



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6891

Entwicklung von Mikrostrukturreaktoren zum thermisch instationären Betrieb chemischer Reaktionen

J. J. Brandner

Institut für Mikroverfahrenstechnik

Juli 2003

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6891

Entwicklung von Mikrostrukturreaktoren
zum thermisch instationären Betrieb
chemischer Reaktionen

Jürgen J. Brandner

Institut für Mikroverfahrenstechnik

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Entwicklung von Mikrostrukturreaktoren zum thermisch instationären Betrieb chemischer Reaktionen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jürgen J. Brandner
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 2003

Hauptreferent:

Prof. Dr. V. Saile
Institut für Mikrostrukturtechnik
Universität Karlsruhe (TH), Forschungszentrum Karlsruhe

Korreferent:

Prof. Dr. G. Emig
Lehrstuhl für Technische Chemie I
Universität Erlangen – Nürnberg

Zusammenfassung

Für verschiedene verfahrenstechnische Prozesse wurden in der Literatur Leistungsverbesserungen durch periodische Änderung von einzelnen oder mehreren Prozessparametern vorausgesagt. Die Verbesserungen beruhen dabei auf Nichtlinearitäten innerhalb des Prozesses. Die Leistungssteigerungen treten üblicherweise bei kurzen Periodendauern auf, so daß für experimentelle Untersuchungen Systeme mit geringer Trägheit und kurzen Totzeiten notwendig sind.

Die periodische Änderung der Prozesstemperatur zeigt insgesamt den stärksten Einfluß auf verfahrenstechnische Prozesse. Zusätzlich ist jedoch auch die Abhängigkeit der maximal möglichen Frequenz der Temperaturmodulation von der thermischen Trägheit des Reaktorsystems am deutlichsten ausgeprägt. Insbesondere die thermische Masse des Reaktorsystems ist hierbei zu berücksichtigen, jedoch müssen, je nach betrachtetem Prozess, auch andere Prozessparameter wie z.B. die Verweilzeit eines Reaktionsgemischs innerhalb des Reaktionsvolumens in die Überlegungen einfließen.

Die in den letzten Jahren vorangetriebenen Entwicklungen auf dem Gebiet der Mikrosystemtechnik sind integrale Voraussetzung für Apparate, deren thermische Massen gering sind und die daher möglicherweise zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer und verfahrenstechnischer Prozesse genutzt werden können.

Hinzu kommen die neuartigen Möglichkeiten, die insbesondere Mikrostrukturapparate aus Metall bieten. Wie aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt, sind diese metallischen Mikrostrukturapparate nicht nur äußerst robust gegenüber hohen Temperaturen und Drücken. Es ist darüber hinaus auch möglich, definiert poröse Trägerschichten für Katalysatoren in die metallischen Mikrostrukturapparate einzubringen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe eines eigens konzipierten metallischen Mikrostrukturapparates und einer speziell entworfenen Versuchsapparatur zu belegen, daß ein *Fast Temperature Cycling (FTC)* eines Mikrostrukturapparates mit Periodendauern im Sekunden- bis Subsekundenbereich möglich ist. Zudem sollte versucht werden, anhand einer einfachen, heterogen katalysierten Gasphasenreaktion den qualitativen Nachweis für positive oder negative Auswirkungen des *FTC* auf verfahrenstechnische Prozesse zu erbringen.

Dazu wurden neuartige Mikrostrukturapparate für den *thermisch instationären Betrieb* bzw. *FTC* vorausberechnet, ausgelegt und gebaut. Sowohl beim Design als auch bei der Herstellung wurde besonders auf eine Kombination aus hoher Stabilität und Widerstandsfähigkeit der Mikrostrukturapparate gegenüber hohen Temperaturen und hohen Drücken sowie gleichzeitig minimaler thermischer Masse geachtet. Zusätzlich mußte die Möglichkeit der Integration von Katalysatorträgerschichten gegeben sein.

Alle vorausberechneten Mikrostrukturapparate basieren auf einer kontinuierlichen elektrischen Beheizung und einer periodisch zuschaltbaren Kühlung durch ein flüssiges Wärmeübertragermedium. Für die vorliegende Arbeit wurde als Wärmeübertragermedium aufgrund der Möglichkeit einer Zusatzkühlung durch (partielles) Verdampfen deionisiertes Wasser verwendet.

Für eines der vorausberechneten Reaktordesigns wurde mit Hilfe einer CFD-Software (Computational Fluid Dynamics) das thermische Verhalten sowohl für den *thermisch stationären* als auch für den *thermisch instationären Betrieb* simuliert. Die Simulationsergebnisse konnten mit moderaten Abweichungen experimentell bestätigt werden.

Zum Betrieb der Mikrostrukturapparate wurde eine spezielle Versuchsanlage aufgebaut. Mit Komponenten der klassischen Verfahrenstechnik wurde eine Versuchsanlage realisiert, die gleichermaßen hohe Meßpräzision und Langzeitstabilität gewährleistet. Für die integrierte Meß- und Regeltechnik wurde eine neue Meß- und Steuersoftware entwickelt, die einen periodischen Betrieb der Versuchsanlage mit einer maximalen Taktfrequenz von 1,6 Hz erlaubt. Es sind somit Messungen im Subsekundenbereich möglich.

Die speziell erarbeitete Software erlaubt sowohl eine direkte Vorauswahl der Teilperiodendauer während des *thermisch instationären Betriebs* als auch die Wahl je einer oberen und unteren Grenztemperatur, bei deren Erreichen der jeweils andere Teilzyklus des *thermisch instationären Betriebs* automatisch begonnen wird. Im Falle der Grenztemperaturvorgabe stellt sich automatisch ein ungleichmäßiger Split der Periodendauer in Aufheizteilzyklus und Abkühlteilzyklus ein, während im Falle der Vorgabe einer Teilperiodendauer die Länge von Aufheiz- und Abkühldauer unabhängig voneinander direkt gewählt werden können. Auf diese Weise ist sowohl eine Gleichverteilung als auch ein ungleichmäßiger Split der Periodendauer möglich.

