperatur [°C]	Heizrampe [°C min ⁻¹] 1]	Zeit [min]
40	0	3
90	30	2
200	60	1

Tabelle 8: Heizprogramm für den GC-Ofen für die Trennung der zu analysierenden Gase.

Eine zweite Säule war nicht notwendig, da die verwendete Säule in der Lage ist, Kohlendioxid von den Permanentgasen Sauerstoff und Stickstoff zu trennen. Eine Unterscheidung von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid ist so nicht möglich. Unter den Reaktionsbedingungen wie sie hier für die Ethenoxidation verwendet wurden, ist das Auftreten von Kohlenmonoxid auch nicht zu erwarten. Auch im Fall eines Auftretens von Kohlenmonoxid wäre eine Aussage über die Selektivität möglich. Die Kohlenstoffbilanz wäre geschlossen, da Kohlenmonoxid in die Peakfläche von Kohlendioxid mit eingehen würde. Die Wärmeleitfähigkeit von Kohlenmonoxid relativ zum Trägergas Wasserstoff ist zwar um etwa 30 % höher, da aber nur sehr geringe Konzentrationen zu erwarten wären, kann von einem relativen Fehler von einigen wenigen Prozent ausgegangen werden.⁴⁸ Als Detektoren kam ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (siehe Kapitel 3.2.2) mit einem in Serie geschaltetem Flammenionisationsdetektor (siehe Kapitel 3.2.1) zum Einsatz.

3.2.1 Flammenionisationsdetektor für Kohlenwasserstoffe

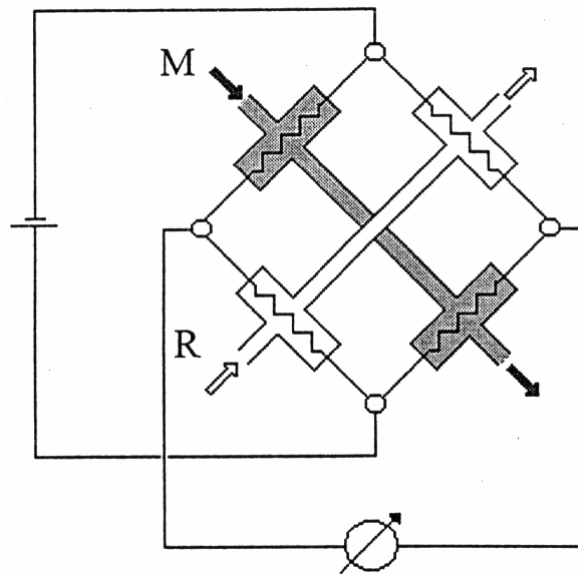
Der FID (Flammenionisationsdetektor) ist der am meisten verbreitete Detektor in der Gaschromatographie. Seine Vorteile liegen vor allem in den niedrigen Nachweisgrenzen und seiner Robustheit im Betrieb. Durch den Verbrennungsvorgang reinigt er sich selbst. Die nachzuweisende Substanz wird mit dem Trägergas von der Trennsäule kommend in eine Düse eingespeist und in einer kleinen Flamme, welche mit einer Mischung von Luft und Wasserstoff betrieben wird, verbrannt. Dabei werden organische Substanzen mit C-H- oder C-C-Bindungen zunächst pyrolysiert und reagieren dann mit Sauerstoffmolekülen zu ionisierten Oxidationsprodukten. Ein Signal entsteht dadurch, dass die positiven Ionen an der negativ geladenen Düse und die korrespondierenden Elektronen an der Sammelelektrode eingefangen werden. Die kleinen Ströme in der Größenordnung von Picoampere werden elektronisch verstärkt und von einem Datenrechner aufgezeichnet.⁴⁷

Für die Detektion von Kohlendioxid ist ein FID nicht direkt verwendbar. Da Kohlendioxid nicht direkt gemessen werden kann, wird das Gas nach Verlassen der Säule mit Wasserstoff an einem Hydrierkatalysator, z.B. Nickel, reduziert. So wird Kohlendioxid zu Methan reduziert, welches mit dem FID wiederum sehr gut detektiert werden kann. Da ein Reduktionskatalysator einer ständigen Wartung und Kontrolle bedarf und die Experimente über mehrere Tage und Wochen im Dauerbetrieb durchgeführt wurden, wurde hier jedoch auf einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Bestimmung von Kohlendioxid zurückgegriffen.

Verunreinigungen können bei Temperaturen von bis zu 200 °C von der Säule in den FID gelangen. Das Ablagern der bis 200 °C löslichen Verunreinigungen wurde durch Aufheizen des FID auf eine Temperatur von 230 °C verhindert.

3.2.2 Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zur Bestimmung der Massenbilanz

Der WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) ist aus vier geheizten Drähten als aktiven Messelementen und vier gut thermostatisierten Zellwänden aufgebaut. Der Widerstand der Drähte muss temperaturabhängig und die Drähte selbst müssen auf eine Übertemperatur zur Zellwand beheizt sein. Die Temperatur ist stabil, solange sich die zugeführte elektrische und die durch den Gasstrom abgeführte Leistung im Gleichgewicht befinden. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet, da dessen Wärmeleitfähigkeit etwa zehn mal größer ist als die des zu bestimmenden Kohlendioxids. Die Konzentration von Kohlendioxid wurde bestimmt, um eine geschlossene Kohlenstoffbilanz erstellen zu können. Dabei handelte es sich um eine Differenzmessung der Leitfähigkeit des Messgases (M) zum Referenzgas (R). In Folge dessen wurden zwei unabhängige Kanäle benötigt.

Abbildung 13: Wheatstonesche Brückenschaltung eines WLD-Detektors.⁴⁷

In Abbildung 13 ist eine solche Anordnung von vier Heizdrähten in einer Wheatstone-Brücke für eine Widerstandsmessung zu sehen. Dabei wird das Trägergas ohne Probe als Referenzgas (R) und nach dem Durchspülen der Probenschleife als Messgas (M) durch die Messzelle geleitet. Bei der Anwesenheit eines Stoffes mit höherer oder niedrigerer Wärmeleitfähigkeit wird entsprechend weniger oder mehr Wärme abgeführt. Die Folge ist, dass die Brücke verstimmt wird und ein Spannungssignal als Peak abzulesen ist. Der WLD ist ein konzentrationsempfindlicher Detektor und seine Empfindlichkeit wird mit steigender Differenz zwischen Zellen- und Detektortemperatur größer. In Rahmen dieser Arbeit betragen die Zellentemperatur 230 °C und die Detektortemperatur 300 °C.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Mikrosystemtechnik ermöglicht die Realisierung von Strukturen, welche noch mit der Lichtmikroskopie sichtbar gemacht werden können. Um jedoch Unterschiede an der mikrostrukturierten Oberfläche oder Veränderungen an der Oberfläche der Katalysatoren zu beobachten, wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) herangezogen. Dabei werden die von der Oberfläche durch elastische Stöße rückgestreuten Elektronen über ein Linsensystem aus Spulen zur Bilderzeugung verwendet. Die Rasterelektronenmikroskopie er-

möglicht durch eine hohe Auflösung von $0,1 - 1 \mu\text{m}$ eine genaue Analyse der Oberflächenmorphologie der Katalysatoren.

Eine Vorbehandlung der Proben war nicht notwendig, da die Proben aus Vollsilber oder mit Silber gesputtert selbst ausreichend leitfähig waren, so dass es zu keinen lokalen Aufladungen durch den Elektronenstrahl und den damit verbundenen Ablenkungen kam. Selbst die Aluchrom-Proben, welche aus Edelstahl bestanden und mit α -Aluminiumoxid überzogen waren, zeigten keine Aufladungserscheinungen. Offensichtlich war die Schichtdicke des Aluminiumoxids noch gering genug, um eine Ableitung der Ladung durch den Edelstahl zu gewährleisten.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Oberflächenschichten wurde mit dem energiedispersive Röntgenspektrometer eine quantitative Mikrobereichsanalyse der Elementzusammensetzung durchgeführt. Die Methode beruht auf der elementspezifischen Röntgenstrahlung, welche durch die Bestrahlung mit energiereichen Elektronen hervorgerufen wird. Die dabei erhaltenen Energiespektren sind zuvor auf einen internen Standard geeicht worden, in diesem Fall auf elementares Kobalt.

Da es sich bei der energiedispersive Röntgenspektroskopie um eine semiquantitative Methode (Nachweisgrenze 0,1 Gew.-%) handelt, wurden bei jeder Probe die Röntgenstrahlung in mehreren Bereichen analysiert und die Werte entsprechend gemittelt. Zur Untersuchung von lokalen Unterschieden in der Elementverteilung auf den Proben wurde eine ortsabhängige energiedispersive Röntgenspektroskopieuntersuchung durchgeführt. Dazu wurde die Probe rasterweise Punkt für Punkt abgetastet, um einen Überblick über die einzelnen Elemente über die Probe zu erhalten. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden mehrere Elemente in einem Falschfarbenbild in einem Überblick zusammengefasst.⁴⁹

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs S-3500N der Firma Hitachi angefertigt. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie-Analysen erfolgten mit einem INCA Surveyor Imaging System der Firma OXFORD Instruments GmbH mit einer Energy 300 Software.

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Wie bei der Rasterelektronenmikroskopie wird bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ein Elektronenstrahl zur Abbildung der Struktur der Probe verwendet. Hierbei werden jedoch die dünn präparierte Proben vom Elektronenstrahl durchstrahlt. Die Abbildung der Probe erfolgt durch eine unterschiedliche Schwächung des Strahls an den verschiedenen Stellen der Probe. Die Abschwächung hängt dabei von der Ordnungszahl des Streuers, der Kristallinität und der Schichtdicke ab. Dabei sind je nach Beschleunigungsspannung Auflösungen von 0,2 – 10 nm zu erreichen. Die in dieser Arbeit gezeigten TEM-Bilder wurden mit einem Elmiskop 102-Gerät bei 80kV aufgenommen. Hierzu wurden Kupfernetzchen mit 400 mesh, welche mit einem 3 nm Graphitfilm überzogen waren, als Probenträger verwendet.⁵⁰

3.5 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

In der Photoelektronenspektroskopie (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy) werden durch ultraviolettes Licht (UPS) oder durch Röntgenstrahlen (XPS) Elektronen an der Oberfläche eines Festkörpers freigesetzt. Durch Messung der Energie dieser Elektronen werden Rückschlüsse auf die Elemente an der Oberfläche und auf ihren Bindungszustand gewonnen. Die Experimente werden normalerweise unter Ultrahochvakuumbedingungen von 2×10^{-9} mbar durchgeführt. Die hier gezeigten XPS-Spektren wurden mit einem Modell des Herstellers Kratos (Manchester) mit der Bezeichnung Axis Ultra aufgenommen. Als Analysestrahl wurde monochromatisierte Aluminium- K_{α} -Strahlung (1486,6 eV) verwendet. Um ein XPS-Tiefenprofil zu erhalten, wurde die Probe mit Argon-Ionen gesputtert. Dazu war es notwendig, die Kammer bis zu einem Vakuum von 1×10^{-7} mbar mit einer geringen Menge Argon (Reinheitsgrad 5.0) zu fluten. XPS-Tiefenprofile eignen sich zur Untersuchung der Oberflächen von Festkörpern, insbesondere von Metallen. Dabei wird die Probenoberfläche, wie in Abbildung 14 zu sehen, im Hochvakuum mit einem Primärionenstrahl, z. B. Argon, beschossen. Dadurch werden ionisierte Teilchen aus der Oberfläche herausgeschlagen (*Sputtern*). Diese Sekundärionen werden massenspektroskopisch analysiert. Das Verfahren wird so betrieben, dass nacheinander einzelne Schichten der Probenoberfläche abgetragen und analysiert werden können, woraus man ein Bild nicht

nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der Verteilung der Komponenten gewinnt.⁷

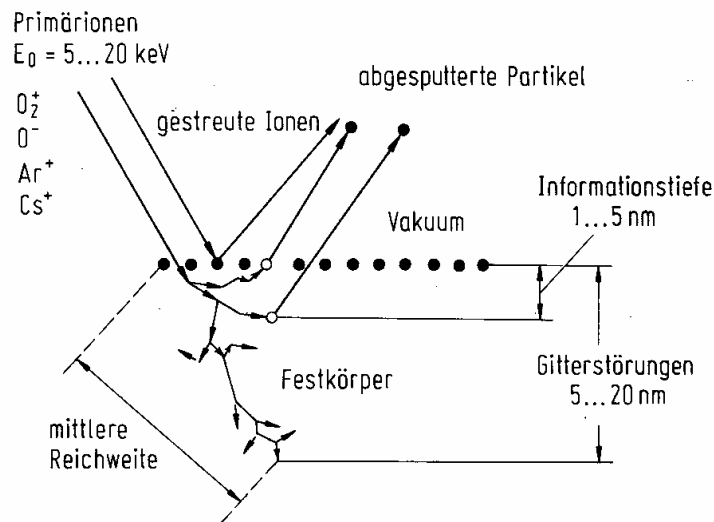


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Sputtern einer Oberfläche mit Argonionen.⁵¹

3.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) in Reflexion

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) dient zur Identifizierung der Phasen von Feststoffen. Die Messmethode beruht auf der Beugung der Röntgenstrahlen an den Elektronen der Atome, welche in den Netzebenen innerhalb der Kristallstruktur angeordnet sind. Die Diffraktogramme wurden in Bragg-Brentano-Geometrie an einem θ - θ -Pulverdiffraktometer von Stoe vermessen. Als Röntgenquelle wurde CuK_{α} -Strahlung ($1,5404 \text{ \AA}$) verwendet. Um zu gewährleisten, dass während der Messung über den gesamten Winkelbereich der Röntgenstrahl auf der Probe begrenzt bleibt und eine Überstrahlung verhindert wird, wurde die Messung mit einer automatischen Divergenzschlitzblende durchgeführt. Dadurch erhöhten sich die Intensitäten zu größeren θ -Winkeln. Auf die Identifikation der Oberflächenphase hatte dies keinen Einfluss, da die Positionen der einzelnen Reflexe aus den gemessenen Diffraktogrammen mit einer Datenbank (PDF-2) verglichen und zugeordnet wurden.

4 Ergebnisse und Diskussion: Aktivität von Vollsilberkatalysatoren

4.1 Darstellung von mikrostrukturierten Silberfolien

4.1.1 Darstellung der Mikrostruktur mittels Laser-LIGA

Das Laser-LIGA-Verfahren für die Darstellung des Katalysators entspricht dem für den Mikromischer zur Anwendung gekommenen Verfahren. Im Gegensatz zur Darstellung des Mikromischers wird hier Silber für die elektrochemische Abscheidung verwendet. Die so hergestellten polykristallinen Silberfolien mit der Länge und Breite von 9,5 mm haben eine Dicke von 300 μm mit jeweils 9 Kanälen. Diese sind 500 μm breit und 50 μm tief. Die geometrische Oberfläche des verwendeten Folienstapels von 14 Folien beträgt somit $1,32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. Eine Tiefe von nur 50 μm gewährleistet einen kurzen Diffusionsweg für die Reaktionsgase zur Katalysatoroberfläche⁵².

4.1.2 Darstellung der Mikrostruktur mittels Ätzen

Aufgrund der hohen Kosten für die Darstellung der mikrostrukturierten Folien im Laser-LIGA-Verfahren wurde alternativ ein Ätzverfahren verwendet. Hierzu wird, ähnlich wie bei der Herstellung von Computerchips, eine fotoresistente Lackschicht auf eine 200 μm starke Silberfolie aufgebracht. Durch Belichten der Oberfläche mit einem Negativ der auszuätzenden Struktur härtet der Lack aus. An den nicht belichteten Stellen kann somit der Lack aufgelöst werden. Diese Oberfläche ist für die Säure zugänglich, welche zum Auflösen des Silbers verwendet wird, um somit die Kanalstruktur zu erhalten. Der Ätzprozess wird alkalisch gestoppt und die 9,5 x 9,5 mm Folienstruktur mit einem Laser aus den Silberplatten herausgearbeitet.⁵³

Dabei konnte die Hinterfüterung der Struktur weiter herabgesetzt werden, so dass eine Foliendicke von 200 μm , im Gegensatz zu 300 μm im Laser-LIGA-Verfahren, erhalten wurde. Gleichzeitig konnte die Kanaltiefe von 50 auf 80 μm Tiefe erhöht werden. Dadurch kann-

ten 21 Folien an Stelle der 14 Laser-LIGA-Folien in das Stahlgehäuse eingelassen werden, was einer Erhöhung der geometrischen Oberfläche des Katalysators um einen Faktor von 1,58 auf $2,08 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ entsprach.

4.1.3 Mechanische Bearbeitung von Silberfolien

Als Alternative zu chemischen Verfahren für die Darstellung der Mikrostruktur wurde ein mechanisches Verfahren verwendet. Dazu wurde eine $250 \mu\text{m}$ starke Silberfolie (Goodfellow 99,95+%) mit einem $500 \mu\text{m}$ breiten Kreissägeblatt so bearbeitet, dass etwa $90 \mu\text{m}$ tiefe Kanäle in das Material gesägt wurden. Dieses Verfahren ist nicht geeignet, um besonders präzise Kanaltiefen zu erzeugen. Die Kanaltiefe variierte zwischen 80 und $100 \mu\text{m}$. Es zeigte sich jedoch, dass die so hergestellten Folien für die Oxidation von Ethen zu Ethenoxid zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, und keine signifikanten Unterschiede zu den Katalysatoren, welche im Laser-LIGA- oder Ätzverfahren gefertigt wurden, festzustellen waren. Um jedoch einem Einfluss der unterschiedlichen Fertigungsmethode auf den Vergleich von katalytischen Daten auszuschließen, wurde wenn nicht anders angegeben der gleiche Foliensatz zur Ermittlung der Daten verwendet.⁵⁴

4.1.4 Vergleich der Herstellungsmethoden im Experiment

Zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Herstellungsmethoden auf Aktivität und Selektivität wurde mit je einem Satz Folien aus LIGA-, Ätz- und Sägeherstellung ein Experiment unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. In Abbildung 15 sind die Reaktionsgeschwindigkeit und die Selektivität für die einzelnen Katalysatoren abgebildet.

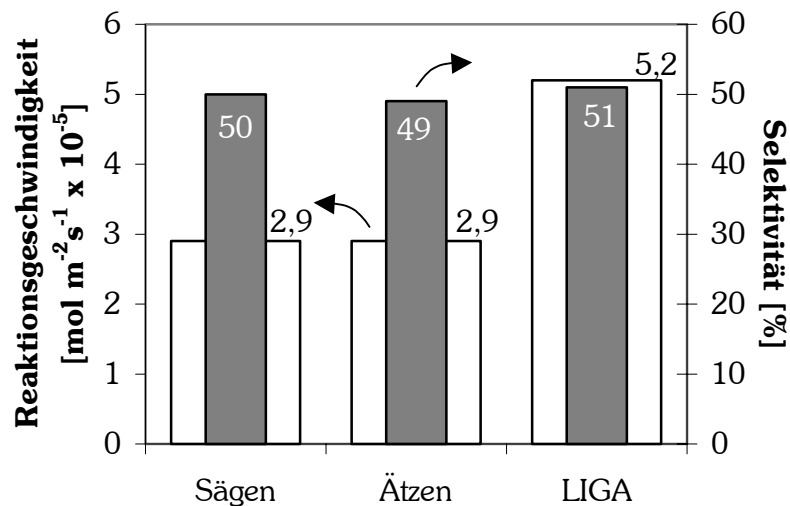


Abbildung 15: Vergleich der katalytischen Aktivität und Selektivität der nach unterschiedlichen Herstellungsmethoden dargestellten Silberkatalysatoren. Reaktionsbedingungen: 3 Vol.-% Ethen, 16,5 Vol.-% Sauerstoff, 5 bar, 270 °C und Verweilzeit von 1,3 s.

Es ist zu sehen, dass die einzelnen Katalysatoren alle eine Selektivität von etwa 50 % erreichen und sich somit kaum unterscheiden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Ätz- und Säge-Katalysator mit $2,9 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ identisch. Es ist jedoch augenfällig, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für den LIGA-Katalysator mit $5,2 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ um einen Faktor von 1,8 über dem für Ätz- und Säge-Katalysator bestimmten Wert liegt.

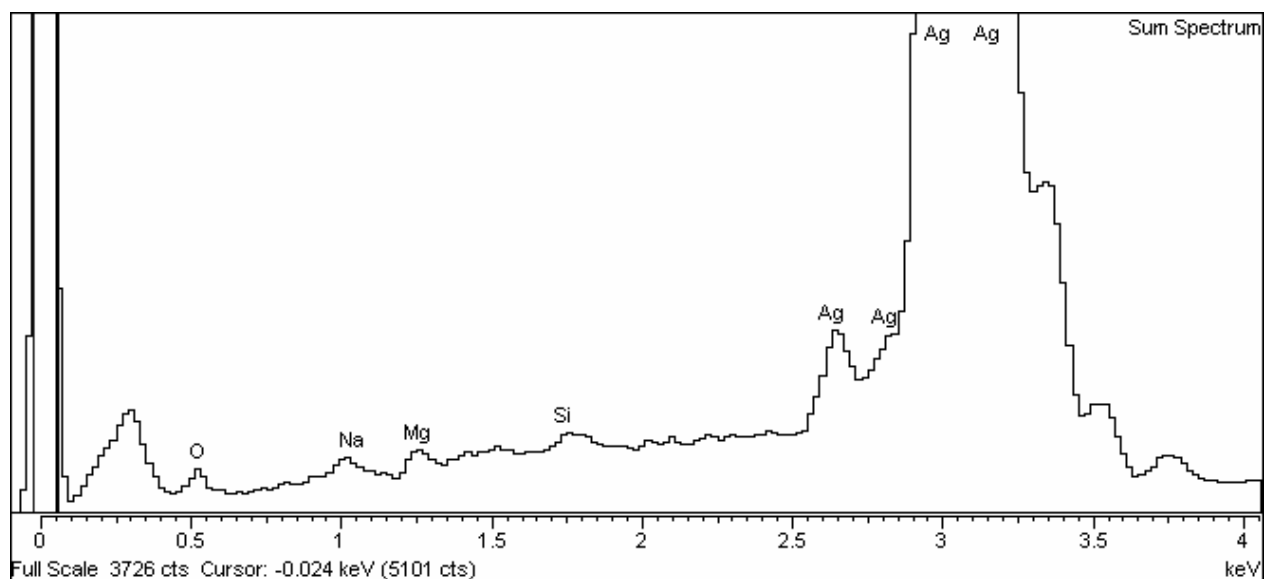


Abbildung 16: Energiedispersives Röntgenspektrum von der Silberoberfläche eines Reaktionskanals eines LIGA-Katalysators.

Der Unterschied in der Aktivität ist auf die Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetallen zurückzuführen. Es ist bekannt, dass Alkali- und Erdalkalimetalle, speziell Cäsium, aber auch Magnesium, einen positiven Einfluss auf die Aktivität und Selektivität von Silberkatalysatoren in der Ethenoxidation besitzen.⁵⁵ So findet man im EDX-Spektrum der Silberoberfläche (Abbildung 16) bei den nach der LIGA-Methode dargestellten Silberfolien geringe Mengen an Magnesium, aber auch Natrium und Silicium. Diese Verunreinigungen sind wahrscheinlich bei der anodischen Abformung der Mikrostrukturen aus dem galvanischen Bad mit aufgenommen und eingebaut worden. In Tabelle 9 sind die Anteile der einzelnen Elemente aufgelistet. Der Anteil von Magnesium liegt zwar hier im Prozentbereich, jedoch ist eine genaue Mengenangabe wegen der semiquantitativen Messmethode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (siehe Kapitel 3.2) nicht möglich. Die Anwesenheit von Magnesium kann jedoch als gesichert angesehen werden.

Element	Gewichts-%	Atom-%
O	4,7	24,1
Na	0,7	2,4
Mg	0,5	1,7
Si	0,3	0,7
Ag	93,9	71,1

Tabelle 9: Energiedispersiven röntgenspektroskopische Analyse der Elementverteilung an der Silberoberfläche eines LIGA-Katalysators.

4.2 Formierung des Katalysators

Die aus Vollsilber gefertigten Katalysatorfolien zeigten zunächst keine Aktivität, weder in der Epoxidierung von Ethen noch in der Totaloxidation von Ethen. Erst nach Anwendung eines abgewandelten (Evakuierung des Reaktors ist im Katalysestand nicht möglich) OAOR-Prozesses (Outgassing, oxxygen Adsorption, Outgassing, Reduction)⁵⁶ und einigen hundert Stunden Betriebsdauer unter Reaktionsbedingungen konnte eine katalytische Aktivität beobachtet werden. In der Literatur wird eine Oberflächenvergrößerung bis zu einem Faktor fünf für den OAOR-Prozess beschrieben⁵⁷.

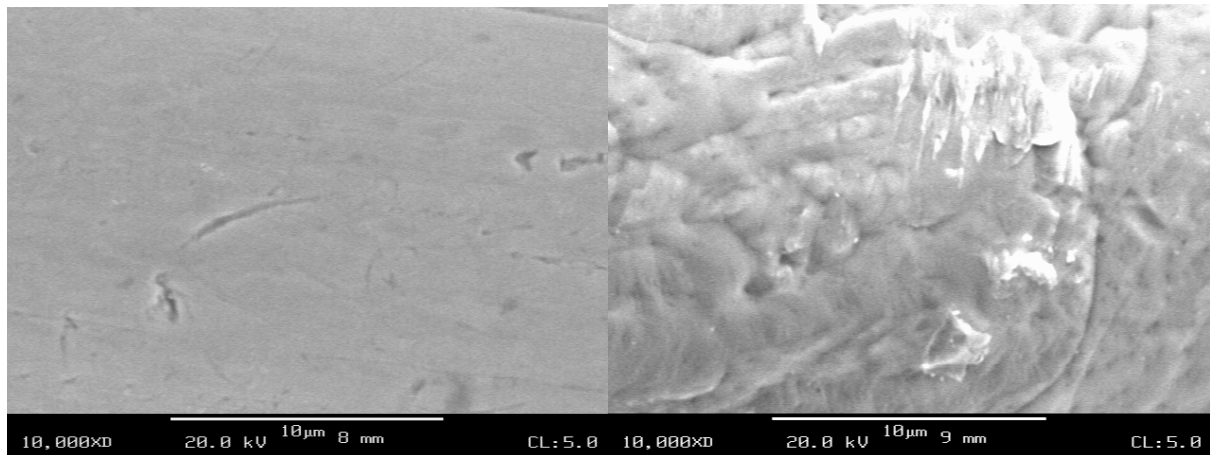


Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von Silberwolle vor (links) und nach (rechts) drei OAOR-Durchläufen.²⁸

Eine Bestimmung der Erhöhung der katalytischen Oberfläche mittels Chemisorption von Sauerstoff konnte für die hier verwendeten mikrostrukturierten Folien aufgrund der geringen geometrischen Oberfläche von $2,1 \times 10^4 \text{ m}^2$ pro Folie (LIGA) nicht erfolgen. Die Oberfläche einer Folie relativ zum Foliengewicht beträgt $7,03 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, was unter der Messgrenze von $4 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für eine Chemisorptionsmessung liegt. Zur Untersuchung, welchen Einfluss der OAOR-Prozess auf die Oberfläche von mikrostrukturierten Silbermaterialien hat, wurde ein Modellversuch an Silberwolle mit einem Durchmesser von $500 \mu\text{m}$ als Testsystem durchgeführt. Abbildung 17 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche vor und nach drei OAOR-Durchläufen. Es ist zu sehen, wie die Oberfläche durch den OAOR-Prozess aufgeraut wird.