Mit *FTC-Reaktoren* konnte eine maximale mittlere Aufheiz- bzw. Abkühlrate von ca. $140 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ erzielt werden. Hierbei traten an den Mikrostrukturapparaten „hot spots“ auf, die bei dauerhaftem Betrieb zur Zerstörung des Mikrostrukturapparates führen können. Ein sicherer, reproduzierbarer Dauerbetrieb mit konstanter Leistung war für periodische Temperaturänderungen von 100 K innerhalb von etwa 2,1 Sekunden möglich. Dies entspricht einer mittleren Aufheiz- bzw. Abkühlrate von ca. $48 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Innerhalb der durch das Steuerprogramm und die Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* vorgegebenen Sicherheitsgrenzen konnte eine maximale periodische Temperaturänderung von $\pm 173 \text{ K}$ erreicht werden. Verschiedene Mikrostrukturapparate konnten insgesamt über mehrere hunderttausend Temperaturzyklen *thermisch instationär* betrieben werden, ohne daß Veränderungen am Temperaturverhalten oder den Massendurchsätzen der einzelnen Fluidpassagen meßbar waren.

Als Testreaktion wurde die Oxidation von CO zu CO₂ an einem Platin-Katalysator ausgewählt. Um den Katalysator integrieren zu können, wurden mit Hilfe der Sol-Gel-Technik in vollständig gefertigte FTC-Reaktoren poröse Al₂O₃-Trägerschichten eingebracht. Die Haftfestigkeit und Stabilität der Schichten gegenüber schnellen Temperaturwechseln konnte bestätigt werden. Der Katalysator wurde mittels Tränkimprägnation in den beschichteten Mikrostrukturapparat eingebracht. Zur Analyse der Reaktionsprodukte wurde ein FTIR-Spektrometer eingesetzt. Eine Deaktivierung des Katalysators konnte auch nach längerem Betrieb nicht festgestellt werden.

Es wurden verschiedene Experimente zum *thermisch stationären*, *thermisch quasistationären* und *thermisch instationären Betrieb* der Beispielreaktion ausgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, daß der Reaktionsumsatz im *thermisch instationären Betrieb* innerhalb eines Temperaturbereichs von 50 °C bis 150 °C zwei- bis dreimal so hoch war wie im *thermisch stationären* bzw. *thermisch quasistationären Betrieb*.

Development of microstructure reactors for running reactions under thermal unsteady-state conditions

Abstract

From literature it is known that some chemical processes may benefit from periodic changes of one or more process parameters due to non-linear behaviour. Usually, the benefit can be obtained with reasonably short period times. Thus, experimental systems with reduced response times are necessary to examine the possible effects.

A periodic change of the process temperature is predicted to have the strongest influence to the process. The maximum frequency of the temperature modulation strongly depends on the thermal inertia of the reactor system. This inertia is dominated by the thermal mass of the reactor system. However, other parameters like the residence time of a reactand mixture may also have to be considered.

Recent developments in microstructure technology allow the design of microstructure devices with low thermal masses. These devices permit the thermally unsteady state (periodic) operation of chemical reactions.

Metallic microstructure devices are suitable for operation in wide ranges of temperature and pressure. Moreover, it is possible to integrate porous layers to increase the inner surface of the device and to apply catalyst coatings.

The objective of the present thesis was to show the possibility of a thermally unsteady state operation with period times down to the subsecond range by using a specifically designed microstructure device for *Fast Temperature Cycling (FTC)*. For a simple heterogeneously catalysed gas phase reaction, the process performance was compared between *steady state* and *FTC* operation.

New microstructure devices for *thermal unsteady state* operation and *FTC* were designed and manufactured. The devices were designed to provide an optimum combination of resistance against high pressures and temperatures and minimized thermal masses. Catalytically active materials were integrated into a number of devices.

A special experimental setup was build for the *FTC*, using conventional hardware providing high measurement accuracy and reliability under harsh operating conditions. A new measurement and control software was developed. With this software, the experimental setup could be operated up to a *FTC* frequency of 1,6 Hz.

The software allows to either preset heating and cooling period times indepently, or to define upper and lower temperature boundaries for an automatic *FTC* processing. In the latter case, the heating and cooling period times will assume different values. All microstructure devices were designed to be continuously heated with high power resistor heating cartridges and to be periodically cooled by intermittent injection of a coolant liquid. In the work reported, deionised water was chosen as coolant in order to increase the cooling by (partial) evaporation. The thermal behaviour of the latest microstructure design was simulated by CFD methods for *unsteady state* processing. Agreement with experimental results was excellent.

A maximum mean heating / cooling rate of $140 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ was reached in *FTC* reactors. Under these conditions, „hot spots“ occurred inside the microstructure devices, and prolonged operation with these parameters can result in irreversible damage. A safe continuous operation with constant heating power can be achieved. Under these conditions, a periodic temperature change of 100 K over a partial period time of 2,1 seconds is obtainable, corresponding to a mean heating / cooling rate of approximately $48 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. The safety limits defined in the measurement and control software allowed a maximum temperature difference of $\pm 173 \text{ K}$. A number of *FTC* devices were operated for several hundred thousand temperature cycles. No significant changes in the thermal or fluidic behaviour could be observed.

As test reaction, the oxidation of CO to CO₂ on a platinum catalyst was chosen. The catalyst was integrated into the *FTC* device by impregnating a porous alumina layer created by sol-gel technique. The stability of the catalyst layers under *FTC* conditions was demonstrated. FTIR spectrometry was used for online analytics. No deactivation of the catalyst could be observed even after prolonged use of the device.