Abbildung 18 zeigt, wie die adsorbierten Volumina von Sauerstoff in Abhängigkeit des Gesamtdrucks um einen Faktor zwei bis drei ansteigen. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Oberfläche im Falle einer Mikrostruktur im Mikrometerbereich um einen Faktor zwei bis drei erhöht. Gleichzeitig ist zu sehen, dass die Erhöhung bereits nach einem OAOR-Durchlauf erzielt wird und mit weiteren OAOR-Durchläufen nicht weiter gesteigert wird.²⁸

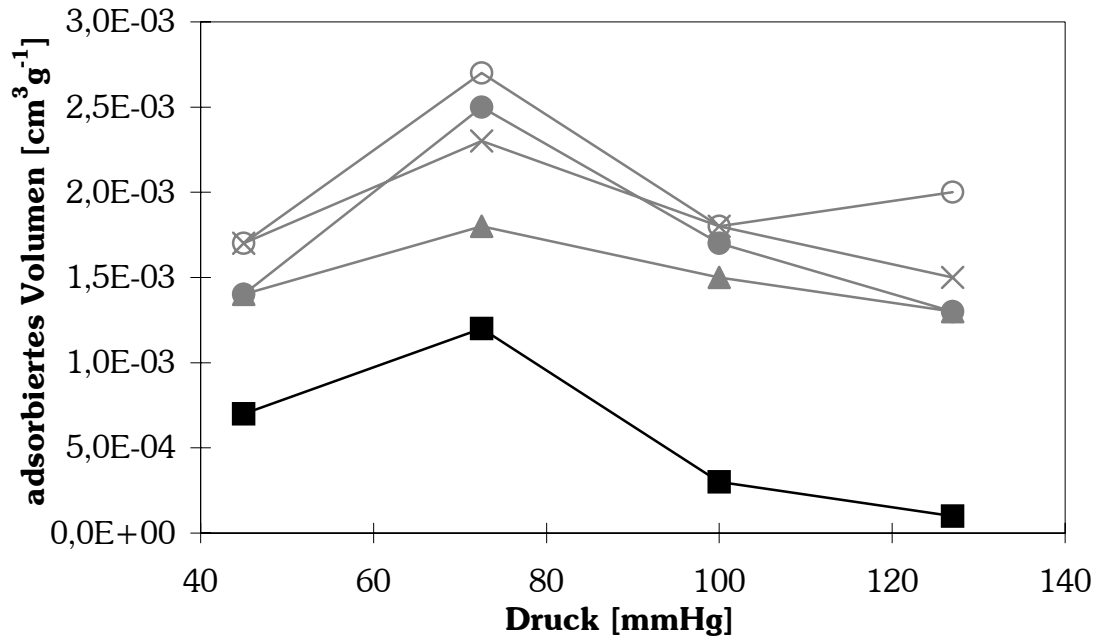


Abbildung 18: Isothermenplot für Silberwolle mit 500 μm Durchmesser vor (schwarze Quadrate), nach einem OAOR-Durchlauf (graue Vollkreise), zwei OAOR-Durchläufen (graue Dreiecke), drei OAOR-Durchläufen (graue Kreuze) und vier OAOR-Durchläufen (graue Leerkreise).²⁸

Der OAOR-Prozess ermöglicht aber nicht nur eine Erhöhung der katalytisch aktiven Oberfläche, sondern befreit gleichzeitig die Oberfläche von Verunreinigungen. Da eine genaue Bestimmung der katalytisch aktiven Oberfläche nicht möglich ist, sind alle Angaben, die sich auf die Oberfläche des Katalysators beziehen, immer auf die geometrische Oberfläche bezogen. Um den Einfluss durch die Veränderung der Morphologie der Katalysatoroberfläche möglichst gering zu halten, wurden alle Experimente, welche in einzelnen Diagrammen aufgeführt sind, aufeinander folgend durchgeführt. Eine Veränderung der katalytischen Aktivität von mehr als 15 % über mehr als 1000 Betriebsstunden konnte nicht beobachtet werden. Es ist jedoch zu erwähnen, dass die Selektivität mit steigender Betriebszeit abfällt. In Abbildung 19 ist zu sehen, wie die Selektivität von anfänglichen 53 % auf 44 % nach 700 Stunden Dauerbetrieb unter verschiedensten Reaktionsbedingungen absinkt. Dies ist auch für industrielle Katalysatoren bekannt, jedoch erst nach mehrjähriger Betriebszeit zu beobachten.

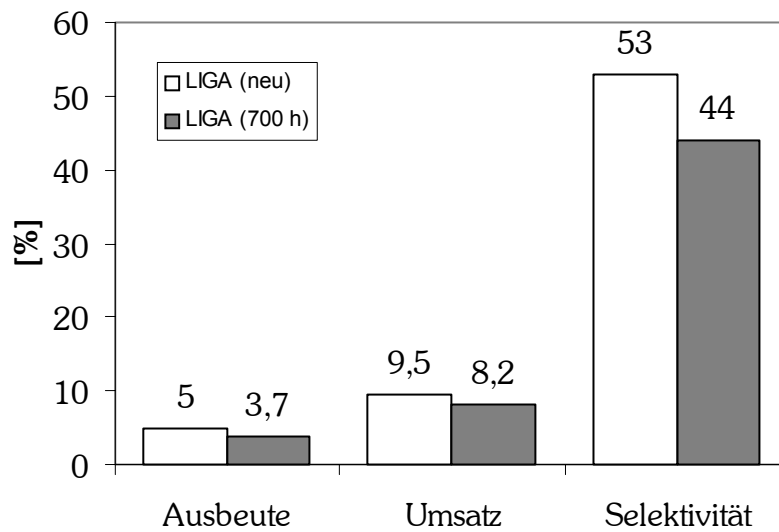


Abbildung 19: Vergleich der katalytischen Aktivität eines LIGA-Katalysators nach 700 Betriebsstunden bei unterschiedlichsten Betriebsbedingungen. Reaktionsbedingungen: 3 Vol.-% Ethen, 16,5 Vol.-% Sauerstoff, 5 bar, 270 °C und Verweilzeit von 0,072 s.

Nach dem Auftreten der ersten katalytischen Aktivität nach etwa 150 Betriebsstunden konnte, wie in Abbildung 20 zu sehen ist, während der ersten 120 Stunden, bis zum Erreichen eines stationären Zustandes ein langsamer Anstieg für die Ausbeute von Ethenoxid beobachtet werden. Dieser Prozess wird als Formierungsphase bezeichnet und wurde bereits für Silberkatalysatoren in der Ethenoxidation beschrieben.⁵⁸ Das Einsetzen der Aktivität bei einer Ausbeute von 0,7 Vol.-% an Ethenoxid liegt nicht an dem plötzlichen Einsetzen der Aktivität bei diesem Wert, sondern vielmehr an der Messgenauigkeit des Gaschromatographen. Extrapoliert man den in Abbildung 20 dargestellten Graphen auf null Prozent Ausbeute, so würde man in diesem Fall auf eine Formierungsphase von 140 Stunden kommen.

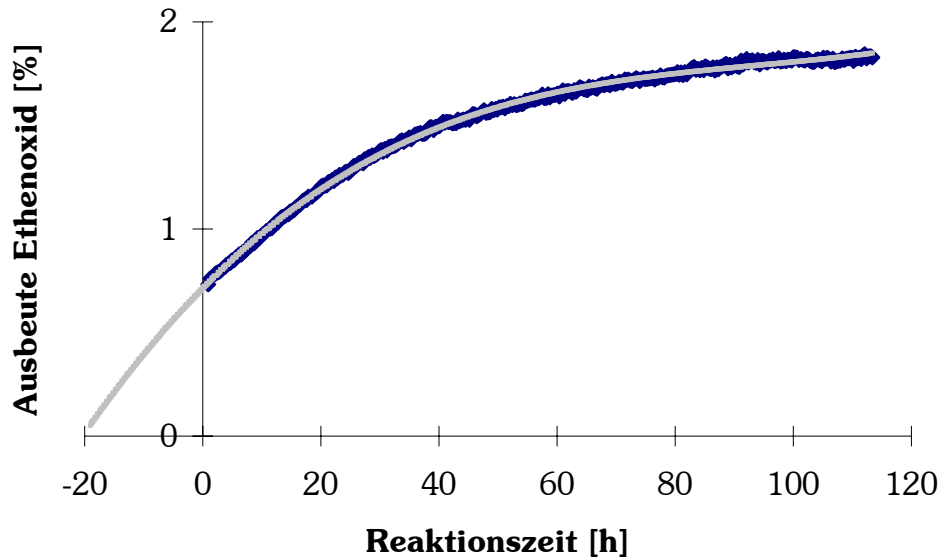


Abbildung 20: 1. Katalytische Aktivität eines LIGA-Katalysators als Beispiel für die Formierung des Silbers unter Reaktionsbedingungen (3 Vol.-% Ethen, 16,5 Vol.-% Sauerstoff, 239 °C, 5 bar und 4 ln h⁻¹).

Die Hauptursachen für den langen Zeitraum bis zum Erreichen eines stationären Zustands sind sowohl die Veränderungen der Silberoberfläche (siehe Kapitel 4.5) unter den Reaktionsbedingungen als auch die Einstellung eines Gleichgewichtes der einzelnen Sauerstoffarten, wie Oberflächen- und Gittersauerstoff. Dies wird belegt durch die Tatsache, dass eine erneute Formierung nach Änderung des Partialdruckes für Sauerstoff stattfindet.

Um den Einfluss dieser Formierungsphase auf die katalytischen Ergebnisse auszuschließen, wurden alle Messwerte, wenn nicht anders angegeben, nach dem Erreichen des stationären Zustands aufgenommen.

4.3 Einfluss verschiedener Parameter auf Aktivität und Selektivität

Nachdem der Katalysator seine Aktivität erreicht hatte, wurde zunächst die gemessene Aktivität mit Daten verglichen, wie sie bereits für polykristallines Silber veröffentlicht worden waren. Dabei wurde die bei einer Temperatur von 239 °C, einem Druck von 5 bar und einer Gaszusammensetzung von 3 Vol.-% Ethen und 16,5 Vol.-% Sauerstoff gemessene Reaktionsgeschwindigkeit von $4,8 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ⁵⁹ mit der von Tsybulya *et al.* festgestellten Reaktionsgeschwindigkeit von $1,7 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ⁶⁰ bei einer Temperatur von 230 °C,

Atmosphärendruck und einer Gaszusammensetzung von 2 Vol.-% Ethen und 7 Vol.-% Sauerstoff verglichen. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und die damit verbundene Kinetik (siehe Kapitel 4.3.4) durch den höheren Druck, so lässt sich ein Korrekturfaktor (KF) mit Gleichung 8 ermitteln.

$$KF = \frac{P_{\text{Ethen Exp1}}^a P_{\text{Sauerstoff Exp1}}^b}{P_{\text{Ethen Exp2}}^a P_{\text{Sauerstoff Exp2}}^b}$$

KF = Korrekturfaktor

p = Partialdruck

a, b = formalkinetische Reaktionsordnung

Gleichung 8: Korrekturfaktor für unter verschiedenen kinetischen Bedingungen ermittelte Reaktionsgeschwindigkeiten.

Gleichung 8 gibt nur den Korrekturfaktor der durch die Kinetik bedingten Unterschiede wieder. Um den durch die höhere Temperatur von 9 °C bedingten Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen, wird ein auf der Arrheniusgleichung basierender Korrekturfaktor (KF_T) mit Gleichung 9 ermittelt.

$$KF_T = \frac{e^{\frac{-E_a}{RT_{Exp1}}}}{e^{\frac{-E_a}{RT_{Exp2}}}}$$

Gleichung 9: Korrekturfaktor für unter verschiedenen thermischen Bedingungen ermittelte Reaktionsgeschwindigkeiten.

$$r_{\text{theo.}} = r_{\text{exp.}} \cdot KF \cdot KF_T$$

Gleichung 10: Ermittlung einer theoretischen Reaktionsgeschwindigkeit anhand der Korrekturfaktoren aus Gleichung 8 und Gleichung 9.

Eine Umrechnung der experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit auf die Bedingungen von Tsybulya *et al.* mit Gleichung 10 ergibt eine theoretische Reaktionsgeschwindigkeit von $1,86 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, was sehr gut mit den Daten von Tsybulya *et al.* übereinstimmt.

Im Gegensatz zu dieser Übereinstimmung scheint der von Kursawe *et al.* berichtete Wert von $6,04 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$ bei einer Temperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$, einem Druck von 3 bar und einer Gaszusammensetzung von 20 Vol.-% Ethen und 20 Vol.-% Sauerstoff bei Verwendung von polykristallinen, mikrostrukturierten Folien, vergleichbar denen in dieser Arbeit verwendeten, nicht mit der hier bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit übereinzustimmen. Berücksichtigt man auch hier die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und passt aus diesem Grund die von Kursawe *et al.* gemessene Reaktionsgeschwindigkeit den Bedingungen von Tsybulya *et al.* an, so erhält man eine theoretische Reaktionsgeschwindigkeit von $1,42 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$. Zur Zeit kann keine Erklärung für den deutlichen Unterschied um einen Faktor zehn gegeben werden, jedoch ist zu erwähnen, dass der von Kursawe *et al.* verwendete Mikrostrukturreaktor nicht mit einem vorgeschalteten Mikromischer ausgestattet war. Auf der anderen Seite konnten Kursawe *et al.* durch Verwendung von anodisch oxidierten Aluminiumfolien, welche mittels Gasphasen Deposition mit Silber beschichtet wurden, bei einer Temperatur von $230 \text{ }^\circ\text{C}$, einem Druck von 3 bar und einer Gaszusammensetzung von 4 Vol.-% Ethen und 96 Vol.-% Sauerstoff eine Selektivität von bis zu 60 % und sehr hohe Umsätze von bis zu 70 % bei einer Reaktionsgeschwindigkeit von $3,44 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$ erzielen.³⁶

4.3.1 Einfluss der Temperatur auf Aktivität und Selektivität

Nachdem der LIGA-Katalysator seine volle Aktivität bei $239 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht hatte, wurde durch Anheben der Temperatur versucht, den Umsatz zu erhöhen. Für industrielle Anlagen ist bekannt, dass sie bis zu einer Temperatur von $290 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben werden.² Aus diesem Grund wurde die Temperatur im Reaktor in $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – Schritten erhöht und die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Selektivität bestimmt (Abbildung 21).

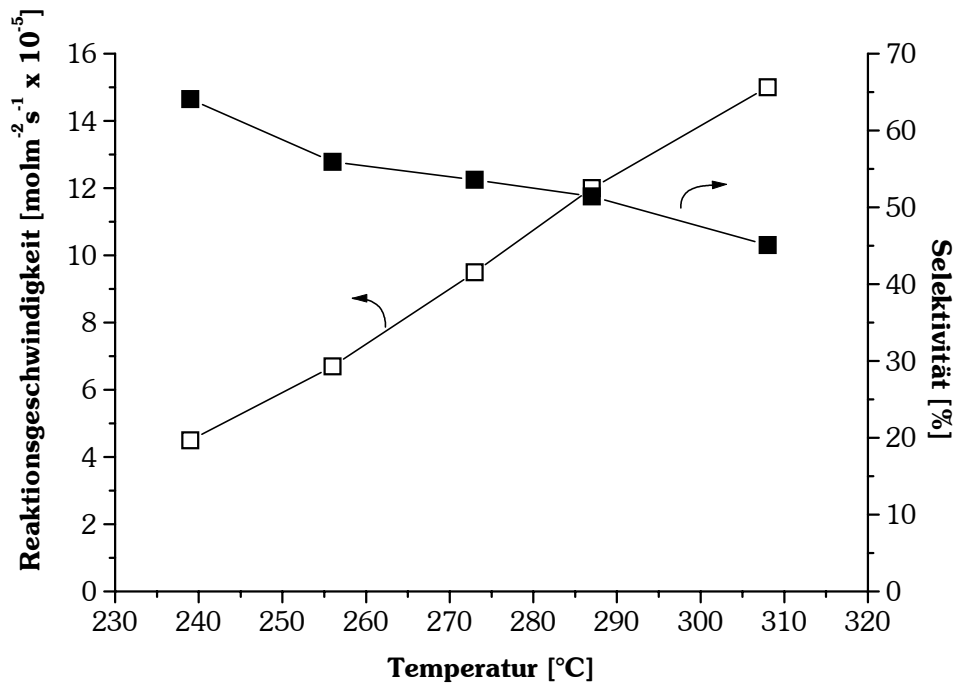


Abbildung 21: Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität für einen LIGA-Katalysator in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur. Reaktionsbedingungen: 3 Vol.-% Ethen, 16,5 Vol.-% Sauerstoff, 5 bar und Verweilzeit von 0,072 s.

Der Umsatz an Ethen steigt dabei von 4,3 % bei 239 °C auf 14 % an. Im gleichen Maß wie der Umsatz mit höherer Temperatur ansteigt, fällt die Selektivität von 64,1 % auf 45,1 % ab. Jedoch ist zu erwähnen, dass die erreichte Selektivität von 64 % bei den beschriebenen Bedingungen besser ist, als dies für polykristallines Silber mit 40 % zu erwarten gewesen war.^{61,62} Für die Daten bei 308 °C ist anzumerken, dass sie sich nur auf die Anfangsaktivität während der ersten 5 Stunden beziehen, da es bei dieser Temperatur zur Desaktivierung des Katalysator gekommen war.

Aus diesem Grund wurde für den Arrheniusplot (siehe Abbildung 22) und die daraus bestimmten Aktivierungsenergie von 47,7 kJ mol⁻¹ der Wert bei 308 °C nicht berücksichtigt.

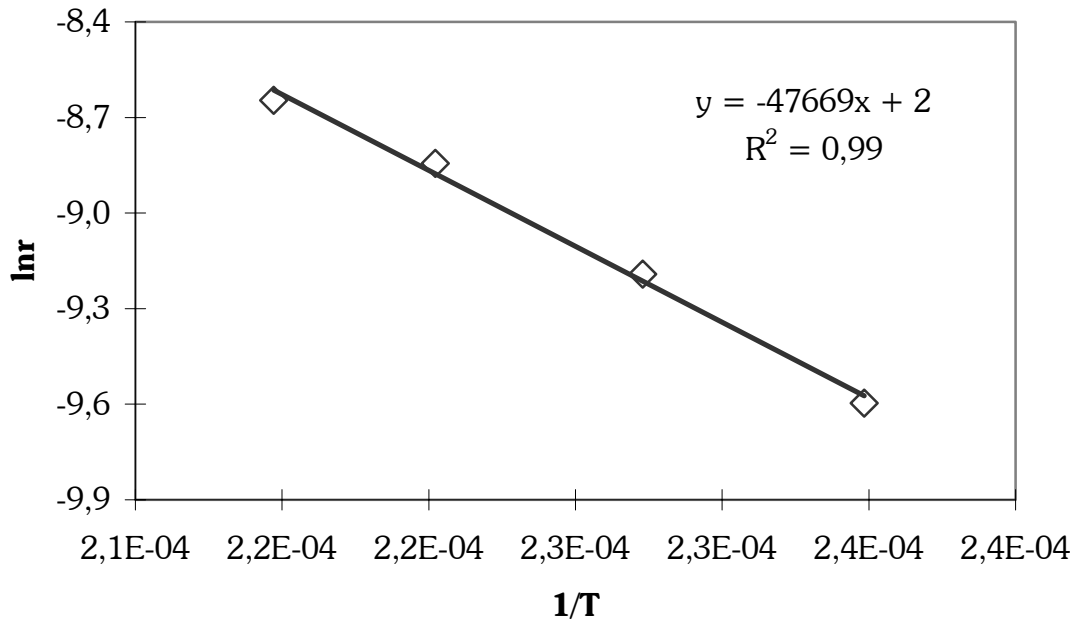


Abbildung 22: Arrheniusplot der in Abbildung 21 gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten zur Ermittlung der Aktivierungsenergie.

Ein entsprechendes Experiment bei vergleichbaren Versuchsbedingungen unter Variation der Temperatur von 230 °C bis 290 °C wurde mit einem Ätz-Katalysator durchgeführt. Dabei konnte eine Aktivierungsenergie von 49 kJ mol⁻¹ bestimmt werden, welche ebenfalls mit den Daten übereinstimmt, wie sie mit 45 bis 62 kJ mol⁻¹ in der Literatur⁶¹ zu finden sind.

4.3.2 Einfluss des Partialdrucks von Ethen auf Aktivität und Selektivität

Um den Einfluss des Partialdrucks von Ethen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde die Konzentration von Ethen in ca. 3 Vol.-%-Schritten von 3,4 Vol.-% (13600 Pa) auf 16,4 Vol.-% (65600 Pa) angehoben. Dabei wurden die restlichen Parameter bei einem Sauerstoffanteil von 50 % Sauerstoff, einer Temperatur von 290 °C, einem Gesamtdruck von 4 bar und einer Verweilzeit von 0,235 s konstant gehalten. Wie in Abbildung 23 zu sehen ist, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit höheren Partialdrücken von Ethen. Jedoch entspricht der Anstieg nicht dem, was für eine Reaktion erster Ordnung für Ethen zu erwarten wäre. Offensichtlich ist die Reaktionsordnung kleiner als eins (siehe Kapitel 4.3.4). Eine Erklärung für den nicht linearen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit könnte auf nicht differentielles Verhalten des Mikrostrukturreaktor bei höheren Umsätzen hinweisen (siehe 4.3.4).

Während die Selektivität fast konstant bleibt und lediglich um etwa 3 % abfällt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit von $2,28 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei 3,4 Vol.-% Ethen auf $5,28 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei 16,4 Vol.-% Ethen an.

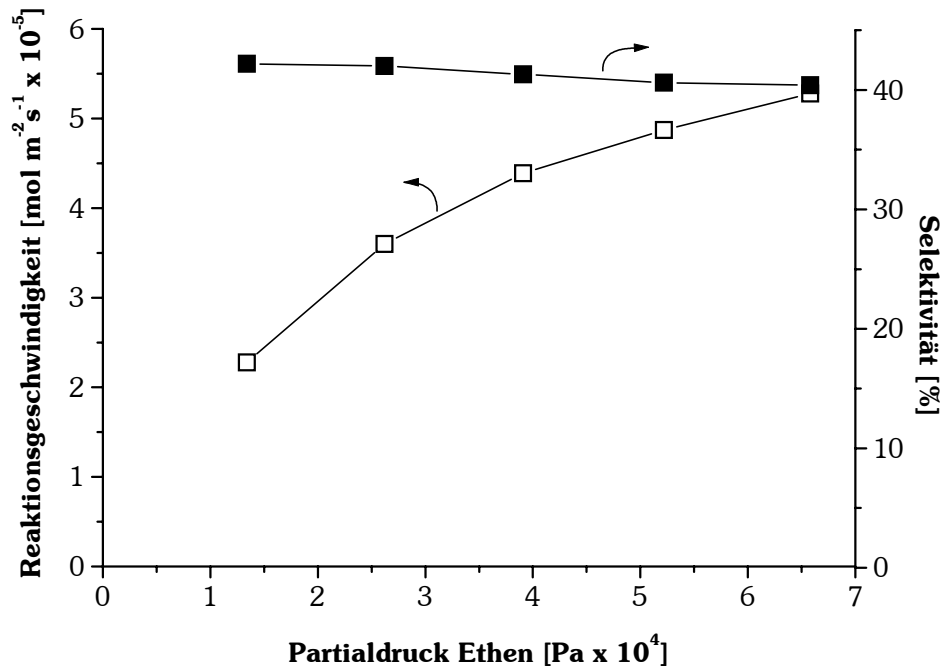


Abbildung 23: Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität für einen Ätz-Katalysator in Abhängigkeit vom Partialdruck von Ethen. Der Ethenanteil wurde von 3,4 % (13600 Pa) auf 16,4 % (65600 Pa) in ca. 3 %-Schritten angehoben. Reaktionsbedingungen: 50 % Sauerstoff, 290 °C, 4 bar und Verweilzeit von 0,235 s.

4.3.3 Einfluss des Partialdrucks von Sauerstoff auf Aktivität und Selektivität

Wie in Kapitel 2.1.2.2 bereits diskutiert wurde, muss aus sicherheitstechnischen Gründen ein Industriereaktor mit fetten Gasgemischen betrieben werden, um die Bildung von explosiven Gasgemischen zu verhindern. Das heißt, es werden Sauerstoffkonzentrationen zwischen 4 und 9 Vol.-% bei einer Ethenkonzentration bis 40 Vol.-% verwendet. Die besonderen Eigenschaften des Mikrostrukturreaktors machen es jedoch möglich, magere Gasgemische einzusetzen. Dies bedeutet, dass hohe Sauerstoffkonzentrationen über 9 Vol.-% eingesetzt werden können. Diese Gasgemische befinden sich im explosiven Bereich.

Um auch den Einfluss des Partialdrucks von Sauerstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde die Konzentration von Sauerstoff in 20 %-Schritten von 5 Vol.-%

(20000 Pa) auf 85 Vol.-% (340000 Pa) angehoben. Dabei wurden auch hier die restlichen Parameter konstant bei einem Ethenanteil von 15 Vol.-%, einer Temperatur von 290 °C, einem Gesamtdruck von 4 bar und einer Verweilzeit von 0,469 s gehalten. Wie in Abbildung 24 zu sehen ist, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit höheren Partialdrücken von Sauerstoff.

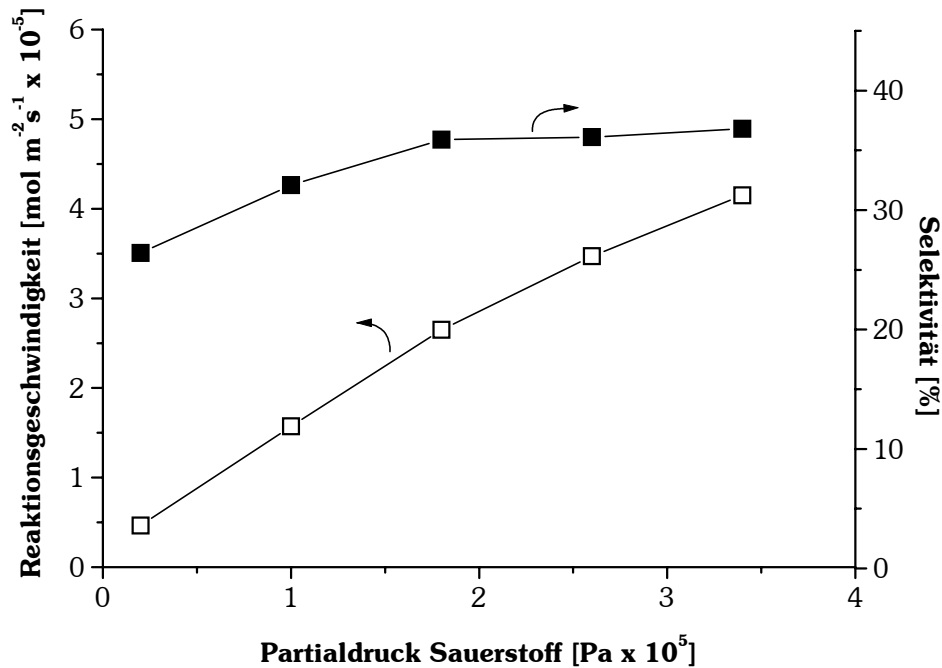


Abbildung 24: Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität für einen Ätz-Katalysator in Abhängigkeit vom Partialdruck von Sauerstoff. Der Sauerstoffanteil wurde in 20 Vol.-%-Schritten von 5 Vol.-% (20000 Pa) auf 85 Vol.-% (340000 Pa) angehoben. Reaktionsbedingungen: 15 Vol.-% Ethen, 290 °C, 4 bar und Verweilzeit von 0,469 s.