With the test reaction, numerous experiments under *steady state*, *quasi-steady state* and *unsteady state* thermal conditions have been performed. Under *FTC* conditions in the temperature interval 50 °C to 150 °C, the reaction yield was enhanced by a factor of 2 to 3 compared to the yield under *steady state* or *quasi-steady state* conditions.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Grundlagen: Thermische Betrachtung konventioneller Technik und Mikrosystemtechnik im Vergleich	3
2.1	Konventionelle Reaktortechnik	5
2.2	Mikrostrukturapparate	6
3	Mikrosystemtechnik	9
3.1	Mikrostrukturapparate: Eine mögliche Definition	9
3.2	Herstellung von Mikrostrukturapparaten	10
3.3	Aufbau und Verbindungstechnik metallischer Mikrostrukturapparate.....	13
3.3.1	Diffusionsschweißen	14
3.3.2	Elektronenstrahl- / Laserschweißen	14
3.3.3	Adaptieren von Mikrostrukturapparaten.....	17
3.4	Einschränkungen bei der Verwendung mikrosystemtechnischer Komponenten.....	18
3.5	Chemische Verfahrenstechnik in Mikrostrukturapparaten	19
4	Auslegung eines Mikrostrukturreaktors zum <i>thermisch instationären Betrieb</i> chemischer Reaktionen	20
4.1	Methoden zum Aufheizen und Abkühlen von Mikrostrukturapparaten	20
4.1.1	Temperaturkontrolle durch Fluide	20
4.1.2	Elektrische Beheizung und Kühlung	22
4.1.2.1	Elektrische Beheizung von Mikrostrukturapparaten	22
4.1.2.2	Elektrische Kühlung von Mikrostrukturapparaten.....	25
4.1.3	Auswahl einer geeigneten Kombination aus Kühlung und Heizung	26
4.1.3.1	Kombination einer periodischen elektrischen Heizung mit einer konstanten fluidischen Kühlung	26
4.1.3.2	Kombination aus einer konstanten elektrischen Heizung mit einer periodischen fluidischen Kühlung	27
4.1.3.3	Kombination aus einer periodischen elektrischen Heizung mit einer periodischen fluidischen Kühlung.....	27
4.2	Berechnung des Reaktordesigns und Auslegung des Reaktors aufgrund der gewählten Heizungs-Kühlungskombination und der ausgewählten Testreaktion.....	28
4.2.1	Festlegung der Testreaktion	29
4.2.2	Reaktormaterial	32
4.2.3	Auslegung der elektrischen Beheizung	33
4.2.4	Auslegung der Gaspassage des Reaktors	34
4.2.5	Auslegung der fluidischen Kühlung des Reaktors	38
4.3	Aufbau und Herstellung von Mikrostrukturreaktoren zum <i>thermisch instationären Betrieb</i> chemischer Reaktionen.....	42

5	Aufbau der Versuchsanlage	47
5.1	Aufbau der Kühlmedierversorgung	47
5.2	Aufbau der Reaktionsgasversorgung	51
5.3	Spannungsversorgung	53
5.4	Meß- und Regeltechnik	53
5.4.1	Sensoren und Aktuatoren	54
5.4.1.1	Temperatursensoren	54
5.4.1.2	Druckaufnehmer	54
5.4.1.3	Durchflußregler und Durchflußmesser	54
5.4.1.4	Spannungsversorgung der Heizung des Mikrostrukturapparates	55
5.4.1.5	Toleranzen, Abweichungen und Kalibrierung der Sensoren und Aktuatoren	55
5.4.2	Infrarot-Thermographie	56
5.4.3	Analysegeräte	58
5.4.3.1	FTIR-Spektrometrie	58
5.4.3.2	Gaschromatographie	60
5.4.3.3	Toleranzen und Abweichungen der Analysegeräte	61
5.5	Beschreibung des Meß- und Regelprogramms	62
5.5.1	Unterprogramm „Datensatz erstellen“	63
5.5.2	Unterprogramm „Manuelle Steuerung“	63
5.5.3	Unterprogramm „Automatische Steuerung – Zeitsteuerung“	64
5.5.4	Unterprogramm „Automatische Steuerung – Temperatursteuerung“	65
5.5.5	Unterprogramm „Datenaufnahme nach Nothalt“	66
5.5.6	Unterprogramm „Datenscreening“	67
5.6	Funktionsweise der Versuchsanlage zum <i>thermisch instationären Betrieb</i> von Mikrostrukturapparaten	67
5.7	Sicherheitseinrichtungen	68
6	Simulation und experimentelle Ergebnisse zum thermischen Verhalten	70
6.1	Modell und Simulation des thermischen Verhaltens	70
6.2	Durchführung der Experimente	78
6.2.1	Thermische Tests mit manueller Steuerung	80
6.2.2	Thermische Tests mit Zeitsteuerung	81
6.2.3	Thermische Tests mit Temperatursteuerung	98
6.2.4	Einflüsse des <i>thermisch instationären Betriebs</i> auf den Gasstrom	99
6.2.5	Fouling	101
7	Katalysatorpräparation und grundlegende Tests des Katalysators	102
7.1	Herstellung der Katalysatorträgerschicht	102
7.2	Katalysatorpräparation	109
7.2.1	Herstellung des Platin-Katalysators	109
7.2.2	Herstellung des Kupfer-Chrom-Katalysators	110
7.3	Grundlegende Tests zur Katalysatoraktivität	113

8	Thermisch instationärer Betrieb von chemischen Reaktionen in Mikrostrukturreaktoren	119
8.1	Versuchsdurchführung.....	119
8.2	Ergebnisse der Versuche im <i>thermisch stationären</i> und <i>thermisch quasistationären Betrieb</i>	122
8.3	Thermisch instationärer Betrieb.....	125
9	Diskussion	130
9.1	Thermisches Verhalten von Mikrostrukturapparaten für den <i>thermisch instationären Betrieb</i> chemischer Reaktionen.....	130
9.2	<i>Thermisch instationärer Betrieb</i> chemischer Reaktionen	134
10	Zusammenfassung und Ausblick	138
10.1	Zusammenfassung	138
10.2	Ausblick	140
10.3	Applikationen	142
11	Literatur	145
	Anhang A Prozessdaten	157
Anhang .A.1	Prozessdaten für die Simulation.....	157
Anhang .A.2	Prozessdaten zu Experimenten zum thermischen Verhalten.....	158
Anhang .A.3	Prozessdaten zur Herstellung der Katalysatoren	164
Anhang .A.4	Prozessdaten zu Experimenten mit Testreaktion	164
	Anhang B Symbole und Abkürzungen	167
Anhang .B.1	Lateinische Symbole	167
Anhang .B.2	Griechische Symbole	170
Anhang .B.3	Abkürzungen	171
	Anhang C Lebenslauf	173
Anhang .C.1	Lebenslauf.....	173
Anhang .C.2	Liste bisheriger Veröffentlichungen.....	174