Anders als bei der Änderung der Ethenkonzentration bleibt die Selektivität hierbei nicht konstant, vielmehr steigt sie bis zu einer Sauerstoffkonzentration von 45 Vol.-% deutlich um 7 % an. Offensichtlich hängt die Selektivität der Reaktion im Mikrostruktureaktor vom Sauerstoffpartialdruck ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt von $4,7 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei 5 Vol.-% Sauerstoff auf $4,2 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei 85 Vol.-% Sauerstoff an. Dieser Anstieg entspricht nicht einer ersten Ordnung in Sauerstoff. Er ist aber deutlich größer als bei einer nullten Ordnung, wie man es bei einer vollständigen Bedeckung der Silberoberfläche mit Sauerstoff nach dem Eley-Rideal-Mechanismus (siehe Kapitel 4.3.4) erwarten würde. Über den positiven Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf Umsatz und Selektivität wurde in der

Literatur bereits berichtet. Jedoch ist zu erwähnen, dass die dafür zu Grunde gelegten Untersuchungen unter Hochvakuumbedingungen, wie sie in der *in-situ* Photoelektronenspektroskopie notwendig sind, erfolgten.¹⁶

Eine Erklärung für die selektivitätssteigernde Wirkung von höheren Sauerstoffpartialdrücken ist bereits in Kapitel 2.1.2 und in Abbildung 3 gegeben worden. Dabei wird durch den hohen Sauerstoffbedeckungsgrad und die Bildung von oberflächennahem *subsurface*-Sauerstoff die Ladungsdichte des adsorbierten Sauerstoffs herabgesetzt. Dadurch nimmt seine Elektrophilie und damit die Tendenz, die Doppelbindung des Ethens anzugreifen, zu. Diese Wirkungsweise entspricht mechanistisch der des als Oxidationsinhibitor verwendeten Chlors, aus Chlorkohlenwasserstoffen (siehe Kapitel 2.1.3.3.1 und Abbildung 4), welches ebenfalls durch seine elektronenziehende Wirkung die Ladungsdichte des Sauerstoffes herabsetzt.

4.3.4 Entwicklung und Überprüfung einer Formalkinetik

Aufgrund der in Kapitel 4.3.2 und 4.3.3 vorgestellten Ergebnisse lässt sich eine Formalkinetik auf der Basis eines Potenzansatzes der in Gleichung 11 gezeigten Form entwickeln.

$$r_{\text{Produkt}} = k p_{\text{Ethen}}^a p_{\text{Sauerstoff}}^b$$

Gleichung 11: Formalkinetik für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Partialdrücken und deren formalen Reaktionsordnungen bezüglich Ethen und Sauerstoff.²²

Anhand dieses kinetischen Ansatzes kann eine Einschätzung der Einflüsse der Partialdrücke der einzelnen Edukte gemacht werden. Die Anwendung eines solchen Ansatzes ist begrenzt, da die Exponenten nicht immer konstant bleiben und von Parametern wie Druck und Temperatur abhängen können. Solche Ansätze sind nicht allgemeingültig, können aber für einen begrenzten Parameterbereich in knapper Form einen Eindruck zum Einfluss der Reaktandenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit vermitteln. Dieser Formalkinetik liegt keine bestimmte Vorstellung über den Reaktionsmechanismus an der Oberfläche zu Grunde, wie z. B. dem Eley-Rideal- oder Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Für die Ethenoxidation wurde bewiesen, dass der Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert (siehe Kapitel 2.1.2) wird und mit dem Ethen aus der Gasphase reagiert.^{16,63} Für die Be-

stimmung der Kinetik im Fall von Eley-Rideal (Gleichung 12) ist es notwendig, den Bedeckungsgrad von Sauerstoff zu kennen. Dieser konnte jedoch mit den zur Verfügung stehenden Messvorrichtungen an den hier verwendeten Katalysatoren nicht ermittelt werden. Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abbildung 24 lässt jedoch darauf schließen, dass keine vollständige Bedeckung vorliegt, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ansteigt. Auch der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Ethenpartialdruck entspricht nicht der Gleichung 12, da sie nicht proportional ansteigt.

$$r = k \frac{K_{\text{Sauerstoff}} p_{\text{Sauerstoff}}}{(1 + K_{\text{Sauerstoff}} p_{\text{Sauerstoff}})} p_{\text{Ethen}}$$

r = Reaktionsgeschwindigkeit

k = Geschwindigkeitskonstante

p = Partialdruck

K = Adsorptionsgleichgewicht

Gleichung 12: Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit nach einem Eley-Rideal-Mechanismus.²²

Zur Ermittlung der Exponenten in Gleichung 11 wurden die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Ethenpartialdrücke (Kapitel 4.3.2) und verschiedene Sauerstoffpartialdrücke (Kapitel 4.3.3) doppellogarithmisch aufgetragen. In Abbildung 25 bis Abbildung 28 sind die grafischen Auftragungen zu sehen. Aus den ermittelten Steigungen erhält man die formale Reaktionsordnung der Eduktpartialdrücke in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit der Produkte.

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten wurden mittels differentieller Methode berechnet. Dieses ist nur bei einem differentiellen Betrieb des Reaktors erlaubt. Der Unterschied zwischen einer differentiellen zur integralen Betriebsweise liegt in der Vernachlässigung der entstehenden Konzentrationsgradienten von Produkten und Edukten über die Reaktorlänge.⁶ Massaldi *et. al.* konnten zeigen dass bis zu einem Umsatz von 15 % der systematische Fehler bei der Bestimmung von kinetischen Daten vernachlässigt werden kann⁶⁴. Sie konnten auch zeigen, dass der Einfluss durch nicht isothermes Verhalten eines Reaktors weitaus größer ist, als dies durch Konzentrationsgradienten der Fall verursacht wird. Ausgehend

von der Tatsache, dass der Mikrostrukturreaktor isotherm betrieben wird und der Umsatz bei fast allen Experimenten unter 15 % betrug, kann von einem differentiellen Betrieb ausgegangen werden.

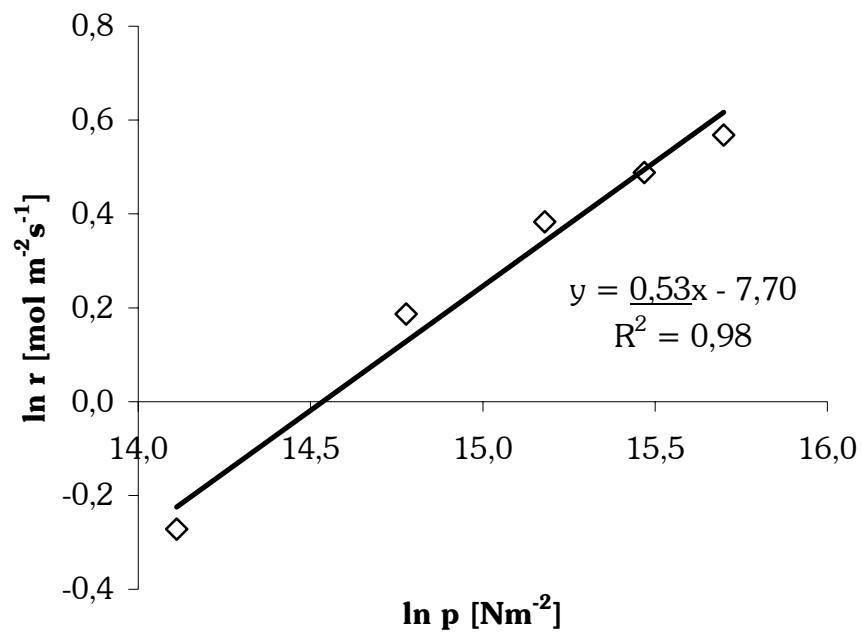


Abbildung 25: Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeit der Ethenoxidbildung gegen den Partialdruck von Ethen.

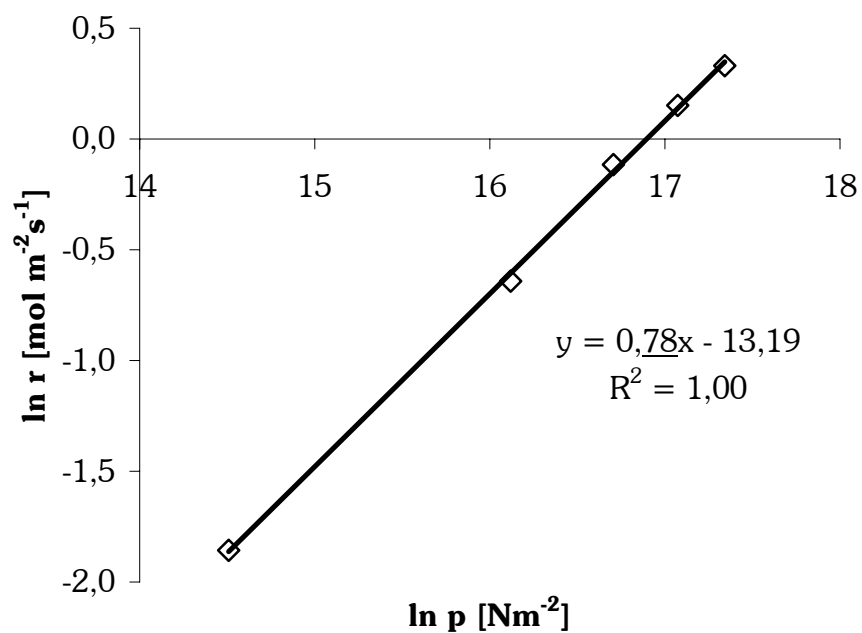


Abbildung 26: Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeit der Ethenoxidbildung gegen den Partialdruck von Sauerstoff.

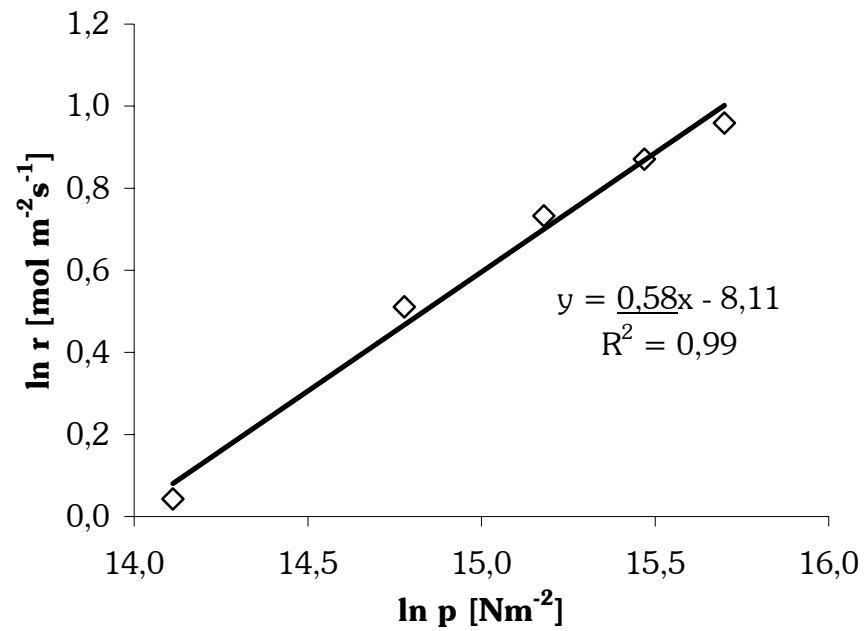


Abbildung 27: Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeit der Kohlendioxidbildung gegen den Partialdruck von Ethen.

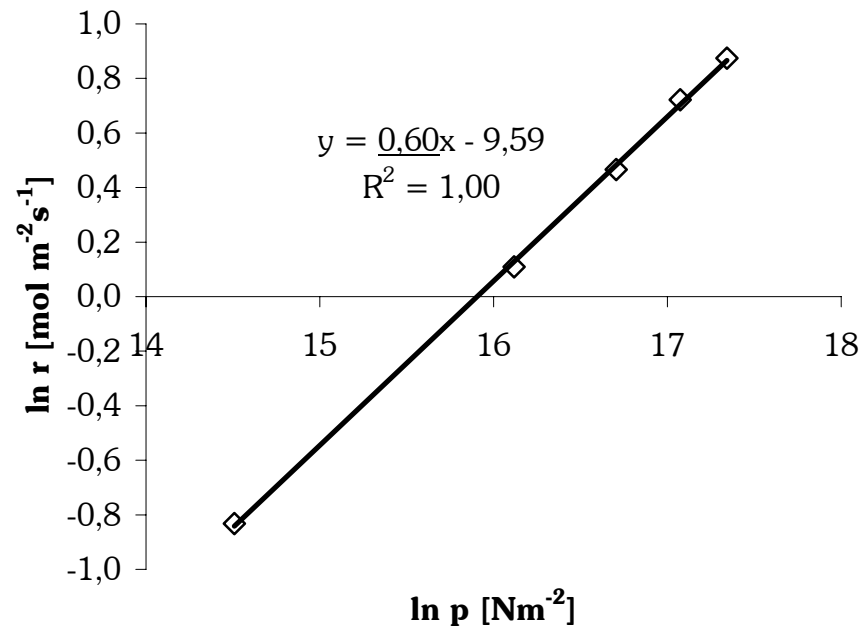


Abbildung 28: Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeit der Kohlendioxidbildung gegen den Partialdruck von Sauerstoff.

Die so in Tabelle 10 aufgeführten Reaktionsordnungen unterstreichen die in Kapitel 4.3.2 und 4.3.3 getroffenen Feststellungen. So kann anhand der etwas größeren Reaktionsordnung von 0,53 für Ethenoxid und 0,58 für Kohlendioxid in Ethen erklärt werden, warum die Selektivität mit steigendem Partialdruck von Ethen leicht abnimmt. Deutlicher ist der Unterschied der Reaktionsordnung in Sauerstoff für die Ethenoxidbildung mit 0,78 gegenüber der mit 0,60 für Kohlendioxid. Aus diesem Grund steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zu Ethenoxid mit höheren Sauerstoffpartialdrücken schneller an, als dies für das unerwünschte Nebenprodukt Kohlendioxid der Fall ist. Daraus resultiert eine höhere Selektivität zu Ethenoxid.

Reaktionsordnung	Ethen	Sauerstoff
Ethenoxid	0,53	0,78
Kohlendioxid	0,58	0,60

Tabelle 10: Abhängigkeit der Reaktionsordnung von Ethen und Sauerstoff zu dem Produkt Ethenoxid und dem Nebenprodukt Kohlendioxid.

Zur Überprüfung der hier entwickelten Formalkinetik in einem unabhängigen Experiment wurden Versuche bei konstanter Gaszusammensetzung von 7,5 Vol.-% Ethen und 42,5 Vol.-% Sauerstoff bei verschiedenen Gesamtdrücken durchgeführt. Die Temperatur wurde, wie bei den Versuchen in den Kapiteln 4.3.2 und 4.3.3, bei 290 °C gehalten. Um den Einfluss verschiedener Verweilzeiten auszuschließen, wurden der Massenfluss je nach Gesamtdruck angepasst und die Verweilzeit bei 0,469 s konstant gehalten.

In Abbildung 29 sind die gemessenen und berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten für die Gesamtdrücke von 4, 8 und 15 bar dargestellt. Es ist sehr gut zu sehen, wie der Verlauf der Selektivitätssteigerung durch Erhöhung des Gesamtdruckes vorausberechnet werden kann. Die konstante Abweichung von etwa 2 % ist wahrscheinlich Folge einer Alterung des Katalysators (siehe Abbildung 19), da zwischen den Experimenten zur Bestimmung der Kinetik und deren Überprüfung der Katalysator einige hundert Stunden unter Reaktionsbedingungen betrieben wurde. Dies erklärt wahrscheinlich auch die Abweichung der Kalkulation für die Reaktionsgeschwindigkeit für Ethenoxid bei einem Gesamtdruck von 15 bar, welche um fast 20 % von der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit abweicht. Im Hinblick auf die bereits erwähnten Einschränkungen bei der Entwicklung

der Formalkinetik ist diese Abweichung nicht unerwartet. Die Übereinstimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei 4 und 8 bar beweisen dagegen die Anwendbarkeit der ermittelten Formalkinetik.

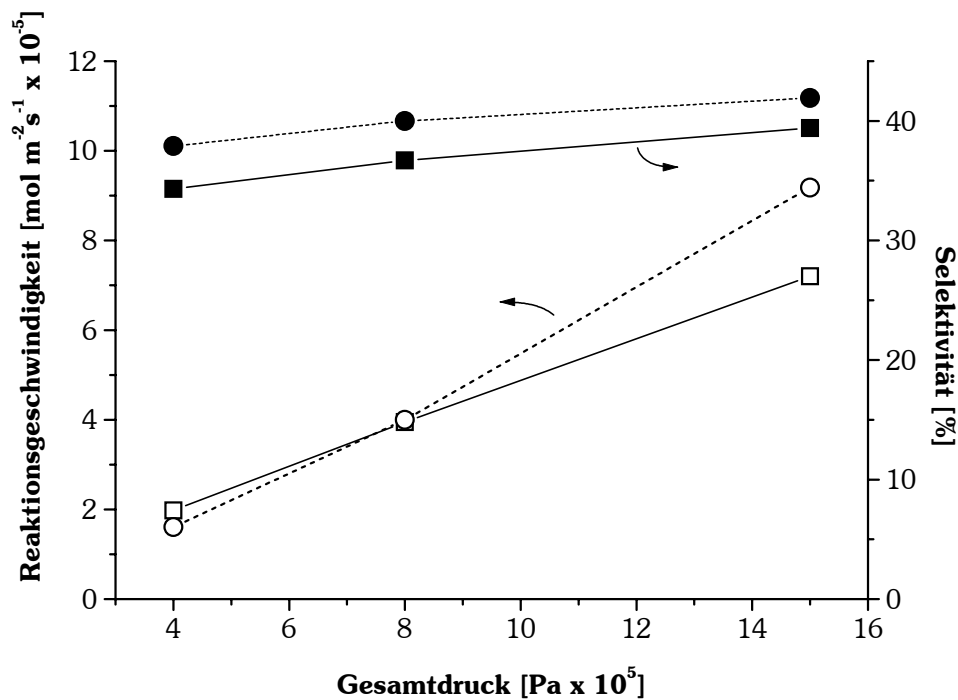


Abbildung 29: Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität für einen Ätz-Katalysator bei einer konstanten Verweilzeit von 0,469 s für verschiedene Gesamtdrücke (quadratische Datenpunkte) im Vergleich zu den mit der Formalkinetik (Daten aus Kapitel 4.3.2 und 4.3.3) berechneten Daten (runde Datenpunkte). Reaktionsbedingungen: 7,5 Vol.-% Ethen, 42,5 Vol.-% Sauerstoff und eine Temperatur von 290 °C.

4.3.5 Einfluss von Druck und Temperatur bei konstantem Massenfluss

In der Industrie wird die Oxidation von Ethen unter Drücken von 10 bis 30 bar betrieben. Durch das Anheben des Gesamtdrucks lassen sich so höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielen, dazu kommt, dass die Selektivität verbessert wird.

Beim Vergleich des Mikrostruktureaktors mit einem Industriereaktor wurde auf Grund der deutlichen Unterschiede zwischen den eingesetzten Katalysatorsystemen die Raum-Zeit-Ausbeute als Maßstab herangezogen. Diese gibt die Leistungsfähigkeit eines Gesamtsystems bezogen auf sein Volumen an. Hierfür wurde der Mikrostruktureaktor für einen Druck von bis zu 25 bar ausgelegt. Die Untersuchungen konnten jedoch nur bis zu einem

Maximaldruck von 20 bar durchgeführt werden, da der Vordruckregler des Katalysestandes nur bis zu diesem Druck einsetzbar war. Die Versuche zu Abbildung 30 wurden bei einer Temperatur von 230 bis 290 °C und einem Druck zwischen 2 und 20 bar durchgeführt. Um eine gute Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen, wurde aufgrund der Ergebnisse aus den Kapiteln 4.3.2 und 4.3.3 eine Gaszusammensetzung von 15 Vol.-% Ethen und 85 Vol.-% Sauerstoff gewählt. Der Massenfluss wurde bei 1 ln h^{-1} konstant gehalten.

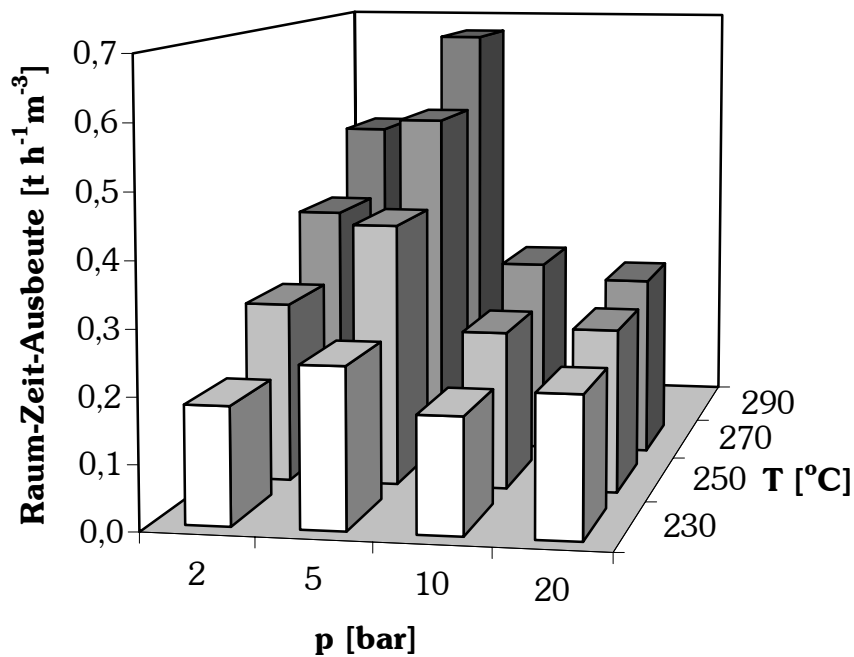


Abbildung 30: Raum-Zeit-Ausbeute für einen Ätz-Katalysator in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Der Massenfluss wurde nicht angepasst, so dass die Verweilzeit von 0,235 s für 2 bar und 290 °C auf 2,35 s für 20 bar und 290 °C ansteigt. Reaktionsbedingungen: 15 Vol.-% Ethen, 85 Vol.-% Sauerstoff und ein Massenfluss von 1 ln h^{-1} .⁵⁴

In Abbildung 30 sind die einzelnen Raum-Zeit-Ausbeuten gegen Temperatur und Gesamtdruck aufgetragen. Die maximale Raum-Zeit-Ausbeute von $0,67 \text{ t h}^{-1} \text{ m}^{-3}$ wird bei einem Druck von 5 bar und einer Temperatur von 290 °C gefunden, während eine weitere Steigerung des Gesamtdruckes keine weitere Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute erbringt. Vielmehr war eine Desaktivierung des Katalysators bei 290 °C und Drücken von 10 und 20 bar zu beobachten. Diese schnelle Desaktivierung machte es unmöglich, Datenpunkte für diese Bedingungen zu bestimmen, da nicht im stationären Zustand gemessen werden

konnte. Die geringere Raum-Zeit-Ausbeute bei 10 bar im Gegensatz zu 20 bar kann mit der Tatsache erklärt werden, dass die Experimente mit 10 bar Gesamtdruck nach denen mit 20 bar Gesamtdruck durchgeführt wurden. Dadurch hatte der Katalysator einen Teil seiner Aktivität verloren.

Die Desaktivierung des Silberkatalysators bei höheren Drücken könnte auf der Tatsache beruhen, dass der Massenfluss während aller Experimente konstant bei 1 ln h^{-1} gehalten wurde. Dies führt bei einer Druckerhöhung zu verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor. So steigt die Verweilzeit von 0,235 s bei 2 bar und 290 °C um einen Faktor von 10 auf 2,350 s bei 20 bar und 290 °C an. Die maximale Raum-Zeit-Ausbeute von $0,67 \text{ t h}^{-1} \text{ m}^{-3}$ wurde bei einer Verweilzeit von 0,588 s erzielt.

4.3.6 Einfluss von längeren Verweilzeiten auf Aktivität und Selektivität

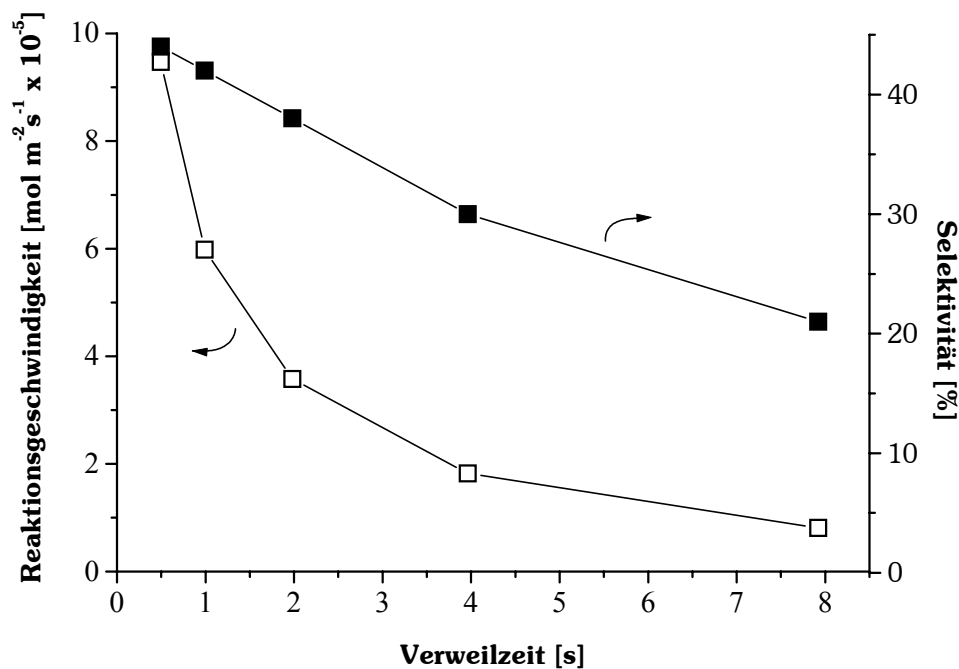


Abbildung 31: Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität für einen Ätz-Katalysator in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Reaktionsbedingungen: 5 Vol.-% Ethen, 50 Vol.-% Sauerstoff, 290 °C, 20 bar.