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 4-1:	Von einem Mikrostrukturreaktor zu erfüllende Randbedingungen, die sich aus den von van Neer et al. (1996) vorgenommenen Berechnungen für die heterogen katalysierte Oxidation von Kohlenmonoxid ergeben.	31
Tab. 4-2:	Charakteristische Daten der mikrostrukturierten Folien für die Reaktionspassagen von <i>FTC-Reaktoren Typ 1</i> und <i>Typ 2</i> .	36
Tab. 4-3:	Charakteristische Werte für mikrostrukturierte Folien der Kühlpassage von <i>FTC-Reaktoren Typ 1</i> nach <i>Wärmeatlas (1994)</i> und <i>Brandner (1999)</i> .	39
Tab. 6-1:	Parameter und Rechenwerte für die CFD-Simulationsrechnungen mit FLUENT.74	
Tab. 7-1:	Aufstellung der Daten zur Herstellung von Sol-Gel-beschichteten Edelstahl-Mikrostrukturfolien mit imprägniertem Pt-Katalysator.	111
Tab. 7-2:	Aufstellung der Daten zur Herstellung von Sol-Gel-beschichteten Edelstahl-Mikrostrukturfolien mit imprägniertem Cu-Cr-Katalysator.	112
Tab. 9-1:	Aufstellung der Kennwerte der zur Zeit verfügbaren Mikrostrukturapparate zum <i>thermisch instationären Betrieb</i> .	131

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 3-1	REM-Photo einer Mikrostrukturfolie aus Kupfer. Die Kanäle wurden mittels mechanischer Mikrobearbeitung hergestellt.	11
Abb. 3-2	REM-Photo einer Katalysatorwabe aus Rhodium. Deutlich ist die durch Drahterosion entstandene halbrunde Form der Mikrokanäle zu erkennen.	12
Abb. 3-3	Photo einer glühenden Katalysatorwabe aus Rhodium während eines Experiments zur Partiellen Oxidation von Methan zu Syngas (nach: Mayer et al. (2000)).	13
Abb. 3-4	Photo der Schlifffläche eines Kreuzstrom-Mikrowärmeübertragers aus Edelstahl. Zu erkennen sind die Stirnflächen der Mikrokanäle einer Passage sowie die dazu querliegenden, durch den Schliff geöffneten Kanäle der anderen Passage.	15
Abb. 3-5	Drei Kreuzstrom-Mikrowärmeübertrager mit 1cm, 2cm und 3cm Kantenlänge ohne Gehäuse. Das aktive Wärmeübertragungsvolumen beträgt jeweils 1 cm^3 , 8 cm^3 bzw. 27 cm^3 . Mit Wasser als Testfluid sind mit Mikrostrukturapparaten dieser Bauweise thermische Leistungen bis zu 200 kW übertragbar.	16
Abb. 3-6	Photo eines Kreuzstrom-Mikrowärmeübertragers. Die Klemmringverschraubungen wurden mittels Elektronenstrahlschweißen am Gehäuse des Grundkörpers angebracht.	17
Abb. 4-1	Skizze der Temperaturen an einem fluidumströmten elektrischen Heizelement. 1: Keramische Füllmasse, 2: Übertemperatur, 3: Filmtemperatur ϑ_f , 4: Vorlauftemperatur ϑ_v , 5: Heizelementmantel, 6: Eingebetteter Heizdraht.	24
Abb. 4-2	Abhängigkeit der benötigten Leistung zum Aufheizen von der thermischen Masse unter der Annahme einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 100\text{ K}$ und einer Zeitkonstante von $\Delta t = 1\text{ s}$.	34
Abb. 4-3	Schematische Darstellung einer Folie der Reaktionspassage für einen <i>FTC-Reaktor Typ 1</i> .	37
Abb. 4-4	Mikrostrukturfolie für die Reaktionspassage eines <i>FTC-Reaktors Typ 2</i> .	37
Abb. 4-5	Prinzipskizze einer mikrostrukturierten Folie aus Edelstahl für die Kühlpassage eines <i>FTC-Reaktors Typ 1</i> . Alle Maße sind in Millimetern angegeben.	40
Abb. 4-6	Prinzipielles Design der Kühlfolien für einen <i>FTC-Reaktor Typ 2</i> .	41
Abb. 4-7	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Mikrostrukturreaktors Typ 1 zum <i>Schnellen Thermischen Takten</i> chemischer Reaktionen (<i>FTC-Reaktor Typ 1</i>). Aus der Abbildung: 1: Adapterblöcke, 2: Mikrostrukturfolien der Kühlpassage, 3: Mikrostrukturfolien der Reaktionspassage, 4: Zentraler Heizpatronenaufnahmeblock, 5: Deckplatten.	43
Abb. 4-8	Photo eines <i>FTC-Reaktors Typ 1</i> mit Heizpatronen.	44
Abb. 4-9	Explosionsskizze eines <i>FTC-Reaktors Typ 2</i> . 1: Mikrostrukturierte Folie für die Reaktionspassage, 2: Mikrostrukturierte Folie für die Kühlpassage, 3: Heizpatronenaufnahmeblock, 4: Adapter, 5: Deckplatte.	45
Abb. 4-10	<i>FTC-Reaktor Typ 2</i> mit Heizpatronen und mikrostrukturierten Edelstahlfolien für die Reaktions- und Kühlpassage.	46
Abb. 5-1	Prinzipfließbild der Versuchsanlage zum <i>thermisch instationären Betrieb</i> chemischer Reaktionen.	48