Die im vorherigen Kapitel 4.3.5 beschriebene Desaktivierung bei längeren Verweilzeiten und deren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators wurden in einem unabhän-

gigen Experiment untersucht. Dazu wurde bei konstanten Bedingungen der Massenfluss reduziert und somit die Verweilzeit verlängert.

Die Temperatur wurde konstant bei 290 °C, der Druck bei 20 bar und die Gaskonzentrationen bei 5 Vol.-% Ethen und 50 Vol.-% Sauerstoff gehalten. Durch Variation des Massenflusses konnten Verweilzeiten von 0,5 bis 8 s erreicht werden. In Abbildung 32 ist zu sehen, wie die Reaktionsgeschwindigkeit sehr schnell mit höheren Verweilzeiten abfällt. Gleichzeitig sinkt auch die Selektivität deutlich mit längeren Verweilzeiten. Bei 8 s Verweilzeit ist eine deutliche Desaktivierung zu beobachten, so dass in Abbildung 31 nur die Anfangsaktivität angegeben wurde. Dagegen wird bei einer Verweilzeit von 4 s keine Desaktivierung beobachtet und dabei ein Umsatz an Ethen von 24 % erzielt. Dies steht im Gegensatz zu der maximalen Verweilzeit ohne Desaktivierung von 0,588 s bei etwa 20 % Umsatz, die in Kapitel 4.3.5 beschrieben wurde. Eine Erklärung hierfür könnten die unterschiedlichen Partialdrücke für Ethen und Sauerstoff in beiden Experimenten sein. Für die Experimente in Abbildung 31 wurden im Vergleich zu Abbildung 30 (5 bar, 290 °C) die Partialdrücke von Ethen nur von $7,5 \times 10^4$ Pa auf 1×10^5 Pa angehoben, während für Sauerstoff im gleichen Fall der Partialdruck von $4,25 \times 10^5$ Pa auf 1×10^6 Pa angehoben wurde. Der Anstieg des Sauerstoffpartialdruckes ist somit um einen Faktor 1,76 höher als der der Ethenkonzentration. Offensichtlich hat auch hier der hohe Sauerstoffpartialdruck einen positiven Einfluss auf die Aktivität des Katalysators bei längeren Verweilzeiten.

4.3.7 Begründung für Desaktivierung

Um eine Ursache für die Desaktivierung der Silberkatalysatoren zu finden, wurde der selbe Ätz-Katalysatorsatz einerseits in seine aktivste und andererseits in seine inaktivste Form gebracht. Hierzu wurde der Katalysator unter den Bedingungen betrieben, bei denen er eine gute Aktivität gezeigt hatte. Dazu wurde der Reaktor bei einem Druck von 5 bar, einer Temperatur von 270 °C, 5 Vol.-% Ethen, 50 Vol.-% Sauerstoff und einer Verweilzeit von 0,250 s bis zum Erreichen der vollen Katalysatoraktivität betrieben. Danach wurden das Experiment abgebrochen und der Reaktor schnell abgekühlt. Anschließend wurde der Katalysatorkern aus dem Gehäuse entnommen und unter Schutzgas zur photoelektronenspektroskopischen Analyse gegeben.

Nach dieser Untersuchung wurde der selbe Katalysatorkern wieder eingesetzt und unter veränderten Bedingungen, welche eine Desaktivierung erwarten ließen, betrieben. Dazu wurden die oben genannten Bedingungen geändert. Der Druck wurde auf 20 bar, die Temperatur auf 290 °C, die Verweilzeit auf 8 s erhöht und gleichzeitig die Gaszusammensetzung beibehalten. Anschließend wurde erneut eine photoelektronenspektroskopische Analyse des Katalysatorkerns durchgeführt.

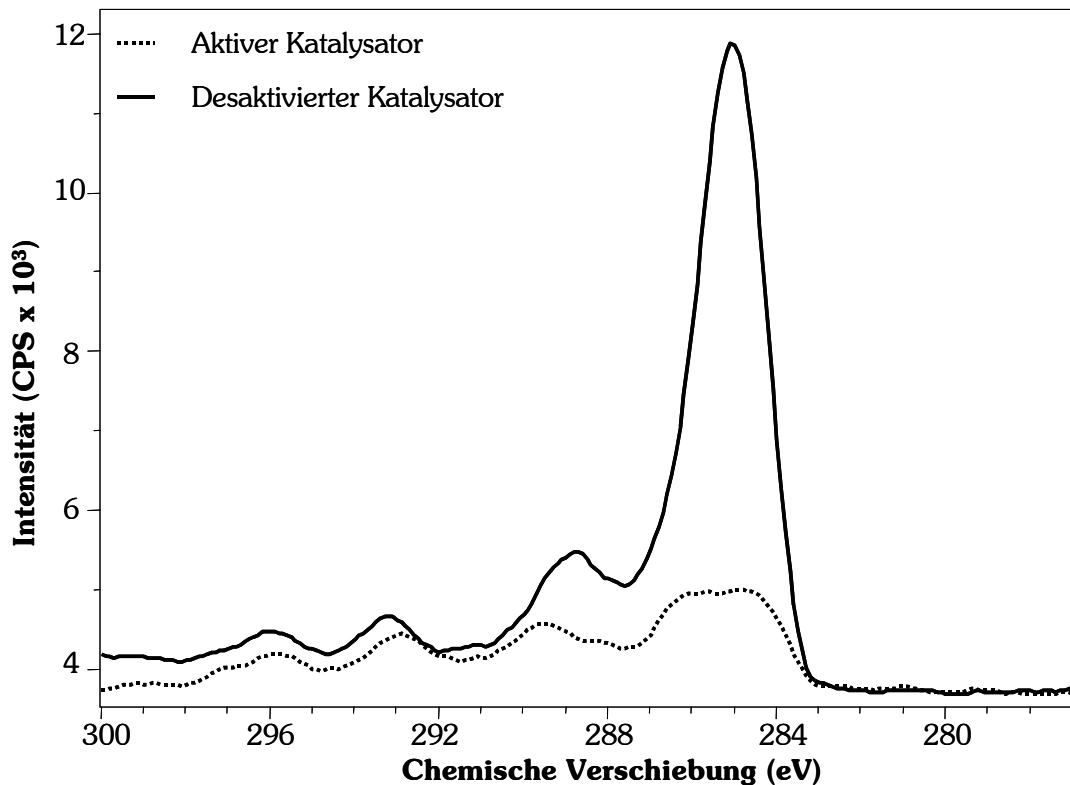


Abbildung 32: C1s Photoelektronenspektrum eines Ätz-Katalysators im aktiven und im desaktivierten Zustand.

Die C1s Photoelektronenspektren für einen aktiven und einen inaktiven Silberkatalysator sind in Abbildung 32 gezeigt. Es ist zu sehen, dass für den aktiven Katalysator nur schwache Signale zu finden sind. Jedoch kann für den inaktiven Katalysator ein deutliches Signal bei 285 eV beobachtet werden. Während die Signale von 290 bis 296 eV Kohlenwasserstoffverbindungen zugeordnet werden kann, ist der Wert von 285 eV charakteristisch für elementaren Kohlenstoff auf einer Silberoberfläche.⁶⁵ Offensichtlich wird durch die langen Verweilzeiten unter Reaktionsbedingungen elementarer Kohlenstoff auf der Oberfläche gebildet. Wahrscheinlich kommt es zu Zersetzungsreaktionen von an der Oberfläche gebilde-

ten Ethen-Sauerstoff-Komplexen oder von noch an der Oberfläche befindlichem Etheno-
xid.

Die Untersuchungen konnten, wie bereits beschrieben, nicht *in-situ* durchgeführt werden, so dass die Katalysatoroberfläche beim Aus- und Einbau mit Luft in Kontakt kam. Dieses könnte Veränderungen an der Oberfläche verursacht haben. Um diesem Problem zu begegnen, wurden die obersten Katalysatorschichten mit Argonionen gesputtert (siehe Kapitel 3.5), um ein Tiefenprofil des Katalysators zu erzeugen. In Abbildung 33 sind die relativen Konzentrationen von Ag, O, und C in Abhängigkeit von der Sputterzeit und somit der Profiltiefe gezeigt. Dabei entspricht eine Sputterzeit von 1000 s einer Profiltiefe von $2\ \mu\text{m}$.

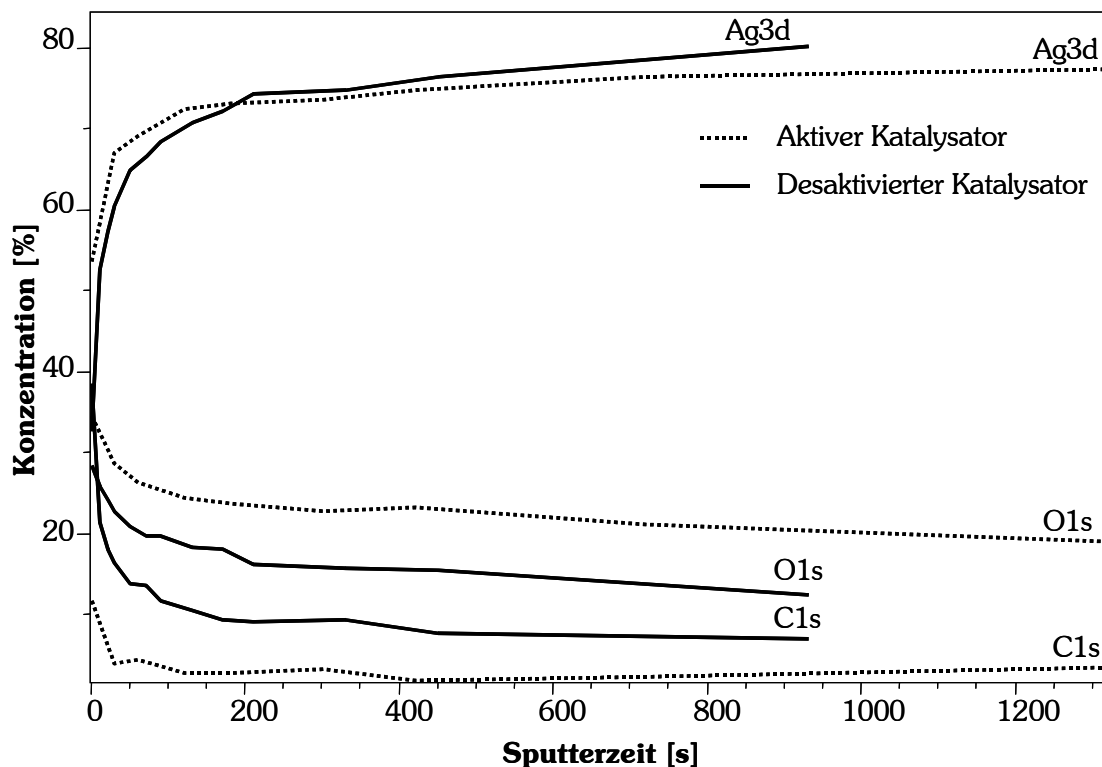


Abbildung 33: Tiefenprofile der relativen Konzentrationen von Silber(Ag3d), Sauerstoff(O1s) und Kohlenstoff(C1s) in Abhängigkeit von der Sputterzeit. Das Tiefenprofil wurde mittels Beschuss durch Argon-Ionen erzeugt, wobei eine Sputterzeit von 1000 s etwa einer Tiefe von $2\ \mu\text{m}$ entspricht.

Sowohl für den inaktiven als auch für den aktiven Katalysator nimmt die relative Konzentration von Kohlenstoff mit steigender Profiltiefe ab. Jedoch ist für alle Profiltiefen die Konzentration für den inaktiven Katalysator höher. Umgekehrt verhält es sich mit der relativen

Sauerstoffkonzentration, welche für den inaktiven Katalysator immer um etwa 10 % niedriger ist.

Somit scheint die Desaktivierung durch die Ablagerung von größeren Mengen an Kohlenstoff in den oberen Schichten des Katalysators begründet zu sein. Offensichtlich werden die aktiven Bereiche des Silberkatalysators durch Kohlenstoffablagerungen unzugänglich, womit die Aktivität des Katalysators insgesamt abnimmt.

4.3.8 Raum-Zeit-Ausbeuten bei konstanter Verweilzeit

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass sich zu lange Verweilzeiten negativ auf die Aktivität von Silberkatalysatoren auswirken. Durch Anpassen des Massenflusses und der daraus resultierenden konstanten Verweilzeit wurde untersucht, ob hieraus ein positiver Einfluss auf die Raum-Zeit-Ausbeute resultiert.

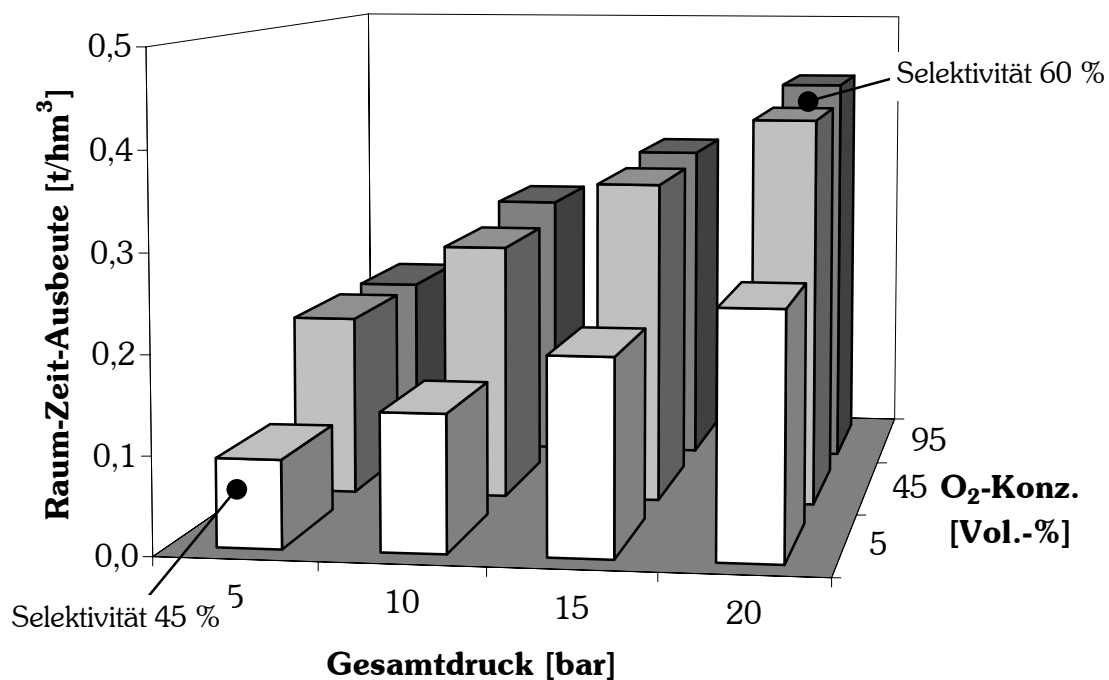


Abbildung 34: Raum-Zeit-Ausbeuten eines Säge-Katalysators in Abhängigkeit von Gesamtdruck und Sauerstoffkonzentration. Reaktionsbedingungen: 5 % Ethen, 290 °C und Verweilzeit von 0,707 s.

Abbildung 34 zeigt, wie mit steigendem Gesamtdruck von 5 bis 20 bar und einem Partialdruck von Sauerstoff von 5 Vol.-% bis 95 Vol.-% die Raum-Zeit-Ausbeute von $0,09 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ bis $0,43 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ ansteigt. Im selben Maße steigt die Selektivität von 45 % bei 5 bar Ge-

samtdruck und einer Sauerstoffkonzentration von 5 Vol.-% auf 60 % bei 20 bar und 95 Vol.-% Sauerstoffanteil an. Die geringere Raum-Zeit-Ausbeute von $0,43 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ im Gegensatz zu der maximalen Raum-Zeit-Ausbeute von $0,67 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ (Abbildung 30) kann mit dem um einen Faktor drei niedrigeren Ethenanteil von nur 5 % erklärt werden. Aufgrund der maximalen Durchflussmenge des Ethen-Massenflussreglers und der Erfordernis, bei hohen Drücken hohe Durchflussmengen zu gewährleisten, war hier eine Limitierung auf 5 % erforderlich.

Es zeigt sich auch hier, dass sich hohe Sauerstoffpartialdrücke positiv auf die Raum-Zeit-Ausbeute und die Selektivität auswirken. Dazu kommt, dass der Mikrostrukturreaktor unter für einen Industriereaktor äußerst kritischen Bedingungen sicher betrieben werden konnte.

4.4 Einfluss der Zugabe von 1,2-Dichlorethan (DCE)

In industriellen Prozessen wird 1,2-Dichlorethan als Oxidationsinhibitor zur Steigerung der Selektivität in ppm-Konzentrationen zugegeben. Über die Wirkungsweise wurde bereits in Kapitel 2.1.3.3.1 diskutiert. Obwohl mit 60 % Selektivität bei sehr hohen Raum-Zeit-Ausbeuten bereits ein für polykristallines Silber gutes Ergebnis erzielt werden konnte, sollte durch Zugabe von 1,2-Dichlorethan eine weitere Steigerung möglich sein.

Die Zudosierung des 1,2-Dichlorethans erforderte aufgrund des relativ geringen Massenflusses von maximal 6 l h^{-1} ein entsprechendes Dosiersystem. Um eine Konzentration im ppm-Bereich gewährleisten zu können, musste eine Flüssigkeitszudosierung im Bereich einiger Nanoliter pro Minute erfolgen. Hierfür wurde eine Spritzkolbenpumpe eingesetzt, deren geringste Förderleistung 10 nl min^{-1} (Herstellergarantie liegt bei 20 nl min^{-1}) beträgt. Dies bedeutet, dass bei einem Massenfluss von 5 l h^{-1} eine 1,2-Dichlorethan-Konzentration von 35 ppm vorlag. Die Zudosierung erfolgte durch direktes Einspritzen des 1,2-Dichlorethans in den Ethengasstrom an der Stelle, wo die Edelstahlkapillare in den Ofen geführt wurde. Die hohen Temperaturen im Ofenbereich gewährleisteten ein vollständiges Verdampfen des 1,2-Dichlorethans.

Zur Untersuchung des Einflusses der Zugabe von 1,2-Dichlorethan wurde der Katalysator zunächst ohne 1,2-Dichlorethan betrieben. In Abbildung 35 ist abgebildete, dass der eingesetzte LIGA-Katalysator eine Raum-Zeit-Ausbeute von $0,78 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ bei einer Selektivität

von 52 % ohne Einsatz von 1,2-Dichlorethan erreicht. Die höhere Raum-Zeit-Ausbeute im Gegensatz zu den bisher erzielten Ergebnissen kann mit der kurzen Verweilzeit (siehe Kapitel 4.3.6) von 0,124 s und der Tatsache, dass es sich um einen frischen LIGA-Katalysator handelte, erklärt werden. Dieser wurde zuvor mit dem abgeänderten OAOR-Prozess aktiviert und besaß somit noch seine volle Leistungsfähigkeit.

Wie in Abbildung 35 zu sehen ist, wurden dann jeweils 35 und 100 ppm an 1,2-Dichlorethan zudosiert. Dabei konnte eine deutliche Verbesserung der Selektivität erzielt werden. Sie stieg um 16 % auf 68 % für 35 ppm und um 17 % auf 69 % für 100 ppm 1,2-Dichlorethan an. Wie zu erwarten war, verringerte sich dabei die Raum-Zeit-Ausbeute auf $0,42 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ für 35 ppm und auf $0,45 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ für 100 ppm. Eine Erklärung für den geringen Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute von 35 ppm nach 100 ppm kann nicht gegeben werden. Möglicherweise erfolgt die Zudosierung durch die Pumpe am untersten Limit nicht exakt, so dass eine genaue Unterscheidung zwischen 10 nl min^{-1} und 30 nl min^{-1} nicht möglich ist. Für 1,2-Dichlorethan ist aber auch bekannt, dass es sich positiv auf die Aktivität des Katalysators auswirken kann (siehe Kapitel 2.1.3.3.1). Dies scheint hier in Verhältnis zum Katalysator ohne 1,2-Dichlorethan-Zugabe nicht der Fall zu sein.

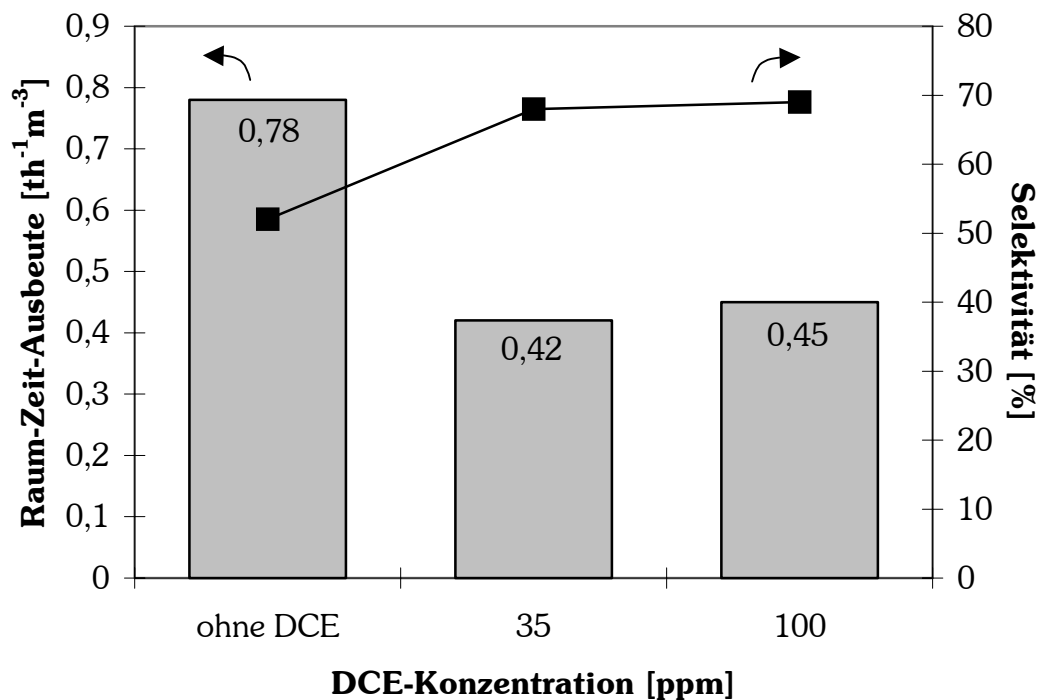


Abbildung 35: Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität für einen frischen LIGA-Katalysator ohne und mit Zugabe von 1,2-Dichlorethan (DCE) in den Eduktgasstrom. Reaktionsbedingungen: 6 Vol.-% Ethen, 30 Vol.-% Sauerstoff, 290 °C, 5 bar und Verweilzeit von 0,124 s.

Eine weitere Steigerung der 1,2-Dichlorethan-Konzentration über mehrere Stunden auf 300 ppm führte zu einem vollständigen Desaktivieren des Katalysators. Dieser ließ sich unter Reaktionsbedingungen, welche normalerweise für die Aktivierung des Katalysators verwendet wurden, nicht mehr regenerieren.

Eine röntgenographische Untersuchung ergab, wie in Abbildung 36 zu sehen ist, dass sich auf der Oberfläche Silberchlorid gebildet hatte. Die Bindung von Chlor an Silber in hohen Konzentrationen ist offensichtlich so stark, dass es unter Reaktionsbedingungen nicht mehr entfernt werden kann.

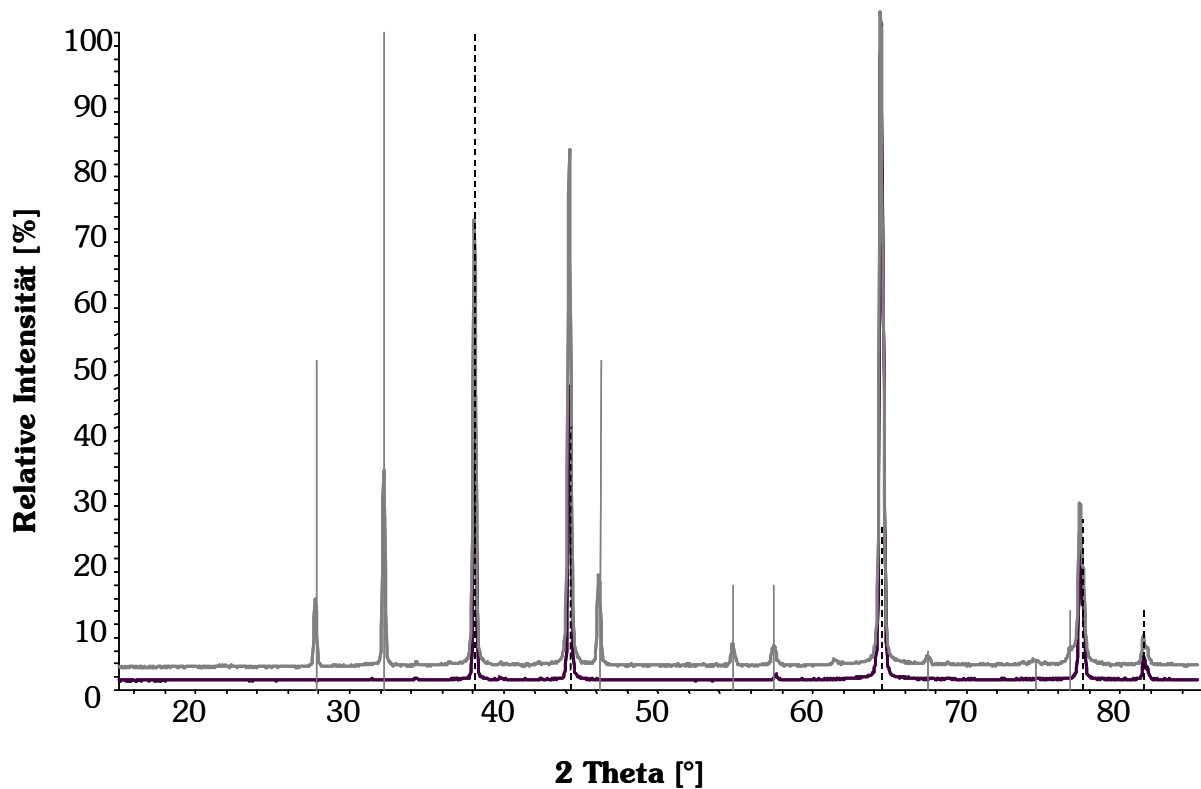


Abbildung 36: Röntgendiffraktogramme der Silberoberfläche eines Ätz-Katalysators nach Betrieb mit 300 ppm 1,2-Dichlorethan (graues Diffraktogramm) und nach Behandlung mit angepasstem OAOR-Prozess (schwarze Linie). Zum Vergleich sind die Reflexpositionen von Silber (schwarz gestrichelt) und Silberchlorid (graue Linien) angegeben.

Erst durch Anwendung des OAOR-Prozesses und der damit verbundenen Reduktion mit Wasserstoff bei 350 °C konnte die Oberfläche von Chlor gereinigt werden. In Abbildung 36 ist das Diffraktogramm der selben Oberfläche zu sehen, nachdem diese den Bedingungen des OAOR-Prozess ausgesetzt war. Es ist deutlich zu sehen, dass kein Silberchlorid auf der Oberfläche mehr vorhanden war. Der Katalysator konnte danach für weitere katalytische Untersuchungen eingesetzt werden.

4.5 Änderung der Morphologie der Vollsilberkatalysatoren

Silber kann in geschmolzenem Zustand sehr leicht Sauerstoff lösen, welcher dann beim Erstarren unter sichtbarem Aufplatzen der Oberfläche wieder entweichen kann. Dieser Effekt wird auch als *Sprätzen* bezeichnet.⁶⁶ Es ist jedoch auch bekannt, dass Silber sehr stark mit Sauerstoff unterhalb seines Schmelzpunktes interagiert. So kann sich Sauerstoff sehr gut im Silber an Gitterfehlstellen oder Zwischengitterplätzen lösen und bei höheren

Temperaturen aus der Struktur des Silbers wieder entweichen. Dieses geschieht meist spontan und führt zu einer Kraterbildung an der Oberfläche. Es kommt dabei aufgrund der Mobilität der Silberatome an der Oberfläche bei höheren Temperaturen zu signifikanten Änderungen der Oberflächenmorphologie.^{67,68,69,70}

Genauso wie das Aufrauen der Oberfläche durch diese Prozesse gefördert wird, kann es zum Sintern von kleinen Silberpartikeln kommen. Bereiche mit einer Wabenstruktur können agglomerieren und damit einen Teil ihrer Oberfläche verlieren.

Einen Eindruck von diesen Veränderungen vermittelt Abbildung 37, in der die Oberflächen der verschiedenen Silberkatalysatoren vor und nach dem Einsatz in der Oxidation von Ethen zu Ethenoxid gezeigt sind. Sehr gut zu sehen sind die Unterschiede in der Morphologie der Folienoberfläche vor dem Einsatz in der Reaktion, welche durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren verursacht wurden. Während durch das anodische Abscheiden eine relativ ebene, dennoch leicht raue Oberfläche erzeugt wird (siehe Abbildung 37A), verursacht das chemische Ätzen zur Darstellung der Kanäle eine schwammartige Oberflächenstruktur (Abbildung 37C). Das Ausarbeiten der Kanäle mit Hilfe eines Sägeblattes hinterlässt die charakteristischen Riefenspuren. In Abbildung 37E ist die Laufrichtung des Sägeblattes deutlich zu sehen.

Die Veränderungen durch den Einsatz in katalytischen Reaktionen, beruhen auf den bereits angeführten Eigenschaften des Silbers. So sind in Abbildung 37B und F deutlich die Kraterbildungen, verursacht durch *Sprätzen*, zu erkennen. Gleichzeitig ist in Abbildung 37D zu erkennen, wie das Schwammgebilde aus Abbildung 37C zusammengesintert und ein Großteil der Schwammstruktur verloren gegangen ist.

Da jedoch während der katalytischen Untersuchungen kein Einbruch an Aktivität für den Ätz-Katalysator beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Verkleinerung der katalytischen Oberfläche bereits während der Katalysatorpräparation mit dem angepassten OAOR-Prozess zur Aktivierung stattfand.

Die erheblichen Unterschiede der Oberflächenstrukturen zwischen den einzelnen Silberkatalysatoren vor und nach dem Einsatz in den katalytischen Experimenten machen deutlich, wie schwer eine genaue Bestimmung der aktiven Oberfläche eines Katalysators während der katalytischen Untersuchung ist. Deshalb sind alle Reaktionsgeschwindigkeiten in dieser Arbeit auf die geometrische Oberfläche der Mikrostruktur und nicht auf die aktive Oberfläche bezogen (siehe 4.2).

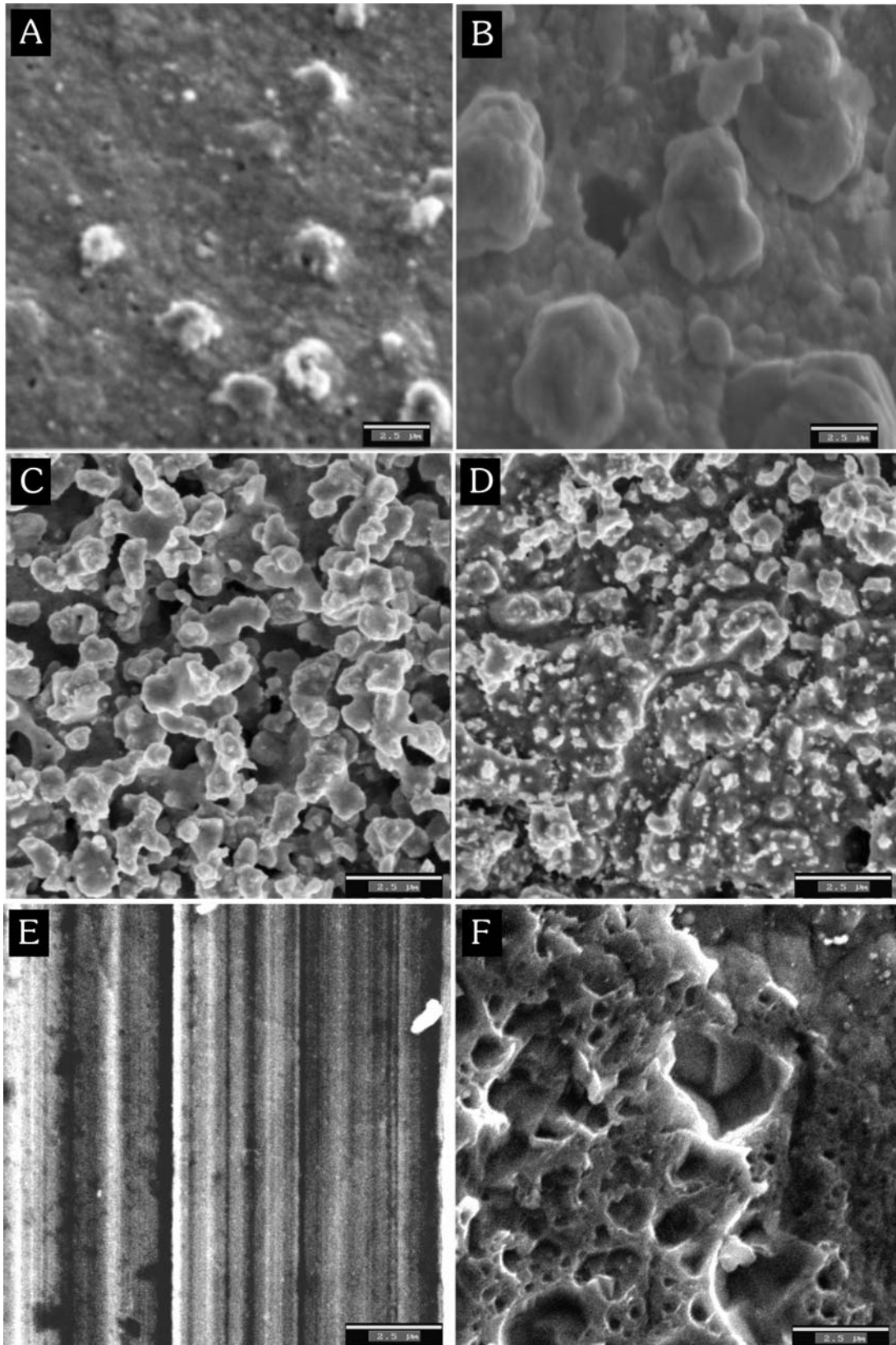


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächenmorphologie für einzelne Silberkatalysatoren nach über 1000 Betriebsstunden. Die Oberflächen eines LIGA-Katalysators vor (A) und nach (B), eines Ätz-Katalysators vor (C) und nach (D) und eines Säge-Katalysators vor (E) und nach (F) Einsatz als Katalysator.

5 Ergebnisse und Diskussion: Al₂O₃ geträgerte Katalysatoren

5.1 Darstellung von Aluminiumoxid Trägern auf mikrostrukturierten Folien

Zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit von Mikrostrukturreaktoren in der heterogenen Katalyse wurden in Kapitel 4 ausschließlich Vollsilberkatalysatoren verwendet. Für diese ist bekannt, dass ihre Selektivität relativ gering ist.^{61,62} Eine Möglichkeit, die Selektivität zu verbessern, bestand in der Anwendung von 1,2-Dichlorethan als Oxidationsinhibitor. Industriell wird nicht Vollsilber für die Oxidation von Ethen zu Ethenoxid eingesetzt, sondern auf α -Aluminiumoxid geträgerte Silberkatalysatoren. Das eingesetzte α -Aluminiumoxid hat dabei eine spezifische Oberfläche unter $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Obwohl Katalysatoren mit einer größeren spezifischen Oberfläche eine höhere Aktivität aufweisen, sind sie aufgrund ihrer deutlich geringeren Selektivität für die Ethenoxidation ungeeignet. Wahrscheinlich kann das polare Ethenoxid nur sehr langsam aus den engen Poren der Träger mit hohen spezifischen Oberflächen hindusdiffundieren und wird deshalb zu den Totaloxidationsprodukten Kohlendioxid und Wasser weiteroxidiert. Aus diesem Grund ist γ -Aluminiumoxid mit seiner hohen spezifischen Oberfläche als Träger ungeeignet.

Wie bereits in Kapitel 1 angesprochen, ist die Übertragung der Erkenntnisse aus großtechnischen Anlagen auf Mikrostrukturreaktoren nicht ohne Anpassungen möglich. Um die Strömungseigenschaften des Mikrostrukturreaktors beizubehalten, müssen die Kanäle frei von Verstopfungen bleiben. Dazu müssen der Träger und auch der Katalysator als Film auf die Reaktorwände aufgebracht werden. Hierfür gibt es unterschiedliche Methoden, wie das CVD oder das Sol-Gel-Verfahren. Eine weitere Strategie besteht darin, die Mikrostruktur in ein Material einzuarbeiten, welches durch Behandlung den Träger selbst darstellen kann. Kursawe *et al.* haben eine Methode für die Ethenoxidation entwickelt, bei der die mikrostrukturierten Folien aus Aluminium gefertigt und durch anodische Oxidation in Oxalsäure (ELOXAL[®]) anoxidiert wurden. Dabei bildete sich eine Aluminiumoxidschicht aus, welche

anschließend mit Silber bedampft werden konnten. Kursawe *et al.* konnte so 70 % Umsatz bei einer Selektivität von 70 % erzielen.³⁶

Eine weitere Strategie, eine α -Aluminiumoxidschicht auf einem mikrostrukturierten Träger zu erzeugen, besteht im Tempern von aluminiumhaltigen Stählen. Bei diesen Edelstählen segregiert bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C das Aluminium aus dem Kernmaterial an die Oberfläche und reagiert dort mit dem Luftsauerstoff, um eine Schicht α -Aluminiumoxid zu bilden. Solche Stähle werden als Träger für Abgaskatalysatoren im Automobilbau verwendet.^{71,72}

5.1.1 Beschichten durch Sol-Gel

Eine Möglichkeit zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit Aluminiumoxid stellt die Anwendung eines Sol-Gel-Prozesses da. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die vom IMM hergestellten mikrostrukturierten Folien vor Ort mittels eines Sol-Gel-Prozesses beschichtet. Dazu wurde Aluminiumtributylat als Vorläufer verwendet. Dieses wurde in iso-Propanol gelöst und mit Acetylaceton komplexiert. Die Hydrolyse erfolgte mit verdünnter Salpetersäure. Das so erhaltene Sol wurde durch Tauchbeschichtung einzeln auf die Folien aufgebracht, wo es geliert. Die Folien wurden getrocknet und bei 1000 °C kalziniert.⁷³

Zum Aufbringen des Silbers auf die Folien wurden diese über 48 Stunden in eine einmolare Silbernitratlösung gegeben und anschließend im Ofen bei 250 °C über fünf Stunden getrocknet. Direkt im Anschluss daran wurden die Folien in das für die mikrostrukturierten Folien vorgesehene Reaktorgehäuse eingebaut. Um das durch Gleichgewichtsadsorption aufgebrachte Silbernitrat zu Silber zu reduzieren, wurde für zwölf Stunden 500 mln h⁻¹ Wasserstoff bei 350 °C durch den Reaktor geleitet.²⁸

In anschließenden katalytischen Experimenten zeigten die so behandelten Katalysatorfolienplättchen keine katalytische Aktivität im Bereich von 250 °C bis 290 °C und bei Drücken von 2 bar bis 5 bar. Lediglich eine sehr geringe Menge an Kohlendioxid konnte bei höheren Temperaturen festgestellt werden, welche aber auf eine Leeraktivität des Katalysates selber zurückzuführen war.

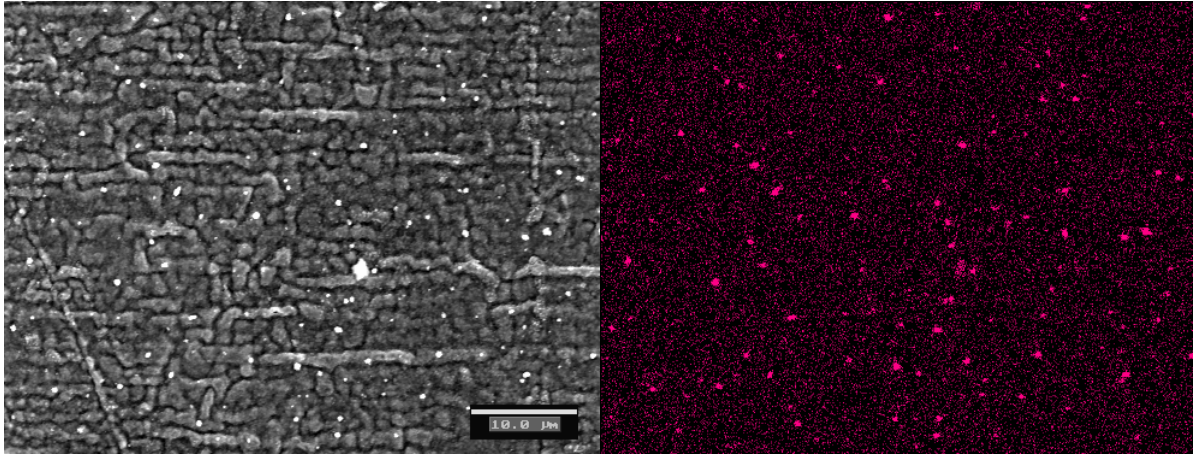


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (links) der beschichteten Edelstahlfolie und ortsaufgelöste energiedispersive Röntgen-Aufnahme für Silber (rechts). Die hellen Stellen (Silber) in der energiedispersiven Röntgen-Aufnahme korrespondieren mit den weißen Flecken im rasterelektronenmikroskopischen Bild.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Abbildung 38 links) der Folienoberfläche zeigt sehr kleine weiß erscheinende Punkte. Ein Vergleich der Positionen dieser Punkte mit den hellen Bereichen der ortsaufgelösten energiedispersiven Röntgen-Aufnahme (Abbildung 38 rechts) zeigt, dass es sich um kleine (100 bis 400 nm) Silberpartikel handelt. Auf der verhältnismäßig viel größeren Restoberfläche ist jedoch kein Silber zu finden.

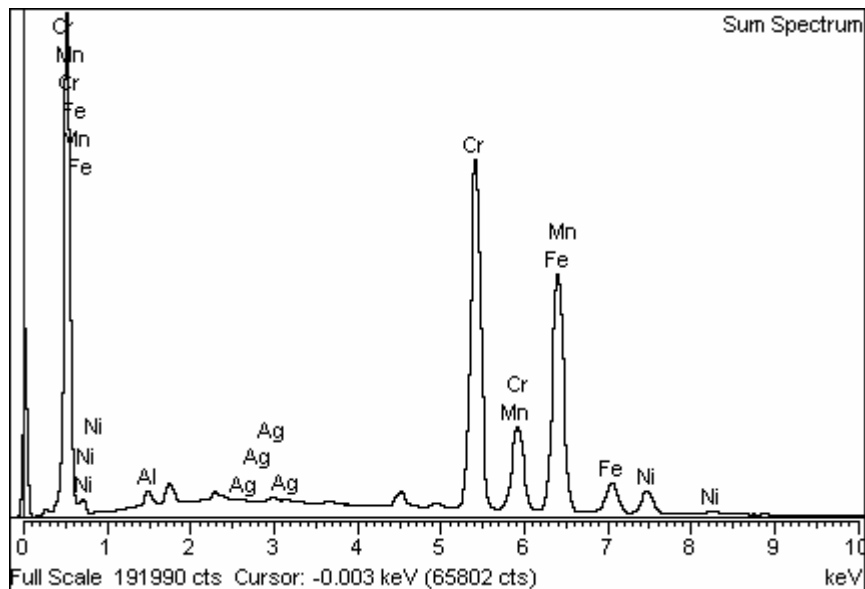


Abbildung 39: EDX-Spektrum des gesamten in Abbildung 38 gezeigten Bildausschnittes.

Das EDX-Spektrum des in Abbildung 38 gezeigten Bildausschnittes zeigt, dass kaum Silber auf der Oberfläche zu finden ist. Dies und die Tatsache, dass es sich um sehr kleine Silberpartikel (siehe Kapitel 5.3) handelt, erklären die fehlende Aktivität dieser Folienplättchen.

Element	Gewichts-%	Atom-%
Al K	1,1	2,3
Cr K	41,1	42,6
Mn K	7,1	7,0
Fe K	43,7	42,1
Ni K	6,3	5,8
Ag L	0,6	0,3

Tabelle 11: Elementverteilung anhand des energiedispersiven Röntgenspektrums in Abbildung 39.

Was jedoch viel augenfälliger ist, ist die Tatsache, dass nur ein sehr kleines Signal für Aluminium zu finden ist. Im Gegensatz dazu haben die Elemente, welche im Edelstahl vorliegen sehr hohe Intensitäten. Ausgehend davon, dass eine einige Mikrometer dicke Beschichtung Aluminiumoxid vorhanden sein sollte und die Eindringtiefe des Elektronenstrahles wenige Mikrometer beträgt, muss aufgrund der Elementverteilung aus Tabelle 11 und der daraus resultierenden geringen Menge an Aluminium angenommen werden, dass die Beschichtung mit Aluminiumoxid, nach der hier beschriebenen Prozedur nicht mehr auf der Oberfläche vorhanden ist.

Zur Überprüfung dieser Annahme und zur Untersuchung möglicher Ursachen wurde ein Röntgendiffraktogramm von der Oberfläche eines nach dem Sol-Gel-Herstellungsprozess dargestellten Folienplättchens aufgenommen. In Abbildung 40 sind sowohl das gemessene Diffraktogramm als auch die Positionen der Reflexe für α -Aluminiumoxid (A), Eisenoxid (M und H) und Edelstahl (E) zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass in dem gemessenen Diffraktogramm keine Reflexe zu finden sind, welche sich dem α -Aluminiumoxid zuordnen ließen. Auch andere Aluminiumoxidphasen sind nicht zu identifizieren. Einzig die Reflexe von Eisenhydroxid und die Reflexe von Edelstahl (75°) sind zu sehen. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass durch die Kalzinierung der Edelstahlfolien nach dem

Sol-Gel-Prozess deutliche Veränderungen an der Oberfläche aufgetreten sind. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C (Edelstahl hat einen Schmelzpunkt zwischen 1300 °C und 1400 °C) weisen die einzelnen Bestandteile des Edelstahls eine sehr hohe Mobilität auf. Dadurch können einzelne Eisenatome an die Oberfläche segregieren und mit dem Sauerstoff der Luft reagieren. Dieses Oxidationsprodukt legt sich über die Oberfläche und liegt bei Raumtemperatur als Eisenoxid vor.

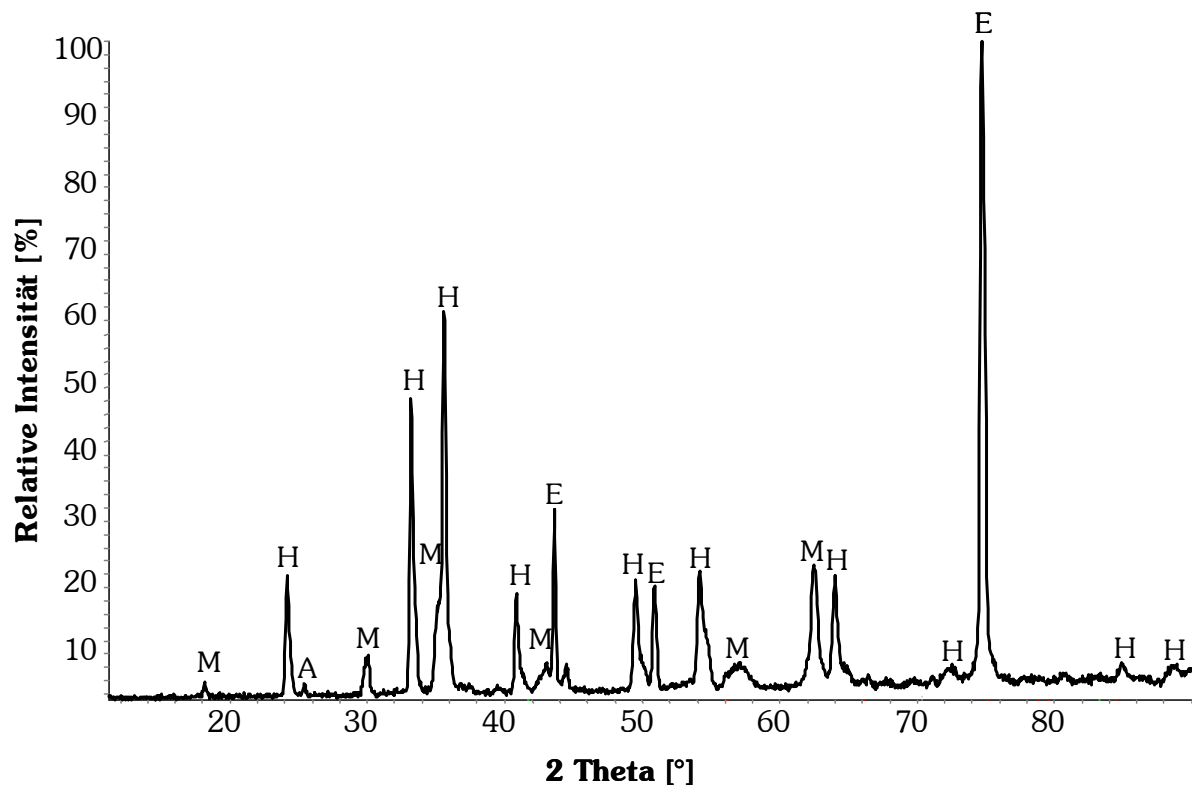


Abbildung 40: Diffraktogramm der mikrostrukturierten Oberfläche eines mit Sol-Gel-beschichteten Folienplättchens (unbenutzt). Zum Vergleich sind die Reflexpositionen von α -Aluminiumoxid (A), Magnetit (M), Hämatit (H) und Edelstahl (E) angegeben.

Katalytische Experimente die über einen Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt wurden, ergaben nur geringe katalytische Aktivität. So ist der höchste Umsatz von 3 % bei einer Gaszusammensetzung von 7,5 Vol.-% Ethen und 85 Vol.-% Sauerstoff, bei 270 °C, 5 bar und einer Verweilzeit von 0,338 s erzielt worden. Dabei lag die maximale Selektivität, wie in Abbildung 41 zu sehen, bei 18,1 %. Eisenoxid scheint sich als Träger für Silber nicht zu eignen, so dass es für den Einsatz in der Katalyse von Ethen zu Ethenoxid nicht eingesetzt werden sollte.

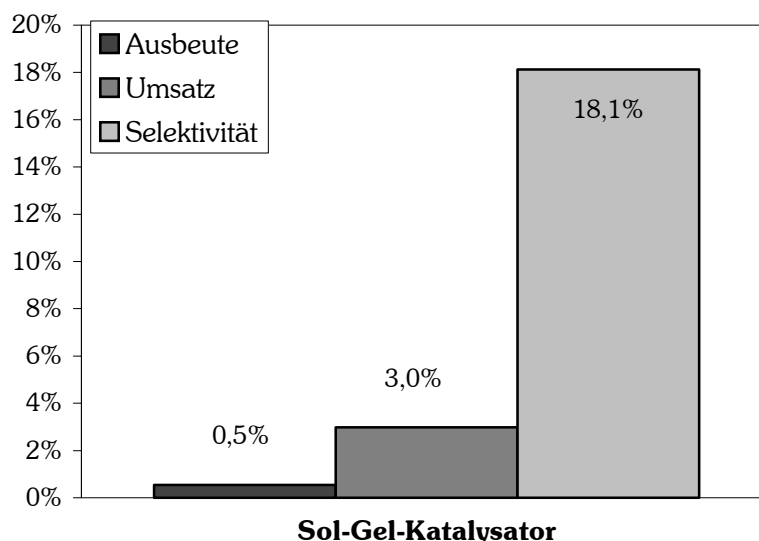


Abbildung 41: Katalytische Ergebnisse des Sol-Gel-Katalysators bei 7,5 Vol.-% Ethen, 85 Vol.-% Sauerstoff, 270 °C, 5 bar und einer Verweilzeit von 1,9 ln h⁻¹.

5.1.2 Beschichten durch CVD

Der CVD-Prozess (engl.: chemical vapor deposition) wurde bereits erfolgreich zur Darstellung von Aluminiumoxidschichten in Mikrostrukturreaktoren angewendet. Das Aufbringen einer amorphen Aluminiumoxidschicht erfolgt dabei mittels Einbringen von verdampftem Aluminiumtriisopropylat mit Stickstoff als Trägergas und Sauerstoff in das Mikrostrukturreaktorsystem.⁷⁴ Durch Aufheizen des Mikrostrukturreaktors erfolgt eine Zersetzung des Vorläufers Aluminiumtriisopropylat. Dabei reagiert dieses mit Sauerstoff und setzt sich als Aluminiumoxidschicht auf dem Edelstahl des Mikrostrukturreaktors ab.



Abbildung 42: REM-Aufnahme eines mittels CVD mit Aluminiumoxid beschichteten Folienplättchens.³³

In Abbildung 42 ist deutlich zu sehen, dass der Edelstahl mit Aluminiumoxid beschichtet wurde und die Oberfläche aufgeraut ist. Die zugängliche Oberfläche nimmt dabei um einen Faktor von 100 zu.^{28,39}

Diese Schicht kann mittels Gleichgewichtsadsorption mit Katalysatormaterial wie Silber oder Platin beladen werden. Dieses erfolgte bereits erfolgreich mit Platin als Aktivkomponente und wurde für die Durchführung der Knallgasreaktion in Mikrostrukturreaktoren erfolgreich eingesetzt (siehe Kapitel 2.2.2). Die Gleichgewichtsadsorption in der vorliegenden Arbeit erfolgte mit einer 1 M Silbernitratlösung, so dass, wie in Abbildung 43 zu sehen, das Silber auf der Aluminiumoxidschicht abgeschieden wurde.