- Abb. 5-2 Übersichtphoto über die Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen. 1: Mikrostrukturreaktor, 2: Steuer-PC, 3: Sicherheitsventile und MassFlowController, 4: Mobile Rückkühleinheit, 5: Pumpe für den Kühlmediumkreis, 6: Master-MFC, 7: Meß- und Regelelektronik, 8: FTIR-Spektrometer. 49
- Abb. 5-3 Details der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen. Die Kreise umschließen die drei pressluftgetriebenen Magnetventile MV1, MV2 und MV3. Der weiße Pfeil deutet auf den integrierten *FTC-Reaktor Typ 1*. 50
- Abb. 5-4 Infrarot-Thermographiephoto eines *FTC-Reaktors Typ 1* während eines Abkühlteilstzyklus. Das Kühlmedium tritt von oben links in den Mikrostrukturapparat ein und verläßt ihn unten rechts. Die beiden Anschlüsse unten links und oben rechts sind der Einlaß- und der Auslaßstutzen der Reaktionsgaspassage. Deutlich ist zu erkennen, daß diese Bereiche nicht durch strömendes Wärmeübertragerfluid gekühlt werden und daher eine höhere Temperatur aufweisen als die gekühlten Bereiche des Mikrostrukturapparates. 57
- Abb. 5-5 FTIR-Spektren zweier Prüfgase. Prüfgas 1 bestand aus 10 Vol-% CO in N₂, Prüfgas 2 aus 10 Vol.-% CO₂ in N₂. Für beide Gase wurde ein Volumenstrom von 200 ml · min⁻¹ (STP) eingestellt. Die Temperatur der Meßküvette wurde bei 50 °C konstant gehalten. Deutlich ist zu erkennen, daß die Signale beider Gase sehr gut voneinander zu trennen sind. 59
- Abb. 6-1 Skizze des mit Hilfe des CFD-Programms FLUENT simulierten Bereichs eines *FTC-Reaktors Typ 2*. Über einer einzelnen Heizpatrone wurde eine abwechselnde Schichtung von Kühlpassagenfolien und Reaktionspassagenfolien simuliert. 72
- Abb. 6-2 Ungefähre Lage der Punkte der Temperatursimulation. Die Punkte 1 bis 6 wurden für das Simulationsprogramm jeweils in das Zentrum des mittleren Reaktionsgaskanals der Reaktionspassage gelegt. 74
- Abb. 6-3 Solidmodell des simulierten Bereichs eines *FTC-Reaktors Typ 2*. Die aufgezeichneten Gitterlinien begrenzen die Berechnungszellen an der Oberfläche. Nicht dargestellt sind die Gitterlinien im Inneren des Modells. 75
- Abb. 6-4 Temperaturverläufe für die sechs angegebenen Simulationspunkte. 76
- Abb. 6-5 Vergleich zwischen dem Mittelwert des simulierten Temperaturverlaufs, den simulierten Temperaturwerten am Punkt 6 und dem Mittelwert eines experimentell ermittelten Temperaturverlaufs. Für das Experiment wurden die gleichen Parameter verwendet, die auch als Grundlage zur Berechnung der Temperaturwerte dienten. 77
- Abb. 6-6 Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* nahe am Austritt des Kühlmediums aus dem Mikrostrukturapparat (Kurve 1 & 3) sowie Austrittstemperatur eines Stickstoffvolumenstroms von 200,0 ml · min⁻¹ (STP) (Kurve 2 & 4) als Funktion der Versorgungsspannung der Heizwiderstände mit Kühlung durch einen Wärmeübertragerfluidstrom von 28 kg · h⁻¹ (Kurve 1 & 2) sowie ohne Kühlung (Kurve 3 & 4). Ein Fehler von ± 5 % ist an den Meßpunkten angefügt. Der mit A markierte Punkt zeigt eine Temperaturüberhöhung durch die Veränderung der Umgebungstemperatur an. 80

- Abb. 6-7 Ergebnisse von Versuchen mit einem *FTC-Reaktor Typ 1* bei konstantem Kühlmediumvolumenstrom von $28,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, konstantem Stickstoffstrom von $200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) durch die Reaktionspassage sowie konstanter Ausgangsspannung des Regelnetzteils von $42,0 \text{ V}$. Die Periodendauer wurde stufenweise von 60 Sekunden auf 2 Sekunden verkürzt. Deutlich ist der durch die kürzere Aufheizzeit bedingte geringere Temperaturhub zu erkennen. 82
- Abb. 6-8 Ergebnisse von Versuchen mit einem *FTC-Reaktor Typ 1* bei konstantem Kühlmediumvolumenstrom von $28,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ und konstantem Stickstoffstrom von $200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP). Die Periodendauer wurde stufenweise von 60 Sekunden auf 2 Sekunden verkürzt. Gleichzeitig wurde die Ausgangsspannung des Regelnetzteils stufenweise von $42,0 \text{ V}$ auf $128,0 \text{ V}$ angehoben. Dadurch konnte ein konstanter Temperaturhub von ca. 100 K erzielt werden. Die mittlere Temperatur des Mikrostrukturapparates steigt parallel deutlich von etwa $80 \text{ }^\circ\text{C}$ auf ungefähr $250 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Bei höheren Versorgungsspannungen würde in absehbarer Zeit das obere Temperaturlimit der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* erreicht. 83
- Abb. 6-9 Gemessene Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* nahe am Eintritt der Kühlpassage. Bei einer Spannung von 60 V und einem Kühlmittelvolumenstrom von $12 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ konnte mit einer Periodendauer von 60 s ein maximaler Temperaturhub von $173 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt werden. Der Kühlmediumdruck betrug $0,27 \text{ MPa}$. 85
- Abb. 6-10 Temperaturen eines *FTC-Reaktors Typ 1*, gemessen nahe am Eintritt des Kühlmediums in die Kühlpassage, sowie Temperatur des durch einen N_2 -Strom simulierten Reaktionsgasstroms, gemessen etwa 1 mm hinter dem Austritt aus der Reaktionspassage. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Temperatur des Reaktionsgasstromes den Temperaturänderungen des *FTC-Reaktors* mit einer gewissen Totzeit folgt. 86
- Abb. 6-11 Temperaturen eines *FTC-Reaktors Typ 1* am Eintritt des Kühlmediums in den Reaktor, am Austritt des Kühlmediums aus dem Reaktor sowie Temperatur des durch einen N_2 -Strom simulierten Reaktionsgasstromes 1 mm hinter dem Austritt aus dem *FTC-Reaktor*. Deutlich zu erkennen sind die beiden Totzeiten t_{D1} und t_{D2} der Gastemperatur gegenüber der Reaktortemperatur. 87
- Abb. 6-12 Verlauf des Druck des Kühlmediums vor und hinter einem *FTC-Reaktor Typ 1* während eines Versuchsverlaufs. 88
- Abb. 6-13 Vorhersage der neuen Teilperiodendauer für einen Temperaturhub von 100 K aus den Meßwerten des Versuchs aus Abbildung 6-9. 90
- Abb. 6-14 Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* während eines zeitgesteuerten Versuchs mit einer Periodendauer von 5 Sekunden . 91
- Abb. 6-15 Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* während eines zeitgesteuerten Versuchs mit einer Periodendauer von etwa 3 Sekunden . 92
- Abb. 6-16 Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* nahe am Eintritt des Kühlmediums in den Reaktor sowie Temperatur des durch einen N_2 -Strom simulierten Reaktionsgasstroms am Eintritt in die Reaktionsgaspassage und am Austritt aus der Reaktionsgaspassage. Die Austrittstemperatur des Gaststromes bleibt nahezu konstant, was auf die Tiefpasswirkung der Ein- und Austrittsbereiche des *FTC-Reaktors Typ 1* zurückzuführen ist, da diese Bereiche den schnellen Temperaturwechseln des Reaktors nicht folgen können. 93