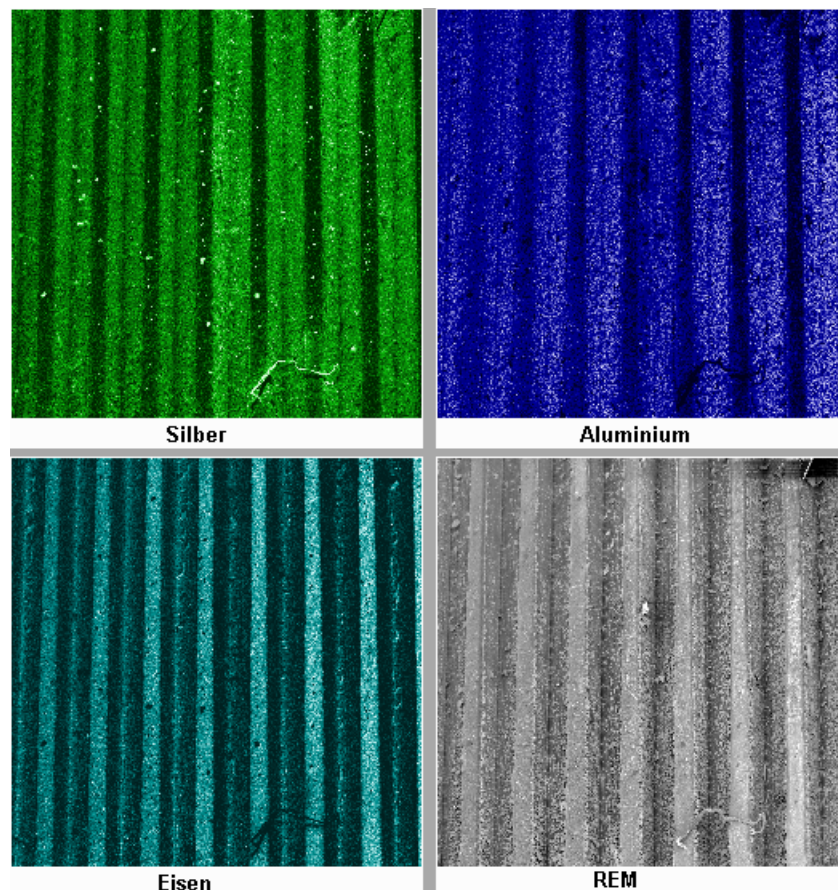


Abbildung 43: Ortsaufgelöste EDX-Aufnahme einer mit amorphem Aluminiumoxid beschichteten mikrostrukturierten Edelstahlfolie nach Gleichgewichtsadsorption von Silber mit einer 1 M Silbernitratlösung und Reduktion mit Wasserstoff. Das Silber (links oben) hat sich auf der Aluminiumoxidschicht (rechts oben) in den Kanälen (helle Bereiche) abgeschieden. Während sich auf den Stegen aus Edelstahl (links unten) nur geringe Mengen an Silber (dunkle Bereiche) abgeschieden haben.²⁸

Der Träger Aluminiumoxid liegt in diesem Fall in der für die Oxidation von Ethen ungeeigneten amorphen Form vor. Eine Phasenumwandlung des amorphen Aluminiumoxids erfolgt erst durch Tempern der beschichteten Folien bei über 1100 °C. Dabei kommt es zu der bereits in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Ausbildung einer Eisenoxidschicht durch den Edelstahl, so dass diese Methode für die Darstellung von Trägern für die Ethenoxidation ungeeignet ist.

5.1.3 Beschichten durch Tauchbeschichtung

Die Phasenumwandlung der bei niedrigen Temperaturen dargestellten Aluminiumoxidschichten zu α -Aluminiumoxid bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C kann wegen der in Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 beschriebenen Problematik mit Edelstahlfolien nicht durchgeführt werden. Um das für die Phasenumwandlung notwendige Aufheizen auf 1100 °C zu vermeiden, wurde eine Suspension von α -Aluminiumoxid mit Kristallitgrößen von 20 nm (NYACOL) verwendet, um die mikrostrukturierten Folienplättchen mittels Tauchbeschichtung zu beschichten. U. Hagendorf hatte bereits die Anwendung dieses Verfahrens für die Beschichtung von mikrostrukturierten Folien untersucht und festgestellt, dass es zu einer Verstopfung der Kanäle durch große Aluminiumoxidpartikel kommt.³⁹

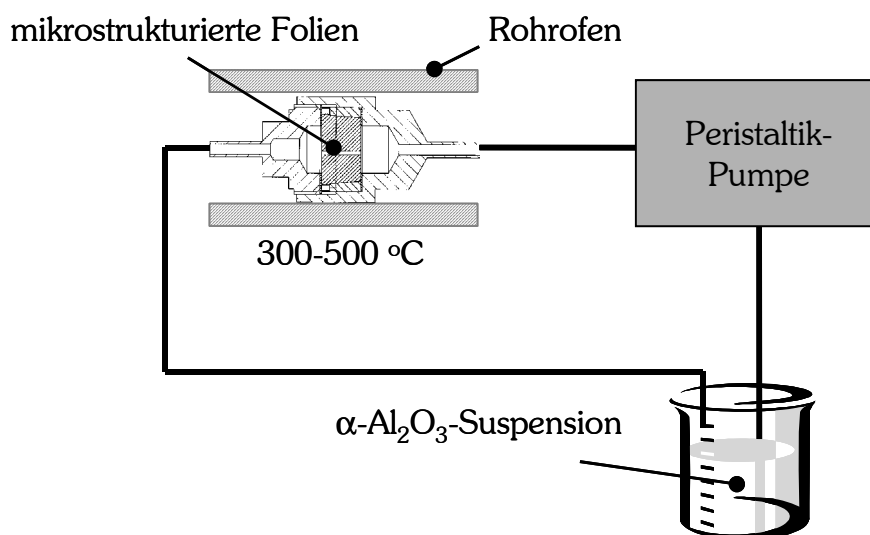


Abbildung 44: Schematischer Aufbau einer Beschichtungsanlage für mikrostrukturierte Folien mit einer α -Aluminiumoxid-Suspension.

Um das Verstopfen der Kanäle beim Trocknen durch den Kapillareffekt zu vermeiden, wurde der Prozess angepasst, indem die Suspension permanent durch die Kanäle der Mikrostruktur gepumpt und gleichzeitig der Mikrostrukturreaktor beheizt wurde (siehe Abbildung 44). Das Umpumpen der Suspension erfolgte über einen Zeitraum von sechs Stunden mit einer Peristaltikpumpe der Firma Ismatec. Die Temperaturen wurde von 300 bis 500 °C variiert. Nach sechs Stunden wurde das Umpumpen der Suspension beendet und die mikrostrukturierten Folien mit Sauerstoff durchströmt, um Reste der Suspension aus dem System zu entfernen. Wie in Kapitel 5.1.1 bereits beschrieben, wurden die so erhaltenen Folien mit einer 1 M Silbernitratlösung mittels Gleichgewichtsadsorption mit Silber beladen. Die Reduktion des Silbers erfolgte in einem Quarzglasrohr im Wasserstoffstrom bei 450 °C über zehn Stunden.

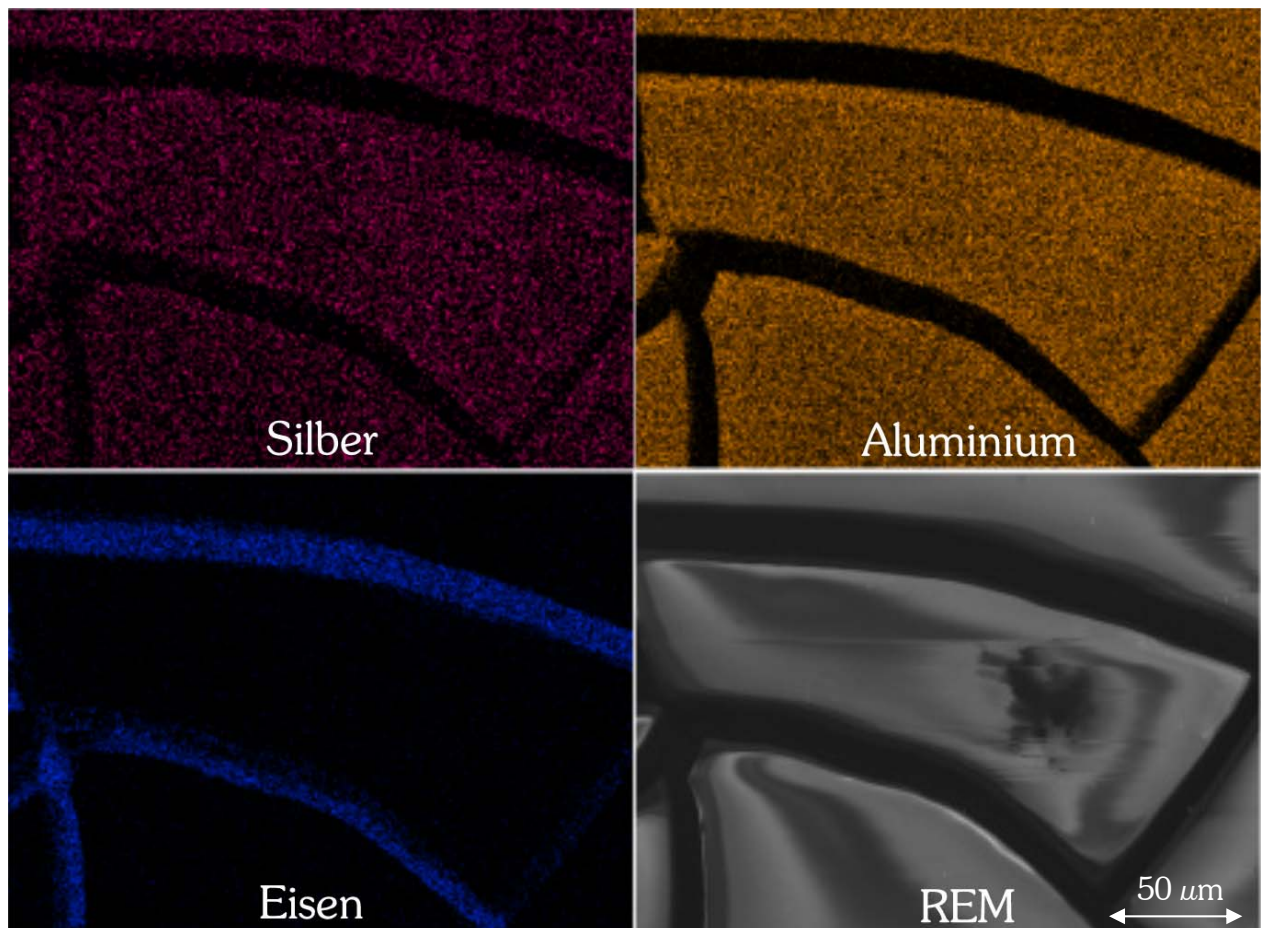


Abbildung 45: Ortsaufgelöste energiedispersive Röntgen-Aufnahme einer mit α -Aluminiumoxid-Suspension beschichteten mikrostrukturierten Folie nach Gleichgewichtsadsorption von Silber mit 1 M Silbernitratlösung und Reduktion mit Wasserstoff.

Die so beschichteten Folien zeigten eine visuell wahrnehmbare Dunkelfärbung. Die Schichten waren homogen verteilt. In Abbildung 45 sind orts aufgelöste energiedispersive Röntgen-Aufnahmen der Beschichtung zu sehen. Deutlich zu erkennen sind die Risse in den Schichten, die offensichtlich bis zum Edelstahlträger reichen. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass das Silber homogen auf dem Aluminiumoxid verteilt ist.

Die so dargestellten Schichten sind sehr empfindlich gegen mechanische Beanspruchung. So platzten bereits beim Ausbau aus dem Beschichtungsreaktor und bei der Gleichgewichtadsorption kleine Bereiche ab. Die abplatzenden Partikel waren sehr fein und mit bloßem Auge als Staub zu erkennen. Durch die mechanische Belastung bei Beschichtung, Gleichgewichtadsorption, Reduktion und Einbau in das Reaktorgehäuse gingen 50 – 75 % der Beschichtung verloren.

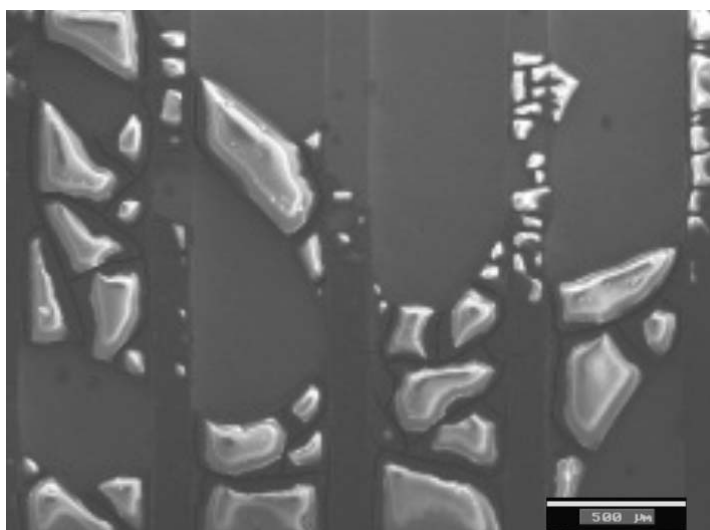


Abbildung 46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Übersicht einer mit α -Aluminiumoxid-Suspension beschichteten mikrostrukturierten Folie.

Abbildung 46 zeigt die Oberfläche eines beschichteten Folienplättchens mit einer Restbeschichtung. Aufgrund der Feinheit der Partikel und damit verbundenen Gefahr des Austragens katalytische aktiven Materials in das Abgassystem wurde von der Durchführung von katalytischen Experimenten abgesehen.

5.1.4 Einsatz von aluminiumhaltigen Stählen

Aluminiumhaltige Stähle werden bereits erfolgreich als Träger für Edelmetallkatalysatoren im Automobilbau eingesetzt. Dort kommt es vor allem auf Langzeitstabilität, gute Verarbeitbarkeit und schnelle Aufheizraten der Träger an. Der Vorteil dieses Materials ist, dass es mit konventionellen Mitteln des Metallbaus verarbeitet werden kann. Die Darstellung der Aluminiumoxidschicht erfolgt erst nach dem mechanischen Bearbeiten des Materials, indem es bei über 1100 °C ausgeheizt wird.

Ein entsprechender Edelstahl mit den angesprochenen Eigenschaften ist Aluchrom Y der Firma Krupp VDM. Dieser Edelstahl setzt sich größtenteils aus Eisen mit 20 Atom-% Chrom und 7 Atom-% Aluminium zusammen. Dieses Material bildet beim Ausheizen bei 1100 °C in Anwesenheit von Luft langsam eine α -Aluminiumoxidschicht aus, welche eine mehrere Mikrometer starke Schichtdicke erreichen kann. Ein Schnitt durch eine solche Schicht ist in Abbildung 47 zu sehen.⁷²

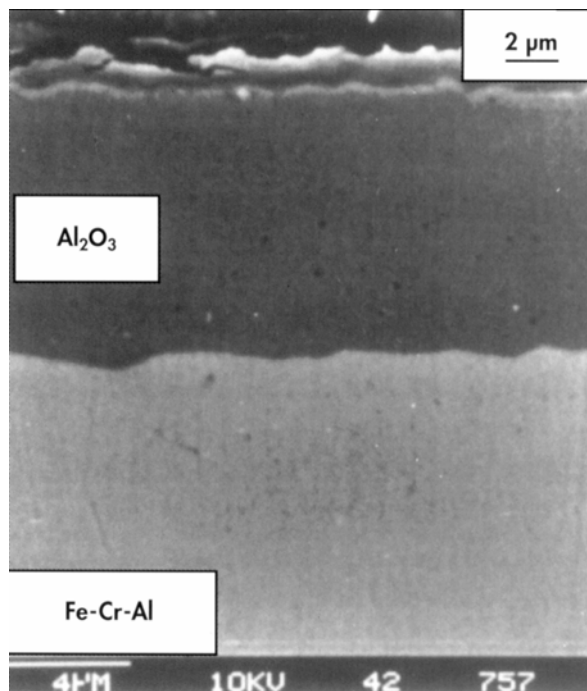


Abbildung 47: Querschnitt durch eine Fe-20Cr-7Al-Y-Legierung nach dem Tempern bei 1100 °C.⁷²

Diese Eigenschaft wurde für die Darstellung eines Trägermaterials für den Einsatz in Mikrostrukturreaktoren ebenfalls genutzt, indem zunächst im Sägeverfahren (Kapitel 4.1.3) die Mikrostruktur in die Folien eingearbeitet wurde. Daraufhin wurden die Folien im Ofen für

zehn Stunden auf 1100 °C geheizt. Dabei segregierte ein Teil des Aluminiums aus dem Edelstahl an die Oberfläche, wo es mit dem im Ofen vorhandenen Sauerstoff aus der Umgebungsluft zu α -Aluminiumoxid reagierte. Dabei bildete sich eine matte, leicht graue Oberflächenschicht aus.

Zur Überprüfung, ob es sich bei der leicht gräulichen Schicht um α -Aluminiumoxid handelt, wurde eine Röntgenuntersuchung der Oberfläche durchgeführt. In Abbildung 48 ist zu sehen, dass es sich bei der Schicht um α -Aluminiumoxid handelt.

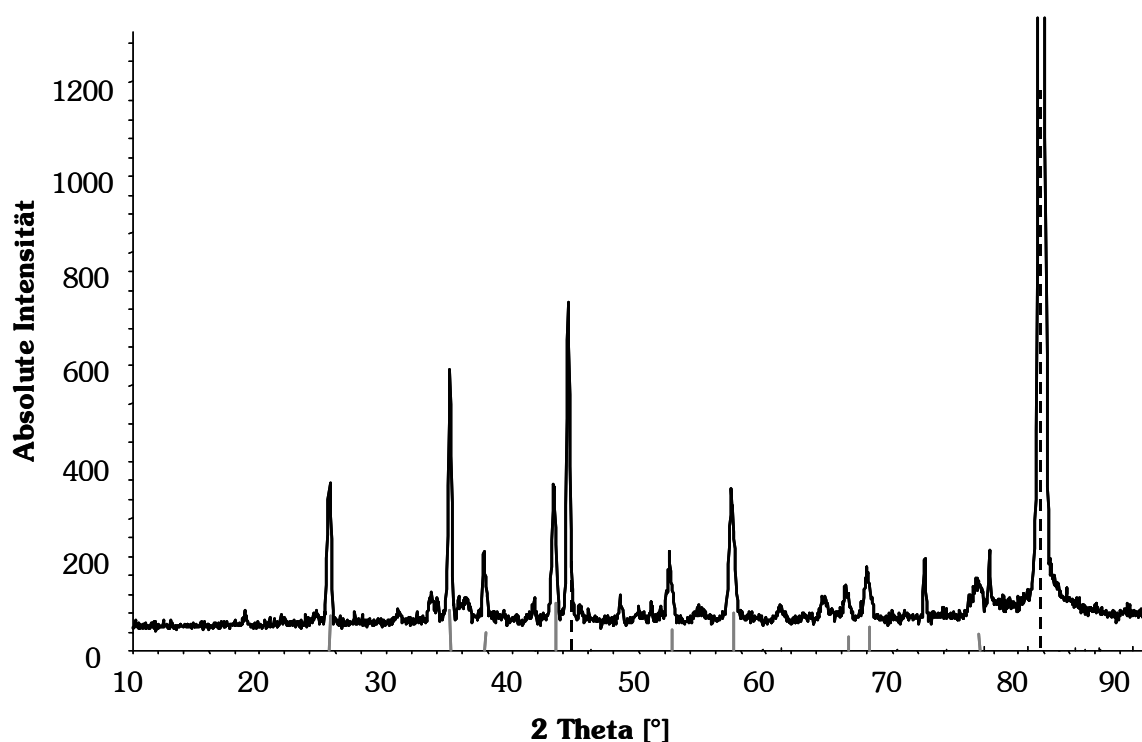


Abbildung 48: Diffraktogramm der mikrostrukturierten Oberfläche eines aus Aluchrom dargestellten Folienplättchens nach Temperaturbehandlung bei 1100 °C (unbenutzt). Zum Vergleich sind die Reflexpositionen von α -Aluminiumoxid (grau) und Edelstahl (gestrichelte Linien) angegeben.

5.2 Darstellung des Silberkatalysators auf dem Träger

Das Aufbringen des aktiven Katalysatormaterials auf die mikrostrukturierten Träger erfolgt durch Sputtern mit Silber als *target*. Über die Sputterzeit lassen sich die Schichtdicken auf den Proben einstellen. Zur Untersuchung, ob die Schichtdicke einen Einfluss auf Aktivität und Selektivität hat, wurden nominelle Schichtdicken von 1 bis 100 nm auf verschiedenen Foliensätzen auf beiden Seiten der Folien aufgebracht.

Um den Katalysatorträger mit einer Silberschicht zu besputtern, wurde eine konventionelle Sputteranlage verwendet, wie sie auch zur Präparation von nicht- bzw. schlechtleitenden Proben für die Rasterelektronenmikroskopie verwendet wird. In Abbildung 49 sind eine schematische Zeichnung einer Klein-Beschichtungsanlage Typ MED 010 der Firma Balzers und ihr Funktionsprinzip zu sehen.

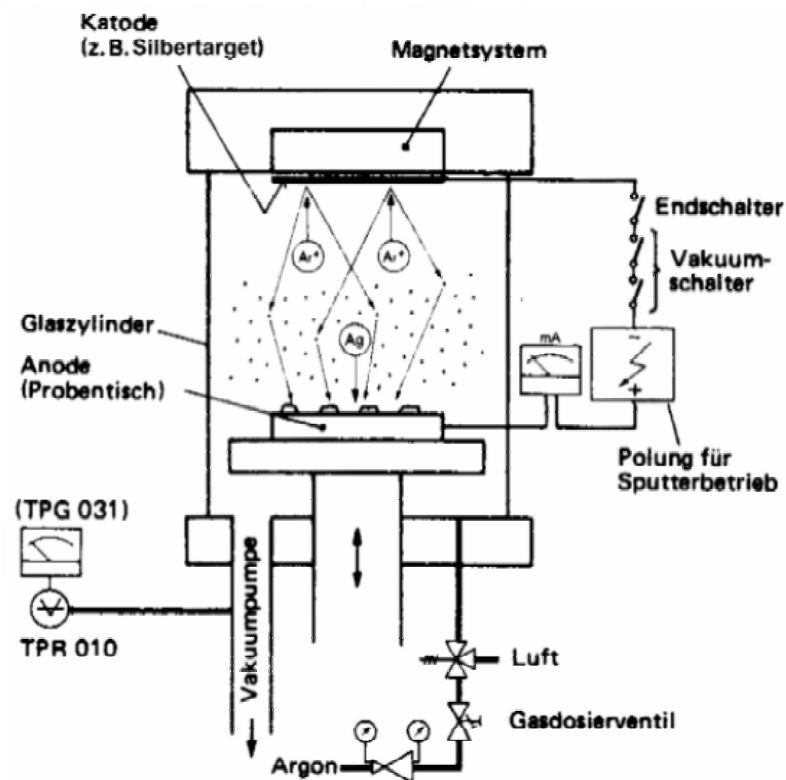


Abbildung 49: Schematische Darstellung des Sputterprozesses zur Beschichtung von mikrostrukturierten Trägerfolien mit Silber.⁷⁵

In einer evakuierten Probenkammer wird durch Einlassen von Argongas ein Druck von etwa 0,05 bar eingestellt. Durch das Anlegen einer Hochspannung von 600 V wird zwischen dem *Target* (Kathode) aus Silber und dem Objektisch (Anode) eine Glimmentladung (30 mA) gezündet. Die dabei zur Kathode hin beschleunigten, positiv geladenen Argon-Ionen schlagen beim Aufprall auf das Silber-Target Silberatome heraus. Durch Wechselwirkung zwischen den herausgeschlagenen Metallatomen und den in der Probenkammer befindlichen Gasatomen kommt es zu einer starken Streuung. Es bildet sich eine diffuse Silberatom-Wolke, aus der sich die Silberatome weitgehend gleichmäßig auf alle Flächen der Umgebung und somit auf die mikrostrukturierten Folien ablagern. Es bildet sich eine

homogene, dünne Silberschicht auf den Folien, deren Stärke über die Zeit eingestellt werden kann.

5.3 Katalytische Ergebnisse

Durch Besputtern der mit α -Aluminiumoxid beschichteten Aluchrom-Folien mit unterschiedlich dicken Silberschichten wurden verschiedene Katalysatorsätze hergestellt, welche auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht wurden. Um die katalytische Aktivität und Selektivität von Aluchrom-Katalysatoren mit denen von Vollsilberkatalysatoren vergleichen zu können, wurden katalytischen Experimente mit Vollsilberkatalysatoren unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

5.3.1 Einfluss der Sputterzeit auf Aktivität und Selektivität

Aktivität und Selektivität der Aluchrom-Katalysatoren und vom Ätz-Katalysator wurden bei Reaktionsbedingungen von 15 Vol.-% Ethen, 80 Vol.-% Sauerstoff, 270 °C, 5 bar und einer Verweilzeit von 0,275 s bestimmt.

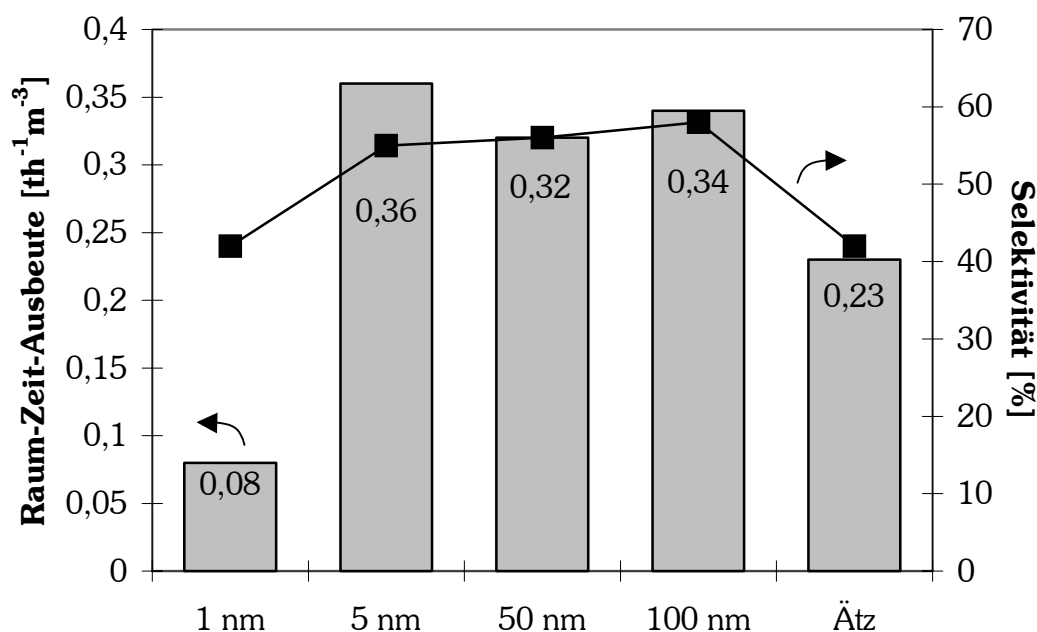


Abbildung 50: Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität für verschiedene Aluchrom-Katalysatoren in Abhängigkeit von der nominellen Silberschichtdicke. Als Anhaltspunkt sind die Raum-Zeit-Ausbeute und die Selektivität für einen Ätz-Katalysator unter gleichen Reaktionsbedingungen angegeben. Reaktionsbedingungen: 15 Vol.-% Ethen, Vol.-80 % Sauerstoff, 270 °C, 5 bar und Verweilzeit von 0,275 s.

Die Abbildung 50 zeigt, dass die Raum-Zeit-Ausbeute und die Selektivität der Aluchrom-Katalysatoren mit einer nominellen Silberschichtdicke von 5 bis 100 nm oberhalb der Werte liegen, wie sie mit einem Ätz-Katalysator unter den gleichen Bedingungen erzielt werden konnten. Durch den Einsatz von α -Aluminiumoxid als Träger konnte die Raum-Zeit-Ausbeute, im Vergleich zu Vollsilber, um 57 % von 0,23 t h⁻¹m⁻³ auf 0,36 t h⁻¹m⁻³ gesteigert werden. Gleichzeitig verbesserte sich die Selektivität von 42 % für den Ätz-Katalysator auf 58 % für den mit α -Aluminiumoxid beschichteten Aluchrom-Katalysator mit einer 100 nm nominellen Silberschicht.

Die Raum-Zeit-Ausbeuten und die Selektivitäten für die Aluchrom-Katalysatoren mit einer nominellen Silberschichtdicke von 5, 50 und 100 nm sind vergleichbar. Es ist jedoch auffällig, dass für eine Schichtdicke von 1 nm lediglich eine Raum-Zeit-Ausbeute von 0,08 t h⁻¹m⁻³ erzielt werden konnte. Gleichzeitig beträgt die Selektivität nur 42 %.

5.3.2 Einfluss der Sputterzeit auf die Morphologie

Die Tatsache, dass bei einer nominellen Schichtdicke des Silbers von 1 nm sowohl die Raum-Zeit-Ausbeute als auch die Selektivität deutlich unter denen der Katalysatoren mit nominellen Schichtdicken von 5, 50 und 100 nm liegen, lässt sich mit unterschiedlichen Morphologien des Silberschichten erklären.

Goncharova *et al.*⁷⁶ haben bereits von einem Größeneffekt (*size-effect*) für Silber in der Ethenoxidation berichtet. Im Gegensatz zu dem Sputterprozess, welcher in dieser Arbeit verwendet wurde, hatten Goncharova *et al.*⁷⁶ die Silberkatalysatoren durch Tränkimprägnierung von α -Aluminiumoxidträgern hergestellt. Dabei hatten sie beobachtet, dass unter einer Partikelgröße von 25 nm nur niedrige Aktivitäten und Selektivitäten zu erzielen sind. Im Bereich von 25 nm bis 50 nm konnten sie einen rapiden Anstieg der Aktivität und Selektivität feststellen, wobei eine weitere Steigerung der Partikelgröße auf bis zu 2 μ m keine weitere Verbesserung erbrachte.

Der Partikelgrößenbereich für den von Goncharova *et al.* ein Anstieg von Aktivität und Selektivität beschrieben wurde, korrespondiert nicht mit den Schichtdicken, welche in dieser Arbeit verwendet wurden und erklärt somit auch nicht den Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute und der Selektivität beim Anwachsen der nominellen Silberschichtdicke von

1 nm auf 5 nm. Es zeigt aber, dass es offensichtlich einen Einfluss seitens der Größe der Silberpartikel oder der Schichtdicken gibt.

Das Wachstum von polykristallinen Silberschichten wird durch das Substrat und der Schichtdicke bzw. der Silbermenge beeinflusst. Dabei hängt Wachstum und Textur von der Beschaffenheit der Oberflächenstruktur und der Möglichkeit durch Wechselwirkungen des Silbers mit dem Substrat die Grenzflächenenergie zu minimieren ab.⁷⁷

Um beurteilen zu können ob das Silber in Schichten vorliegt und wie der Zustand der Silberschichten auf den Aluchrom-Folien aussieht, wurden vor dem Sputtern zusätzlich graphitüberzogene Kupfernetze in die Vakuumkammer der Sputteranlage gegeben. Ausgehend davon, dass die Beschichtung homogen über die ganze Kammer erfolgt, wurde eine gleiche Beschichtung der Graphitnetze erwartet.

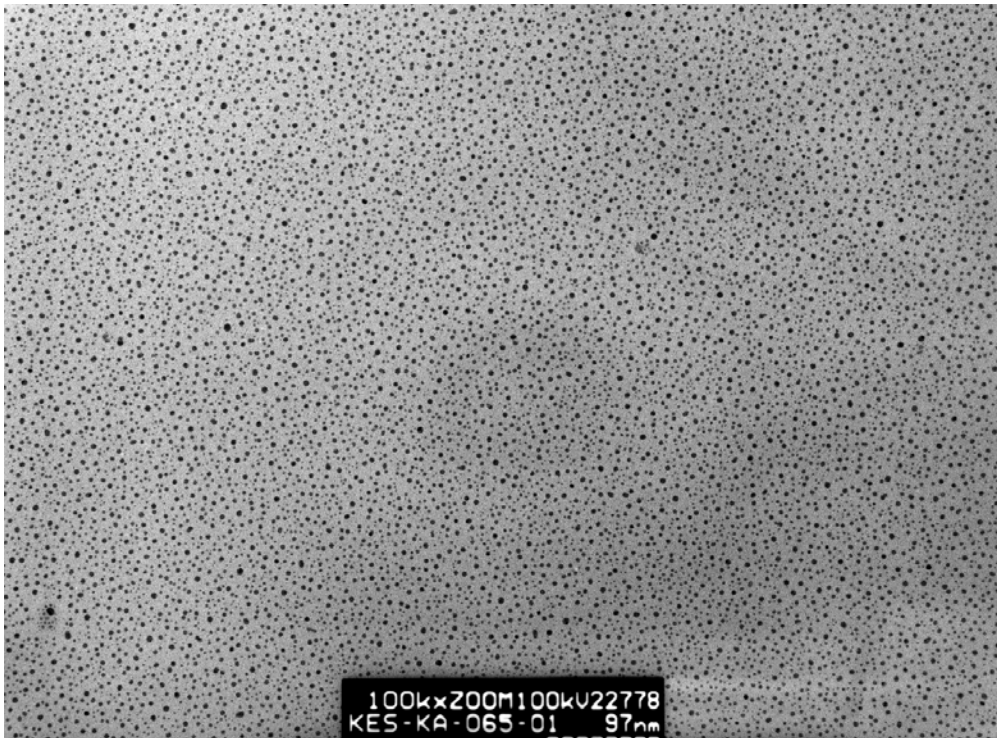


Abbildung 51: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Silber besputterten Graphitnetzes.
Nominelle Schichtdicke 0,1 nm.



Abbildung 52: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Silber besputterten Graphitnetzes.
Nominelle Schichtdicke 1 nm.

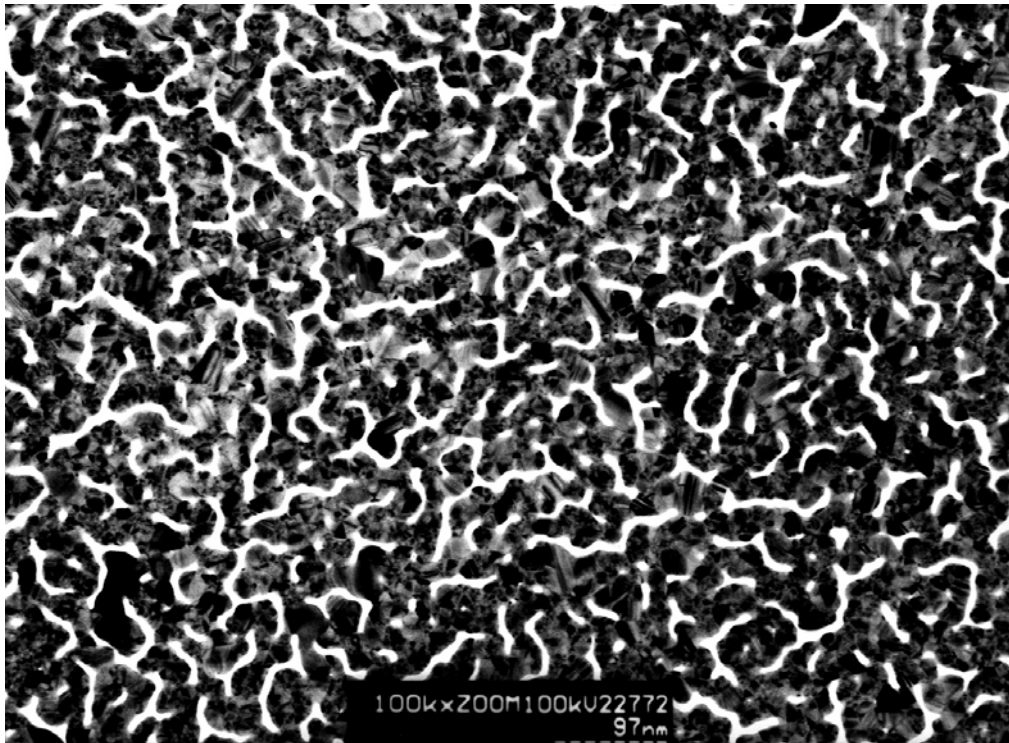


Abbildung 53: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Silber besputterten Graphitnetzes.
Nominelle Schichtdicke 2 nm.

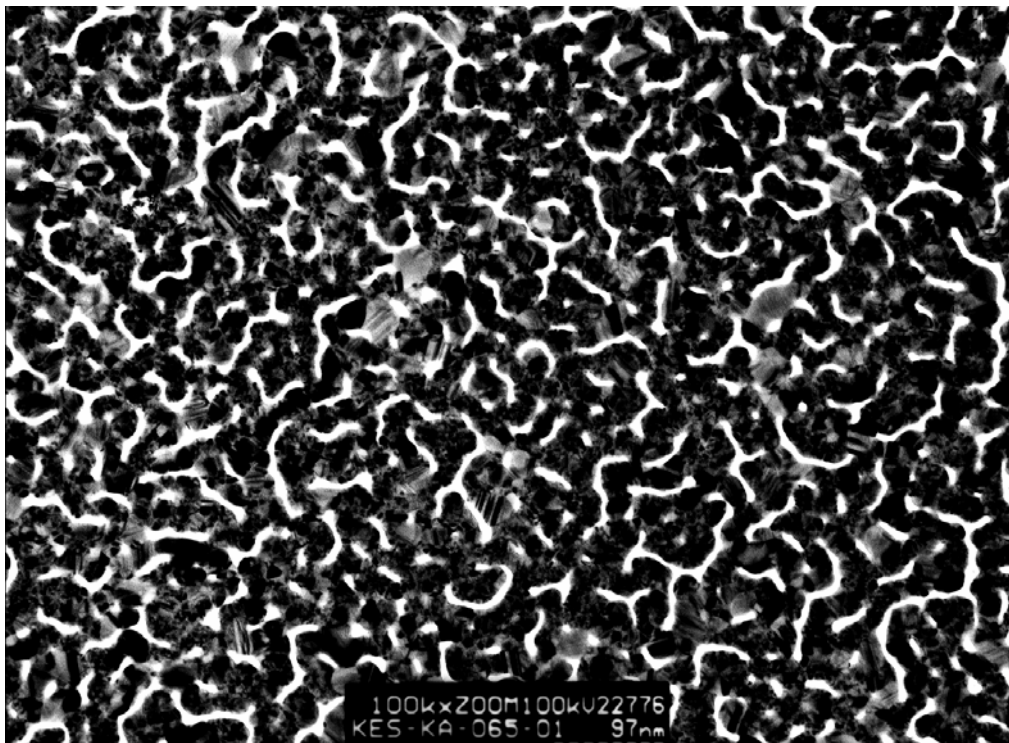


Abbildung 54: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Silber besputterten Graphitnetzes.
Nominelle Schichtdicke 5 nm.

In den Abbildung 51 bis Abbildung 54 sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der so hergestellten Graphitnetzchen abgebildet. In Abbildung 51 ist zu erkennen, dass in einer Schichtdicken von nominell nur 0,1 nm einzelne isolierte und weit auseinander liegende Silberpunkte ausgebildet sind. Diese haben maximal eine Größe von nominell 4 nm. Offensichtlich ist die aufgesputterte Silbermenge noch zu gering und die Grenzflächenenergie zu hoch, um homogene Schichten auszubilden. In Abbildung 52 ist zu erkennen, wie diese Inseln mit Anwachsen der Schichtdicke und somit auch der Silbermenge größer werden. Bei einer Schichtdicke von nominell 1 nm haben die Inseln einen maximalen Durchmesser von 20 - 60 nm. Die Inseln sind aber weiterhin voneinander isoliert und haben keine Verbindung miteinander. In Abbildung 53 ist zu sehen, dass bei einer Schichtdicke von 2 nm Verbindungen zwischen den Inseln entstehen und keine einzelnen Inseln mehr vorhanden sind. Dies wird bei einer Schichtdicke von 5 nm, wie Abbildung 54 zeigt, noch deutlicher. Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen können nicht klären, ob das Silber bei größeren Schichtdicken als geschlossenen homogene Schicht vorliegt. Vielmehr lassen die katalytischen Daten bei nominell 100 nm Schichtdicke den Schluss zu, dass das Silber seinen Träger noch „spürt“, da der positive Effekt des Trägers auf die Selektivität weiter vorhanden ist. Durch Wechselwirkungen mit dem Träger werden die elektronischen Eigenschaften des Silbers dahingehend beeinflusst, dass sich bevorzugt elektrophiler Sauerstoff an der Oberfläche bildet, welcher mit Ethen zu Ethenoxid weiterreagiert.⁷⁸ Das α -Aluminiumoxid als Träger stabilisiert die Morphologie und Verteilung des aufgebracht Silber. Die Ausbildung von Kristalloberflächen, wie z.B. der Ag(110)-Oberfläche, hat gezeigt, dass sie ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Selektivität haben.^{61,79}

Arab *et al.* haben Untersuchungen über das Verhalten von gesputterten Silberfilmen auf Zinkoxid durchgeführt. Dabei haben sie die Leitfähigkeit der so dargestellten Silberfilme festgestellt. Sie konnten für Schichtdicken unterhalb von 5 nm nur geringe Leitfähigkeiten bestimmen. Die Leitfähigkeit wuchs aber abrupt ab einer Schichtdicke von 5 nm an. Dies lässt vermuten, dass Silber bis zu einer kritischen Größe zunächst in Form von isolierten Inseln aufwächst, bevor es geschlossene Filme bildet.⁸⁰

Da diese Untersuchungen an Zinkoxid und nicht an α -Aluminiumoxid durchgeführt wurden, ist eine direkte Übertragung der Ergebnisse nicht ohne weiteres möglich. Jedoch

stimmt die Tatsache, dass bis zu einer Schichtdicke von 5 nm isolierte Inseln vorhanden sind und dabei schlechtere katalytische Aktivitäten und Selektivitäten festgestellt werden, mit den Angaben von Goncharova *et al.* für den Größeneffekt überein.

5.3.3 Einfluss der Zugabe von 1,2-Dichlorethan (DCE)

Wie bereits bei Vollsilberkatalysatoren (Kapitel 4.4) erfolgreich angewendet, wurde auch bei katalytischen Experimenten unter Verwendung von Aluchrom-Katalysator 1,2-Dichlorethan zudosiert, um zu untersuchen, ob eine weitere Verbesserung der Selektivität zu erreichen ist. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, dass sie den in Kapitel 4.4 beschriebenen entsprachen. Lediglich auf Grund der verschiedenen Foliengeometrien ergab sich eine unterschiedliche Verweilzeit von 0,1 s für den Aluchrom-Katalysator im Gegensatz zu den 0,052 s für den LIGA-Katalysator. Der Massenfluss wurde in beiden Fällen konstant auf 5 l/h gehalten, um bei der Zudosierung von 1,2-Dichlorethan die gleichen Konzentrationen einstellen zu können.

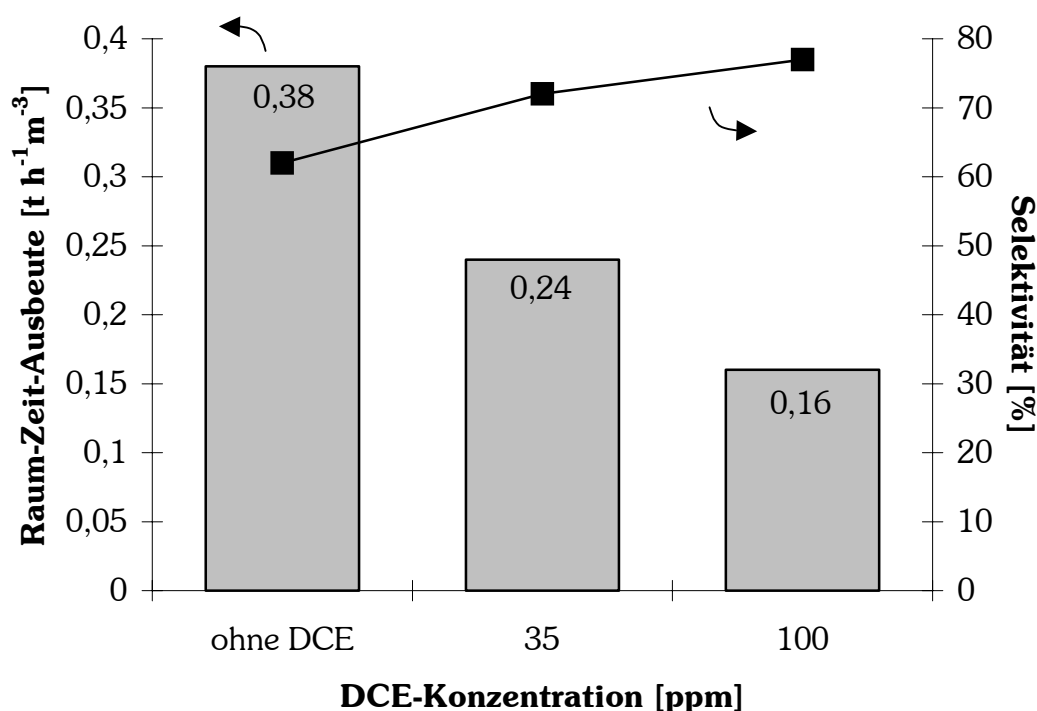


Abbildung 55: Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität für einen Aluchrom-Katalysator (50 nm Schichtdicke) ohne und mit Zugabe von 1,2-Dichlorethan (DCE) in den Eduktgasstrom. Reaktionsbedingungen: 6 Vol.-% Ethen, 30 Vol.-% Sauerstoff, 290 °C, 5 bar und Verweilzeit von 0,1 s.

In Abbildung 55 sind die mit einem Aluchrom-Katalysator erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten und Selektivitäten ohne und mit Zugabe von 1,2-Dichlorethan zu sehen. Ohne Zugabe von 1,2-Dichlorethan wird eine Raum-Zeit-Ausbeute von 0,38 t h⁻¹m⁻³ bei einer Selektivität von 62 % erzielt. Diese Raum-Zeit-Ausbeute ist im Vergleich zu denen des LIGA-Katalysators mit 0,78 t h⁻¹m⁻³ deutlich geringer, wobei die unterschiedlichen Geometrien der Reaktoren berücksichtigt werden müssen. Da die Raum-Zeit-Ausbeute auf das Kanalvolumen bezogen wird, muss berücksichtigt werden, dass das Verhältnis von katalytischer Oberfläche zu Kanalvolumen für den LIGA-Katalysator um 50 % höher liegt. Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten, so unterscheidet sich der Aluchrom-Katalysator mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von $9,34 \times 10^{-5} \text{ mols}^{-1}\text{m}^{-2}$ vom LIGA-Katalysator mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von $1,10 \times 10^{-6} \text{ mols}^{-1}\text{m}^{-2}$ um 24 %. Mit Rücksicht auf die Verweilzeit, welche um einen Faktor zwei höher für den Aluchrom-Katalysator ist und der daraus resultierenden Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie in Kapitel 4.3.6 diskutiert, ist die Leistungsfähigkeit der beiden Katalysatoren vergleichbar.

Der Aluchrom-Katalysator weist trotz längerer Verweilzeit mit 62 % eine um 10 % bessere Selektivität als der LIGA-Katalysator aus Vollsilber auf. Damit zeigt sich auch hier, dass die Verwendung von α -Aluminiumoxid als Träger eine deutliche Steigerung der Selektivität bringt.

Wie auch schon bei Vollsilber lässt sich die Selektivität mittels Zudosierung von 1,2-Dichlorethan auch bei den geträgerten Silberkatalysatoren steigern. Abbildung 55 verdeutlicht, wie durch Einsatz von 35 ppm 1,2-Dichlorethan ein Anstieg der Selektivität von 62 % auf 72 % erzielt werden kann. Gleichzeitig sinkt die Raum-Zeit-Ausbeute auf 0,24 t h⁻¹m⁻³. Wird die Zudosierung von 1,2-Dichlorethan auf 100 ppm erhöht, steigt die Selektivität auf 77 % bei einer Raum-Zeit-Ausbeute von 0,16 t h⁻¹m⁻³. Dies entspricht in etwa der Selektivitäten von etwa 80 %, wie sie von industriell verwendeten Katalysatoren unter Betriebsbedingungen erreicht werden.

6 Vergleich von Mikro- und Industriereaktor

Die Parameter des Industrieprozesses wurden bereits in Kapitel 2.1.2 diskutiert. Die beiden recht ähnlichen Prozesse nach dem Luft- oder Sauerstoffverfahren wurden mit ihren Reaktionsparametern und den damit erzielten Leistungsdaten in Tabelle 1 dargestellt. Obwohl der Rektoraufbau eines Industriereaktors mit seinen parallelen Röhren zu den parallelen Kanälen eines Mikrostruktureaktors große Ähnlichkeit aufweist, sind doch signifikante Unterschiede festzustellen. Während im Industrieprozess die Kühlung über einen gesonderten Kühlkreislauf erfolgt, wird die entstehende Wärme im Mikrostruktureaktor über das Wandmaterial selbst abgeführt. Dazu kommt, dass beim Sauerstoffverfahren der Reaktor im Kreislauf betrieben wird, worauf in dieser Arbeit aufgrund des apparativen Aufwandes verzichtet wurde. Der größte Unterschied besteht aber in der Form der Katalysatoren. So wird für einen Industriereaktor ein Festbett von Ringen aus auf α -Aluminiumoxid geträgerten Silberkatalysatoren verwendet. Dagegen sind die Kanäle im Mikrostruktureaktor freidurchströmbar und der Katalysator ist entweder das Wandmaterial selbst oder wird als Film auf die Wand aufgetragen.

Dies macht es notwendig, eine Kennzahl für die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems anzugeben. Die Raum-Zeit-Ausbeute scheint hierfür geeignet zu sein. Mit ihr wird ausgedrückt, welche Menge des gewünschten Produkts in Abhängigkeit vom Raumvolumen des Reaktors pro Zeiteinheit produziert werden kann. Dieses Raumvolumen ist unabhängig von der Art des Reaktors oder des verwendeten Katalysators. Aus diesem Grund wurde zum Vergleich des Mikrostruktureaktors mit dem Industriereaktor die Raum-Zeit-Ausbeute herangezogen.

Tabelle 12 zeigt die typischen Betriebsparameter und die dabei erzielten Leistungsdaten für den industriell hauptsächlich angewendeten Sauerstoffprozess im Vergleich zu den Ergebnissen, die mit dem Mikrostruktureaktor zu erzielen waren. Dabei lagen die Ethenkon-

zentrationen in einem vergleichbaren Bereich, wohingegen sich die Sauerstoffkonzentrationen deutlich unterschieden. Der Mikrostrukturreaktor ermöglichte aufgrund seiner Explosionssicherheit, einen größeren Bereich bezüglich der Sauerstoffkonzentrationen zu untersuchen, als dies für einen Industriereaktor aus Sicherheitsgründen möglich wäre. Die untersuchten Drücke liegen ebenfalls in einem vergleichbaren Bereich, wobei zu erwähnen ist, dass die höchsten Raum-Zeit-Ausbeuten für den LIGA- und den Ätz-Katalysator bei Drücken von 5 bar erzielt wurden. Der Mikrostrukturreaktor erreichte hierbei Umsätze, wie sie auch für den Industriereaktor bekannt sind, wobei die Selektivität mit 60 bis 69 % etwas geringer ausfällt. Ein Grund hierfür ist die Tatsache, dass für die Untersuchungen polykristallines Silber verwendet wurde, im Gegensatz zu den optimierten Trägerkatalysatoren im Industrieprozess. Durch Zugabe von 1,2-Dichlorethan konnte die Selektivität auf bis zu 69 % für die Katalysatoren auf Vollsilberbasis gesteigert werden, was zeigt, dass die Verwendung von Oxidationsinhibitoren auch für Mikrostrukturreaktoren geeignet ist.

Parameter	Sauerstoff-Verfahren	LIGA	Ätz	Säge	Aluchrom
C ₂ H ₄ Konz. [Vol.-%]	15 - 40	1,5 - 6	3 - 15	5	15
O ₂ Konz. [Vol.-%]	5 - 9	10 - 41	5 - 85	5 - 95	85
Temperatur [°C]	220 - 275	240 - 290	240 - 290	290	270
Druck, [bar]	10 - 22	5	2 - 20	5 - 20	5
Typische Verweilz. [s]	0,9 - 1,8	0,07 - 0,2	0,1 - 1,5	0,7	1 - 1,2
C ₂ H ₄ Umsatz [%]	7 - 15	2 - 15	5 - 20	5 - 24	2 - 6
Selektivität [%] _{Ethenoxid}	80	44 - 69	38 - 69	45 - 60	42 - 77
Raum-Zeit-Ausbeute [th ⁻¹ m ⁻³]	0,13 - 0,26 _{Reaktor} ⁶	0,01 - 0,07 _{Folien}	0,03 - 0,13 _{Folien}	0,01 - 0,07 _{Folien}	0,01 - 0,06 _{Folien}
		0,14 - 0,78 _{Kanäle}	0,18 - 0,67 _{Kanäle}	0,09 - 0,43 _{Kanäle}	0,08 - 0,36 _{Kanäle}

Tabelle 12: Verwendete Betriebsparameter und Leistungsdaten für das auf Sauerstoff basierenden Produktionsverfahren im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten Mikrostrukturreaktorsystem mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen.