- Abb. 6-17 IR-Thermographiebild eines FTC-Reaktors Typ 1 während einer Abkühlteilperiode. Deutlich sind links unten und rechts oben die hohen Temperaturen der Ein- und Austrittsbereiche der Reaktionsgaspassage zu erkennen. Der weiße Rahmen deutet den *FTC-Reaktor* an. 94
- Abb. 6-18 Verlauf des Kühlmediumdrucks vor und hinter dem *FTC-Reaktor Typ 1* während eines Versuchs mit zeitgesteuertem Temperaturverlauf. 94
- Abb. 6-19 Phasenvergleich zwischen der Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* und dem im Kühlmediumkreis gemessenen Druck bei einem zeitgesteuerten Versuch mit einer Periodendauer von 5 Sekunden. Es ist deutlich zu erkennen, daß Druck und Temperatur nahezu gegenphasig verlaufen. Im Diagramm ist auch die Temperatur des Kühlmediums nach Verlassen des Reaktors gezeigt. 95
- Abb. 6-20 Temperaturverlauf der Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1*, gemessen nahe am Austritt des Kühlmediums aus dem Mikrostrukturapparat, während eines Versuchs mit unterschiedlich langer Aufheiz- und Abkühldauer. Es ist zu erkennen, daß mit zunehmender Aufheizdauer bei gleichbleibender Abkühldauer ein langsames Ansteigen der Minimaltemperatur erfolgt. 96
- Abb. 6-21 Verlauf der Temperaturen gemessen an einem *FTC-Reaktor Typ 1* während eines Versuchs mit unterschiedlich langer Aufheiz- und Abkühldauer. Sowohl die Aufheiz- als auch die Abkühldauer sind ebenfalls im Diagramm dargestellt. Mit zunehmender Aufheizdauer steigt die Minimaltemperatur bei gleichbleibender Abkühldauer langsam, die Maximaltemperatur stark an. 97
- Abb. 6-22 Ausschnitt aus den Meßergebnissen eines Versuchs zum *Fast Temperature Cycling* mit einem *FTC-Reaktor Typ1* und Temperatursteuerung. Es wurde auf den Meßwert des Thermoelements T6 am Austritt des Kühlmediums aus dem Mikrostrukturapparat geregelt. Als Grenztemperaturen wurden 140°C und 60°C angesetzt. Beide Grenzwerte werden aufgrund der Trägheit des Gesamtsystems über- bzw. unterschritten. 99
- Abb. 6-23 Verlauf des Drucks des Reaktionsgasgemischs, gemessen vor dem Eintritt in einen *FTC-Reaktor Typ 1* und nach dem Austritt aus dem Reaktor. Die Messungen erfolgten während eines Experimentes zum *thermisch instationären Betrieb* mit einer Periodendauer von etwa 5 s. 100
- Abb. 7-1 Hydrolyse eines tertiären Al-Alkoholats und Bildung einer Polymer-Vorstufe (Metall-Organyl). Die vollständige Hydrolyse wird durch eine Säure verhindert. 104
- Abb. 7-2 Hydrolyse eines Metallorganyls nach Ausbildung der Polymer-Vorstufe. Polymerisation ist aufgrund der Sauerstoffbrücken innerhalb der Struktur möglich, eine vollständige Hydrolyse wird durch Säurezugabe unterbunden. 104
- Abb. 7-3 Polykondensation zweier Polymer-Vorstufen unter Wasserabspaltung. 104
- Abb. 7-4 Polykondensation zweier Polymer-Vorstufen unter Alkoholabspaltung. 105
- Abb. 7-5 Schrägansicht auf eine Mikrostrukturfolie aus Edelstahl, auf die mittels Sol-Gel-Technik eine Al₂O₃-Schicht aufgebracht wurde. 1: Al₂O₃-Schicht, 2: Edelstahl. 106
- Abb. 7-6 Schliffbild eines mittels anodischer Oxidation beschichteten Mikrostrukturapparates aus AlMg₃. Deutlich ist die Oxidschicht zu erkennen, die den gesamten Kanalumfang bedeckt. 1: Al₂O₃-Oxidschicht, 2: AlMg₃-Grundkörper. 107
- Abb. 7-7 Lichtmikroskopisches Photo eines Schliffs eines Mikrostrukturapparates aus Edelstahl. Die Innenseiten der Kanäle wurden mit Hilfe der Sol-Gel-Technik mit einer Al₂O₃-Schicht versehen (Pfeil). 108

- Abb. 7-8 Testsystem aus Glas für Grundlagenuntersuchungen zur Katalysatoraktivität. 1: Reaktionsgaseinlaß, 2: Äußeres Hüllrohr, 3: Eingeschmolzenes Rohr für Thermoelement, 4: Inneres Hüllrohr, 5: Glasfritte, 6: Heizmanschette, 7: Gedichtete Kunststoffverschraubung, 8: Viton-Dichtscheibe, 9: Gasauslaß. Die gestrichelten Pfeile stellen den Weg des Gasstroms dar. 115
- Abb. 7-9 Chromatogramm des Abgases nach einem Vorversuch im Glasreaktor, mit dem WLD-Detektor des GC aufgezeichnet. Die Signale der vier Gase CO, CO₂, O₂ und N₂ sind markiert. 116
- Abb. 7-10 Chromatogramm des Abgases nach einem Vorversuch im Glasreaktor, mit dem FID-Detektor des GC aufgezeichnet. Die Signale der Gase CO und CO₂ sind markiert. 117
- Abb. 8-1 FTIR-Spektrum von CO- und CO₂-Kalibriergasen. Deutlich ist die gute Unterscheidbarkeit der beiden Komponenten zu erkennen. 121
- Abb. 8-2 Extinktion der Abgase bei Experimenten zur Oxidation von CO im thermisch stationären Betrieb bei 50 °C, 100 °C und 150 °C. Es ist ein Ausschnitt des Gesamtspektrums im Bereich 2300 cm⁻¹ bis 2400 cm⁻¹ dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß mit zunehmender Temperatur mehr CO₂ gebildet wird. 123
- Abb. 8-3 Extinktionswerte bei 2361 cm⁻¹ für *thermisch stationäre* Experimente zur Oxidation von CO zu CO₂ mit einem *FTC-Reaktor Typ 1*. Die Grafik zeigt Ergebnisse von Experimenten im *thermisch stationären Betrieb* bei 50 °C, 100 °C und 150 °C sowie einen exponentiellen Fit der Meßpunkte. 124
- Abb. 8-4 Extinktionswerte bei 2361 cm⁻¹ für *thermisch stationäre* und *thermisch quasistationäre* Experimente zur Oxidation von CO zu CO₂ mit einem *FTC-Reaktor Typ 1*. Die Grafik zeigt Meßwerte, die im *thermisch quasistationären Betrieb* mit einer Aufheiz-/Abkühlrate von 10 K · min⁻¹ aufgezeichnet wurden. Der exponentielle Fit aus Abb. 8-3 konnte gut bestätigt werden. 125
- Abb. 8-5 Extinktionen für den thermisch stationären, thermisch quasistationären und thermisch instationären Betrieb der Oxidation von CO zu CO₂. Zusätzlich sind zwei exponentielle Fits sowie deren Funktionsgleichungen in das Diagramm eingefügt. E: Extinktion, T: Temperatur [°C]. 126
- Abb. 8-6 Zeitlich gewichteter Mittelwert der Temperatur für den *thermisch instationären Betrieb* sowie zugehörige Extinktion. Bei einer mittleren Temperatur von 82 °C wird eine Extinktion von 0,11 erzielt. Im stationären Betrieb ist für diese Extinktion eine Temperatur von 138 °C notwendig. 127
- Abb. 8-7 Darstellung der Extinktionsmeßwerte mit angefügten Fehlerbalken (5 % relative Abweichung). 128

1 Einleitung

So weit als möglich wird in der chemischen Verfahrenstechnik eine stationäre Betriebsweise chemischer Prozesse angestrebt. Seit den Anfängen der technischen Anwendung chemischer Prozesse versuchen Ingenieure und Chemiker, immer ausgeklügeltere verfahrenstechnische Anlagen aufzubauen, welche dazu dienen, Prozeßparameter möglichst konstant zu halten und somit einen optimalen Betriebspunkt für die jeweils betrachtete Reaktion einzustellen.

Zusätzlich zu diesen Anstrengungen gab es schon seit 1962 Überlegungen, inwieweit eine instationäre Betriebsweise chemischer Prozesse eventuell vorteilhaft sein könnte. Levenspiel (1962) sowie Lin (1966) beschrieben theoretisch verschiedene Verfahren zum instationären Betrieb chemischer Reaktionen. Matros (1982) beschrieb die verschiedensten Möglichkeiten der instationären Betriebsweise katalytischer Prozesse sowie die Auswirkungen der Variation einer großen Zahl Parameter. In dieser Veröffentlichung wurden die angestellten Überlegungen und Berechnungen auch mit experimentellen Daten untermauert. Gulari et al. (1995) lieferten ebenfalls eine kurze, rein theoretische Zusammenfassung der verschiedenen Möglichkeiten des instationären Betriebs chemischer Reaktionen.

Der Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten zur instationären Betriebsweise chemischer Reaktionen lag und liegt im Bereich der periodischen Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs (*Concentration Cycling*). In diesem Bereich wurden in den letzten dreißig Jahren große Forschungsanstrengungen unternommen. Als Beispiele seien hier die Veröffentlichungen von Wandrey et al. (1973), Silveston (1980), Renken (1990), Silveston (1991), Emig et al. (1994), Gulari et al. (1995), Lee et al. (1996), Silveston (1996) und Walter et al. (2000) genannt. Zahllose andere Beispiele könnten folgen.

Weniger Beachtung wurde einer anderen Möglichkeit des instationären Betriebs chemischer Reaktionen geschenkt, nämlich der gezielten periodischen Änderung der Temperatur. Damit ist nicht die räumliche Änderung der Temperatur eines Reaktionsgemischs gemeint. Eine solche räumliche Temperaturänderung entsteht z.B., wenn ein Reaktionsgemisch innerhalb einer verfahrenstechnischen Anlage Bereiche durchläuft, die unterschiedliche Temperaturen aufweisen. Verfahrenstechnische Anlagen zur Realisierung dieses Effekts sind hinlänglich bekannt, als Beispiel aus der jüngeren Vergangenheit sei hier der von Alépée et al. (2000) beschriebene Mikrostrukturapparat genannt.

Vielmehr geht es um eine möglichst genau definierte Änderung der Temperatur eines Reaktorsystems für chemische Reaktionen insgesamt. Es soll also die Temperatur des Reaktors, des integrierten Katalysators und des Reaktionsgemisches mit einer möglichst kurzen Zeitkonstante (Periodendauer) periodisch und reproduzierbar verändert werden.

In der Literatur sind für diese *thermisch instationäre Betriebsweise* nur wenige Beschreibungen zu finden. Horn et al. (1967) sagten einen positiven Effekt von schnellen Temperaturzyklen auf parallel ablaufende Reaktionen in einem kontinuierlich durchströmten Rührkesselreaktor voraus. Sterman et al. (1990) berechneten eine theoretische Selektivitätserhöhung für komplexe Reaktionsvorgänge, die durch periodische Temperaturänderungen verursacht werden könnte. Van Neer et al. (1996) schließlich führten eine theoretische Analyse der durch schnelle periodische Temperaturänderungen hervorgerufenen Effekte auf ein mik-

rokinetisches Modell durch. In dieser Veröffentlichung wurde eine bis zu 7fach höhere Selektivität für die betrachtete PROX-Reaktion (*Preferential Oxidation*) von CO zu CO₂ in einem wasserstoffreichen Gasgemisch vorausberechnet.