Durch die Verwendung von α -Aluminiumoxid als Katalysatorträger konnte eine weitere Steigerung der Selektivität erzielt werden. In Kombination mit 1,2-Dichlorethan ließen sich so Selektivitäten von 77 % erzielen. Dies ist nur noch geringfügig von den 80 % Selektivität für das Sauerstoffverfahren entfernt. Es ist dabei zu erwähnen, dass bei der Darstellung der geträgerten Katalysatoren keine Promotoren, wie Cs oder Rh, verwendet wurden. Für diese ist bekannt, dass sie eine Steigerung der Aktivität und Selektivität bewirken, weshalb sie bei der Darstellung von Industriekatalysatoren verwendet werden.⁴

Die Herstellung der mikrostrukturierten Folien ist noch nicht optimiert, so dass hier noch großes Potential für Verbesserungen besteht. Dies ist bereits mit der Verbesserung des Verhältnisses von Folienstapel- zu Kanalvolumen von zwölf beim LIGA-Verfahren, zu einem Verhältnis von sechs beim Ätzverfahren geschehen. Ausgehend von dieser Tatsache wurden die Raum-Zeit-Ausbeuten auf der Basis von zwei unterschiedlichen Reaktorvolumina berechnet. Als oberstes Limit wurde die Raum-Zeit-Ausbeute auf Basis des gesamten Kanalvolumens berechnet. Dieses stellt die oberste Grenze dar, welche durch Optimierung des Folien- zu Kanalvolumenverhältnisses erreichbar wäre. Zusätzlich wird in Tabelle 12 die Raum-Zeit-Ausbeute auf Basis des Folienstapelvolumens angegeben. Dieses ist vergleichbar mit den Volumina von Rohrbündel und Kühlsystem, welches für die Berechnung des Reaktorvolumens eines Rohrbündelreaktors verwendet wird und stellt die unterste Grenze dar. Die somit berechnete maximale Raum-Zeit-Ausbeute von $0,13 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ ist vergleichbar mit den Raum-Zeit-Ausbeuten, welche für den Industrieprozess mit $0,13$ bis $0,26 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ angegeben werden. Ausgehend von der Tatsache, dass der Mikromixer und die Diffusionszone als feste Bestandteile des Mikrostruktureaktors zu sehen sind, erhöht sich das Verhältnis von Kanal- zu Reaktorvolumen für einen Ätzkatalysator auf 9. Dieses führt zu einer Verschlechterung der Raum-Zeit-Ausbeute auf $0,07 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$. Legt man jedoch das Kanalvolumen zur Berechnung der Raum-Zeit-Ausbeute zu Grunde, erreicht der Mikrostruktureaktor mit maximalen $0,78 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute als dies für den Industriereaktor mit $0,26 \text{ t h}^{-1}\text{m}^{-3}$ der Fall ist.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Evaluierung der Einsatzmöglichkeiten eines mikrostrukturierten Reaktorsystems in der heterogenen Katalyse. Hierzu wurde eine Reaktion herangezogen, welche typische Problemstellungen der heterogenen Katalyse abbildet. Zu diesen Problemen gehören Temperaturkontrolle, sichere Handhabung von explosiven Gasgemischen und das Erzielen von zufriedenstellenden Selektivitäten. Die Reaktion sollte außerdem bereits gut untersucht worden und die Prozessparameter aus der Literatur bekannt sein. Aus diesem Grund wurde die Partialoxidation von Ethen zu Ethenoxid an Silberkatalysatoren gewählt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion in einem Mikrostruktureaktorsystem sicher durchführbar ist. Vor allem wurde an einer ganzen Reihe von Beispielen veranschaulicht, dass eine herausragende Eigenschaft des Mikrostruktureaktors seine inhärente Explosionsicherheit ist. Gasgemische, welche sich mitten im explosiven Gemischbereich befanden, konnten bei Drücken von 2 bis 20 bar und Temperaturen von 230 bis 310 °C sicher gehandhabt werden. So konnte gezeigt werden, dass der Mikrostruktureaktor sich dazu eignet Reaktionen mit explosiven Gasgemischen durchzuführen.

Die Verwendung von Mikrostruktureaktoren in der heterogenen Katalyse befindet sich noch im Anfangsstadium. Um Probleme bei der Übertragung von Katalysatorsystemen auf ein System mit Mikrostruktur zu vermeiden, erfolgte zunächst der Einsatz von Vollsilberkatalysatoren. Die Mikrostruktur wurde deshalb aus dem katalytisch aktiven Material selbst hergestellt. Die Herstellung wurde auf drei unterschiedliche Weisen (LIGA-, Ätz- und Sägeverfahren) durchgeführt. So konnte gezeigt werden, dass eine Kostenreduzierung bei der Darstellung von Mikrostrukturen möglich ist. Der Nachteil der Nutzung von Vollsilber war, dass sich deutlich schlechtere Selektivitäten bei der Partialoxidation von Ethen ergaben. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass mit dem Mikrostruktureaktor die Selektivitäten für

Vollsilber im Schnitt 10 % über denen für Rohrreaktorexperimenten bei gleichen Umsätzen lagen. Die effektive Wärmeabführung und die homogene Verteilung der Wärme über den Mikrostruktureaktor scheinen eine Verbesserung der Selektivität zu erbringen.

Kinetische Untersuchungen zeigten, dass sowohl durch Anheben des Partialdrucks von Ethen als auch von Sauerstoff eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden kann. Dabei wurde für Ethen eine formale Reaktionsordnung bei der Bildung von Ethenoxid von 0,53 gefunden, während sie für Sauerstoff 0,78 betrug. Mit diesen Untersuchungen wurde verdeutlicht, dass ein Erhöhen des Sauerstoffpartialdrucks einen positiven Einfluss auf die Selektivität hat. So konnte durch Anheben der Sauerstoffkonzentration von 5 %, wie es in industriellen Prozessen aus Sicherheitsgründen notwendig ist, auf bis zu 95 % eine Verbesserung der Selektivität von bis zu 15 % erzielt werden. Über diesen Sachverhalt wurde zwar bereits in der Literatur¹⁶ berichtet, jedoch erfolgten die Untersuchungen hierfür unter Hochvakuumbedingungen. Der Mikrostruktureaktor ermöglichte einen Nachweis dieses Phänomens auch unter Hochdruckbedingungen, wie sie für industrielle Reaktoren üblich sind. Damit konnte ein in der heterogenen Katalyse bekanntes Problem, nämlich die Übertragung von Erkenntnissen aus Ultrahochvakuumexperimenten auf Hochdruckbedingungen (*pressure-gap*), untersucht werden. Eine wissenschaftliche Prüfung, ob dem Ergebnis die gleichen Ursachen sowohl im Ultrahochvakuum als auch bei Hochdruckbedingungen zugrunde liegen, muss noch erfolgen.

Es zeigte sich aber auch, dass durch eine Verweilzeiterhöhung keine weitere Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute möglich ist. Vielmehr wurde klar, dass Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität mit längeren Verweilzeiten abnehmen. Als Grund hierfür konnte die Bildung von elementarem Kohlenstoff an der Silberoberfläche festgestellt werden. Aufgrund der Limitierung bei der Verweilzeit wurden maximale Umsätze von 24 % erzielt.

Der Einsatz von 1,2-Dichlorethan als Oxidationsinhibitor für Vollsilber wurde ebenfalls untersucht. Dabei konnte die Selektivität auf bis zu 69 % gesteigert werden. Es erfolgte jedoch eine Einbuße an Aktivität von etwa 42 %.

Es ist bekannt, dass die Oberflächenmorphologie von Silberkatalysatoren unter Reaktionsbedingungen starke Veränderungen erfährt.⁶⁸ Es wurde aufgezeigt, dass dies für die Oberfläche von mikrostrukturierten Silberfolien ebenfalls festzustellen ist. Dabei wurde gleichzeitig festgestellt, dass die Katalysatoren trotz unterschiedlicher Herstellungsmethoden und den daraus resultierenden unterschiedlichen Oberflächenmorphologien vergleichbare Aktivitäten aufweisen.

Industriell verwendete Katalysatoren basieren auf α -Aluminiumoxid als Trägermaterial. Dabei wurde bereits seit vielen Jahren an Optimierungen des Katalysators gearbeitet. Durch das Einstellen der spezifischen Oberfläche und Partikelgröße des Silbers und den Einsatz von Alkali- und Erdalkalimetallen als Promotoren werden so Katalysatoren hergestellt, welche eine Selektivität von 80 % besitzen. Die Übertragung dieser Erkenntnisse auf ein Mikrostrukturreaktorsystem kann nicht ohne weiteres vorgenommen werden. Es wurden verschiedene Darstellungsmöglichkeiten für eine α -Aluminiumoxidschicht in einem Mikrostrukturreaktor untersucht. Dabei zeigte sich, dass nur die direkte Darstellung von α -Aluminiumoxid ohne Phasenumwandlung aus anderen Modifikationen erfolgversprechend ist. Eine Darstellung der Aluminiumoxidschicht durch Sol-Gel- oder CVD-Prozesse war nicht erfolgreich, da die für die Phasenumwandlung von γ -Aluminiumoxid nach α -Aluminiumoxid notwendige Temperatur von 1100 °C die Ausbildung einer Eisenoxidschicht an der Oberfläche der mikrostrukturierten Edelstahlfolien zur Folge hatte. Diese eignete sich nicht als Träger. Alternativ wurde erfolgreich der Einsatz von aluminiumhaltigen Edelstählen untersucht. Diese bilden beim Ausheizen bei 1100 °C eine α -Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche aus, welche mittels Sputtern mit Silber geträgert wurde.

Katalytische Untersuchungen zeigten, dass mit dem Einsatz von α -Aluminiumoxidträgern eine Verbesserung der Selektivität im Vergleich zu Vollsilber von 17 % erreicht werden kann. Gleichzeitig konnte anhand eines Gegenüberstellens von katalytischen Daten mit TEM-Aufnahmen der Sputterschichten festgestellt werden, dass eine geschlossene Silberschicht an der Oberfläche notwendig ist, um eine zufriedenstellende Aktivität und Selektivität zu erzielen. Während bei Schichtdicken von 1 nm noch einzelne Silberinseln an der Oberfläche zu finden sind, liegt bei einer Schichtdicke von 5 nm eine fast geschlossene Silberschicht vor. Ein Anheben der Schichtdicke ergab keine weitere Verbesserung der Aktivi-

tät oder Selektivität. Dagegen ergab der Einsatz von 1,2-Dichlorethan eine weitere Steigerung der Selektivität auf 77 %.

Industriell eingesetzte Rohrbündelreaktoren erreichen im Sauerstoffverfahren eine Selektivität von 80 %. Die hier erzielten 77 % Selektivität bei vergleichbaren Umsätzen zeigt, dass der Einsatz eines Mikrostrukturektors für die Synthese von Ethenoxid möglich ist, vor allem unter dem Gesichtspunkt, dass Potenzial für die Optimierung von Reaktoren und die Katalysatorpräparation besteht. Die Nutzung von Reaktionsbedingungen, wie Ethen in reinem Sauerstoff, und der daraus resultierenden Verbesserung für Aktivität und Selektivität, ermöglichen Raum-Zeit-Ausbeuten, die über denen von Industriereaktoren liegen.

Ob Mikrostrukturektoren in industriellen Prozessen jemals eingesetzt werden, hängt allein von ökonomischen Faktoren ab. Dazu müsste die Selektivität über die bestehenden 80 % angehoben werden. Zur Zeit entfallen 80 % der Produktionskosten von Ethenoxid auf den Rohstoff Ethen, so dass jeder Prozentpunkt, um den die Selektivität angehoben werden könnte, eine deutliche Kosteneinsparung mit sich brächte und darüber entschiede, ob ein neuer Prozess eingeführt wird. Hierzu wäre es auch notwendig, die Kosten für die Produktion der Mikrostrukturektoren pro Volumeneinheit um mehrere Größenordnungen zu reduzieren. Außerdem müssten Lösungen entwickelt werden, welche die Peripherie des Reaktors betreffen, vor allem die Heizung und die Gasversorgung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte überprüft werden, welche Leistungsfähigkeit ein Mikrostrukturektorprozess im Vergleich zu einem bestehenden Prozess besitzt. Es konnte dargestellt werden, dass Raum-Zeit-Ausbeuten über denen eines Industriereaktors erzielt werden können bei vergleichbareren Selektivitäten. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Mikrostrukturektor ein geeignetes Werkzeug ist, welches helfen kann, Reaktionen unter bisher nicht einfach zugänglichen Bedingungen durchzuführen.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ H.-J. Quadbeck-Seeger, *Chemie Rekorde*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 69ff (1997)
- ² K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 159ff (1998)
- ³ T. E. Lefort, *Societe Francaise de Catalyse Generalisee*, FR 729 952; FR 739 562 (1931)
- ⁴ S. Rebsdat, D. Mayer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed. Vol.A10*, VCH Publishers, New York, 117ff (1988)
- ⁵ J. Emsley, *Sonne, Sex und Schokolade, Chemie im Alltag II*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 172 (1999)
- ⁶ M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik Band 1*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 46 (1992)
- ⁷ J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1259 (1995)
- ⁸ H. Große-Wortmann, *Explosionen in Ethylenoxidanlagen – Sicherheitskonzept der Hüls-Anlage. Vortrag im DECHEMA-Arbeitsausschuss „Gas- und Flammenreaktion“* (1992)
- ⁹ T. A. Kletz, *Fires and Explosions of Hydrocarbon Oxidation Plants. Plant/Operations Prog.* **7**, 226 (1988)
- ¹⁰ J. W. Bolk, K. R. Westerterp, *AIChE J.* **45**, 124 (1999)
- ¹¹ R. A. van Santen, P. C. E. Kuipers, *Adv. Catal.* **35**, 265 (1987)
- ¹² D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *J. Catal.* **143**, 481 (1993)
- ¹³ S. Böck, E. Gallei, K. Herzog, P. Resch, U. Wegerle, *J. Catal.* **77**, 499 (1982)
- ¹⁴ D. W. Park, G. Gau, *J. Catal.* **105**, 81 (1987)
- ¹⁵ J. T. Gleaves, A. G. Sault, R. J. Madix, J. R. Ebner, *J. Catal.* **121**, 202 (1990)
- ¹⁶ R. Haul, G. Neubauer, *J. Catal.* **105**, 39 (1987)
- ¹⁷ R. Haul, D. Hoge, G. Neubauer, U. Zeeck, *Surf. Sci.* **122**, 622 (1982)
- ¹⁸ R. A. van Santen, C. P. M. de Groot, *J. Catal.* **98**, 530 (1986)
- ¹⁹ D. W. Park, *Korean J. Chem. Eng.* **7**, 69 (1990)
- ²⁰ T. Reiss, G. Luft, *Chem. Ing. Tech.* **68**, 165 (1996)
- ²¹ K. L. Yeung, A. Gavriilidis, A. Varma, M. M. Bhasin, *J. Catal.* **174**, 1 (1998)
- ²² J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 187ff (1996)
- ²³ S. Rebsdat, S. Mayer, J. Alfranseder, *Chem.-Ing.-Tech.* **53**, 850 (1981)

-
- ²⁴ W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2ff (2000)
- ²⁵ K. F. Jensen, *AIChE J.* **45**, 2051 (1999)
- ²⁶ *Microreaction Technology: Industrial Prospects*, IMRET 3: Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt / Main, Germany, April 18-21, 1999, Ed.: Ehrfeld, W., Springer-Verlag: Berlin, (2000)
- ²⁷ Topical Conference Proceedings of IMRET 4, 4th International Conference on Microreaction Technology, March 5-9 2000, Atlanta, GA., The American Institute of Chemical Engineers, (2000)
- ²⁸ H. Kestenbaum, Diplomarbeit, Johann-Wolfgang von Goethe Universität, Institut für Anorganische Chemie, Frankfurt/Main, (1997)
- ²⁹ W. Bier, W. Keller, G. Lidner, D. Seidel, K. Schubert, D. Martin, *Chem. Eng. Proc.* **32**, 33 (1993)
- ³⁰ *Microsystem Technology for Chemical and Biological Microreactors*, Papers of the Workshop on Microsystem Technology Mainz, February 20th-21th, 1995, Dechema Monographien **132**, VCH Weinheim Germany (1996)
- ³¹ Mikroreaktoren für die chemische Technik, Dechema e.V. Frankfurt/ Main Germany, Diskussionspapier (1995)
- ³² M. Janicke, A. Holzwarth, M. Fichtner, K. Schubert, F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, 437 (2000)
- ³³ M. T. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schüth, M. Fichtner, K. Schubert, *J. Catal.* **191**, 282 (2000)
- ³⁴ H. Krummradt, U. Koop, J. Stoldt, IMRET 3: Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt / Main, Germany, April 18-21, 1999, Ed.: Ehrfeld, W., Springer-Verlag, Berlin, 181 (2000)
- ³⁵ Th. Richter, W. Ehrfeld, K. Gebauer, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, A. Wolf, *Metallic Microreactors: Components and Integrated Systems*. in: *Process Miniaturization: 2nd International Conference on Microreaction Technology*, AIChE, 146 (1998)
- ³⁶ A. Kursawe, D. Hönicke in: *Proceedings of the 4th Int. Conference on Microreaction Technology*, Topical Conference Proceedings, AIChE, 153 (2000)
- ³⁷ V. Hessel, W. Ehrfeld, K. Golbig, C. Hofmann, St. Jungwirth, H. Löwe, Th. Richter, M. Storz, A. Wolf, O. Wörz, J. Breysse, IMRET 3: Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt / Main, Germany, April 18-21, 1999, Ed.: Ehrfeld, W., Springer-Verlag, Berlin, 151 (2000)
- ³⁸ S. K. Ajmera, M. W. Losey, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, *AIChE J.* **47**, 1639 (2001)
- ³⁹ U. Hagendorf, *Zur Kontrolle der Knallgasreaktion in Mikroreaktoren*, Johann Wolfgang von Goethe-Universität Frankfurt am Main (1997)
- ⁴⁰ W. Jost, *Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen*, Verlag Julius Springer, Berlin (1939)
- ⁴¹ B. Lewis, G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions*, Academic Press Inc., New York, 426 (1951)
- ⁴² G. Vesper, *Chem. Eng. Sci.* **56**, 1265 (2001)
- ⁴³ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 667 (1990)
- ⁴⁴ H. Löwe, W. Ehrfeld, J. Diebel, *Proceedings of SPIE*, Vol. 3223, *Micromachining and Microfabrication Process Technology III*, 168 (1997)
- ⁴⁵ J. Arnold, U. Dasbach, W. Ehrfeld, K. Hesch, H. Löwe, *Appl. Surf. Sci.* **86**, 251 (1995)
-

-
- ⁴⁶ T. Stief, O.-U. Langer, *Untersuchung zur zyklischen Prozessführung in Mikroreaktoren am Beispiel der Ethylenoxidation*, MicroEngineering 99: Congress for Microsystems and Precision Engineering: Stuttgart, 302 (1999)
- ⁴⁷ B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern*, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 3ff (1999)
- ⁴⁸ R. C. Weast (Ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 6th ed., CRC Press Inc. Boca Raton, FL, E-2 (1985)
- ⁴⁹ P. F. Schmidt, *Praxis der Elektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Expert-Verlag, Renningen-Malsheim, 110ff (1994)
- ⁵⁰ P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, *Elektronenmikroskopie: Grundlage und Anwendung*, McGraw-Hill Book Company, London, 20ff (1991)
- ⁵¹ M. Grasserbauer, H.-J. Dudek, M. Ebel, *Angewandte Oberflächenanalyse*, Springer-Verlag, Berlin (1985)
- ⁵² H. Löwe, W. Ehrfeld, K. Gebauer, K. Golbig, O. Hausner, V. Haverkamp, V. Hessel, Th. Richter, Microreactor Concepts for Heterogeneous Gas Phase Reactions. in: Process Miniaturization: 2nd International Conference on Microreaction Technology, AIChE, 63 (1998)
- ⁵³ Persönliche Mitteilung Herr Martin (Ätztechnik Herz GmbH, 78736 Epfendorf)
- ⁵⁴ H. Kestenbaum, A. Lange de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, Th. Richter, D. Lebiez, I. Untiedt, H. Züchner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 710 (2002)
- ⁵⁵ N. Rizkalla, US Patent 5,703,001 (1997)
- ⁵⁶ A. W. Czanderna, *J. Phys. Chem.* **70**, 2120 (1966)
- ⁵⁷ A. W. Czanderna, *J. Phys. Chem.* **68**, 2765 (1964)
- ⁵⁸ G. B. Hoflund, D. M. Minahan, *J. Catal.* **162**, 48 (1996)
- ⁵⁹ H. Kestenbaum, A. Lange de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, Th. Richter, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130C**, 2741 (2000)
- ⁶⁰ S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, S. N. Goncharova, A. N. Shmakov, B. S. Bal'zhinimaev, *J. Catal.* **194**, 154 (1995)
- ⁶¹ J. G. Serafin, A. C. Liu, S. R. Seyedmonir, *J. Mol. Catal. A* **131**, 157 (1998)
- ⁶² R. A. van Santen, P. C. E. Kuipers, *Adv. Catal.* **35**, 265 (1987)
- ⁶³ E. L. Force, A. T. Bell, *J. Catal.* **40**, 356 (1975)
- ⁶⁴ H. A. Massaldi, J. A. Maymö, *J. Catal.* **14**, 61 (1969)
- ⁶⁵ V. I. Bukhtiyarov, A. I. Boronin, I. P. Prosvirin, V. I. Savchenko, *J. Catal.* **150**, 268 (1994)
- ⁶⁶ Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1012 (1985)
- ⁶⁷ C. Rehren, M. Muhler, X. Bao, R. Schlögl, G. Ertl, *Z. Phys. Chem.* **174**, 11 (1991)
- ⁶⁸ A. J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, *J. Catal.* **188**, 58 (1999)
- ⁶⁹ G. J. Millar, M. L. Nelson, J. R. U. Philippa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 4149 (1998)
- ⁷⁰ G. J. Millar, J. B. Metson, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 2015 (1995)
- ⁷¹ H. Al-Badairy, G. J. Tatlock, *Oxid. Met.* **53**, 157 (2000)
-

- ⁷² Informationsbroschüre der Firma Krupp VDM GmbH anlässlich der Werkstoffwoche: Kongress für innovative Werkstoffe, Verfahren und Anwendungen, 12.-15.10.1998 in München
- ⁷³ R. Nass, H. Schmidt, *J. of Non-Cryst. Sol.* **121** 329 (1990)
- ⁷⁴ J. A. Aboaf, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 948 (1967)
- ⁷⁵ Anleitung der Klein-Beschichtungsanlage MED 010 der Firma Balzers
- ⁷⁶ S. N. Goncharova, E. A. Paukshtis, B. S. Bal'zhinimaev, *Appl. Catal. A* **126**, 67 (1995)
- ⁷⁷ J. Greiser, D. Müller, P. Müllner, C. V. Thompson, E. Arzt, *Scripta Materialia* **41**, 709 (1999)
- ⁷⁸ P. Harriott, *J. Catal* **21**, 56 (1971)
- ⁷⁹ A. J. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *J. Catal.* **182**, 417 (1999)
- ⁸⁰ M. Arab, *Thin Solid Films* **381**, 15 (2001)

CURRICULUM VITAE

PERSÖNLICHE ANGABEN

HARRY KESTENBAUM

Geburtstag: 25. Oktober 1970

Geburtsort: Trostberg/Oberbayern

Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung: Diplom-Chemiker

BERUFSTÄTIGKEIT

Seit 01/2003 Stellv. Geschäftsführer Technik der ROVEMA GmbH in Gießen

11/2001 – 12/2002 Consultant der SimPlan AG in Maintal-Dörnigheim

07/1998 – 09/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am MPI für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr

04/1998 – 06/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Johann-Wolfgang von Goethe Universität in Frankfurt/Main am Institut für Anorganische Chemie

STUDIUM

04/1998 – 10/2001 Anfertigung einer Promotion über die Synthese von Ethenoxid in einem Mikroreaktionssystem am MPI für Kohlenforschung bei Prof. Ferdi Schüth

12/1997 Erfolgreicher Abschluss des Diploms für Chemiker mit sehr gut an der Johann-Wolfgang von Goethe Universität. Thema der bei Prof. Ferdi Schüth angefertigten Diplomarbeit (sehr gut): „Zur Entwicklung eines Mikroreaktionssystems für die Ethylenoxiddarstellung“

10/1990 – 12/1997 Studium im Fachbereich Chemie an der J.-W. von Goethe-Universität Frankfurt

SCHULISCHE AUSBILDUNG

1981-1990 Besuch des Freiherr-vom-Stein-Gymnasiums in Frankfurt-Sachsenhausen mit dem Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife

1977-1981 Besuch der Grundschule Traunreut (Oberbayern)

KENNTNISSE / INTERESSEN

EDV - Kenntnisse	Fundierte Kenntnisse zu Windows-Betriebssystem und Anwendersoftware (z. B. MS Office), Aufbau und Betrieb von Client-Server-Netzwerken und Administration von Windows – Netzwerken
Programmierung	Expertenkenntnisse zur Simulationssoftware eM-Plant, Fundierte Kenntnisse zur Steuer- und Automatisierungssoftware LabView und Genie, sowie Kenntnisse zu Visual Basic, VB Script, WML und HTML
Fremdsprachen	Englisch Umgangssprache gut (Berlitz Zertifikate), Fachsprache fließend und Kroatisch Muttersprache
Interessen	S/W-Photografie, Sport (Fahrradfahren, Badminton, Golf usw.), Musik, Computer und neue Technologien
Ehrenämter	Lizenztrainer einer Hockey-Jugendmannschaft von 1986 – 1996, dazu Spieler und Schiedsrichtertätigkeit (2 mal Schiedsrichter für „Jugend trainiert für Olympia“ in Berlin)

Gießen, den 27. April 2004

PUBLIKATIONEN

H. Kestenbaum, A. Lange de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, Th. Richter, D. Lebedz, I. Untiedt, H. Züchner, „Silver catalysed oxidation of ethylene to ethylene oxide in a microreaction system”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 710 (2002).

M.T. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schüth, M. Fichtner, K. Schubert, „The Controlled Oxidation of Hydrogen from an Explosive Mixture of Gases Using a Microstructured Reactor/Heat Exchanger and Pt/Al₂O₃ Catalyst”, *Journal of Catalysis* **191**, 282-293 (2000).

H. Kestenbaum, A. Lange de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, Th. Richter, „Synthesis of ethylene oxide in a catalytic microreactorsystem”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130C**, 2741 (2000).

H. Kestenbaum, A. Lange de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, Th. Richter, „Synthesis of ethylene oxide in a microreaction system”, *Industrial Prospects, IMRET 3: Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt / Main, Germany, April 18-21, 1999, Ed.: Ehrfeld, W., Springer-Verlag: Berlin, 2000, 207-212* (2000).

A. Lange de Oliveira, H. Kestenbaum, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, Th. Richter, „Silver Supported on Titania as a Catalyst for the Selective Low-Temperature Epoxidation of Propene”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130E**, CD (2000).

A. Lange de Oliveira, M. T. Janicke, H. Kestenbaum, F. Schüth, Vortrag, Arbeitsausschuß der DECHEMA Fachsektion „Mikroreaktionstechnik“, Frankfurt am Main (2000)

H. Kestenbaum, A. Lange de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, „Katalytische Mikroreaktoren zur Darstellung von Ethen- und Propenoxid”, *Proceedings of Micro Engineering 99, Stuttgart, Deutschland, 29. Sep.-01. Okt. 1999, Ed. Stuttgarter Messe- und Kongressgesellschaft, 298-301* (1999).