Bailey et al. (1971) wiesen darauf hin, daß der Effekt von sehr schnellen Temperaturwechseln, wie sie für sichtbare Auswirkungen auf chemische Reaktionen notwendig sind, sich in konventionellen Reaktorgefäßen im Mittel aufhebt:

„The largest improvement was obtained, however, by very fast switching of the temperature between upper and lower limits. This policy is clearly impossible in practice,...<...>...This results show that the faster the cycling of the temperature the higher is the yield of the desired product...<...>...A finite period is required, since high frequency oscillations are filtered out and low frequency cycling is equivalent to mixing steady state productions.“

In einer weiteren Publikation leugnete Bailey (1973) zwar nicht die Möglichkeit des Auftretens durch periodische Temperaturänderungen hervorgerufener Effekte, vertrat jedoch die Meinung:

„Examination of the paper of Horn and Lin (1967) <...> revealed that very rapid cycling of the temperature of the tank contents gives the largest improvement in selectivity. From a practical point of view this is impossible, so the more realistic case of control of heat flux to the tank contents will be discussed...“.

Gulari et al. (1995) beschrieben übereinstimmend mit den beiden zuvor genannten Referenzstellen:

„...While changing the reactor temperature in a periodic fashion is possible with small laboratory reactors it is almost certainly impossible with large scale reactors. No experimental or theoretical study exists which has shown that varying the temperature periodically can lead to significant benefits over that of steady-state operation....“.

Mit der vorliegenden Arbeit sollten, sofern möglich, drei Ziele erreicht werden:

Mit Hilfe der seit einigen Jahren verfügbaren Methoden der Mikrosystemtechnik sollte ein möglichst einfach aufgebauter, robuster Reaktionsapparat mit integriertem Katalysator aufgebaut werden, der eine schnelle periodische und reproduzierbare Änderung seiner Temperatur erlaubt.

Mittels einer für diesen Apparat erstellten Versuchsanlage sollte die Möglichkeit geschaffen werden, sowohl das thermische Verhalten des Reaktionsapparates als auch eventuell durch den *thermisch instationären Betrieb* verursachte Effekte bei einer einfachen, gut bekannten heterogen katalysierten Gasphasenreaktion zu untersuchen.

Schließlich sollte qualitativ ermittelt werden, ob ein *thermisch instationärer Betrieb* chemischer Reaktionen vorteilhaft oder nachteilig für die betrachtete Beispielreaktion ist.

2 Grundlagen: Thermische Betrachtung konventioneller Technik und Mikrosystemtechnik im Vergleich

Wesentlich für die Überlegungen zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen ist eine Abschätzung der benötigten thermischen Leistung für die gewünschte Zeitkonstante und das gewünschte Temperaturfenster. Aus dieser Abschätzung sowie der Kenntnis der maximal übertragbaren thermischen Leistung ergibt sich zwingend die am sinnvollsten anzuwendende Reaktortechnologie für die in Frage kommenden chemischen Reaktionssysteme. Die in diesem Abschnitt aufgeführten Überschlagsrechnungen sollen dies verdeutlichen.

Zur Vereinfachung sollen folgende Annahmen gemacht werden: Die Reaktion soll innerhalb eines Volumens mit einer idealen, homogenen Temperaturverteilung ablaufen. Der Wirkungsgrad der Energieübertragung soll nahe 1 sein, daher können Wärmewiderstände vernachlässigt werden. Die Wärmeleitung gehe gegen den Grenzfall unendlich, die Wärmeleitungsgeschwindigkeit sei folglich nahezu unendlich groß bzw. die Wärmediffusionszeit vernachlässigbar klein. Mit diesen Annahmen lassen sich die notwendigen Randbedingungen für die anzuwendende Reaktortechnologie leicht aus der für Temperaturänderungen in verfahrenstechnischen Reaktoren bekannten Gleichung

$$\dot{Q}_{th} = m_{th} \cdot c_p \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (2.1)$$

erkennen. Hier ist \dot{Q}_{th} die thermische Leistung, m_{th} die thermische Masse des Reaktorsystems, c_p die spezifische Wärmekapazität des Reaktormaterials, ΔT die gewünschte Temperaturdifferenz und Δt die Zeitkonstante bzw. die Teilperiodendauer. Durch Isolieren der Zeitkonstante Δt in Gleichung (2.1) und Beibehaltung aller zuvor gemachten Annahmen wird deutlich, welche Eigenschaften ein Reaktor zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen haben muß, um mit möglichst kurzer Zeitkonstante betrieben werden zu können:

$$\Delta t = m_{th} \cdot c_p \cdot \frac{\Delta T}{\dot{Q}_{th}} \quad (2.2)$$

Für kurze Zeitkonstanten muß nach (2.2) die thermische Masse des Reaktorsystems möglichst gering sein. Die spezifische Wärmekapazität des Reaktormaterials sollte ebenfalls so gering wie möglich sein, da diese beiden Werte linear in die Berechnung der Zeitkonstante eingehen und am einfachsten beeinflusst werden können – noch vor Festlegung des eigentlichen Reaktordesigns. Auf diese Weise sind technisch realisierbare und vor allem übertragbare Leistungswerte \dot{Q}_{th} für gegebene ΔT und Δt zu erreichen. Eine kurze Beispielrechnung soll dies verdeutlichen:

Um einen Reaktor aus Edelstahl ($c_p = 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) mit einer thermischen Masse von 1,0 kg innerhalb von $\Delta t = 1 \text{ s}$ von z.B. Raumtemperatur um $\Delta T = 100 \text{ K}$ aufzuheizen (oder von erhöhter Temperatur um $\Delta T = 100 \text{ K}$ abzukühlen) ist nach (2.1) der Transfer einer Leistung von $\dot{Q}_{th} = 50,0 \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1}$, also 50,0 kW, notwendig. Diese Wärmemenge muß über eine entsprechend große Oberfläche schnellstmöglich zu- oder abgeführt werden. Die Oberfläche läßt sich wie folgt berechnen:

$$A = \frac{\dot{Q}_{th}}{k \cdot \Delta T} \quad (2.3)$$

In (2.3) ist A die aktive Wärmeübertragungsfläche in $[\text{m}^2]$, \dot{Q}_{th} die zu übertragende thermische Leistung in $[\text{W}]$, k der Wärmedurchgangskoeffizient in $[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}]$ und ΔT die absolute Temperaturdifferenz in $[\text{K}]$.

Bei einem Wärmedurchgangskoeffizienten von $k = 2,0 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, wie er z.B. von Schubert et al. (1989) für konventionelle Wärmeübertrager genannt wird, ist für eine Leistung von 50,0 kW nach (2.3) eine Wärmeübertragungsfläche von $0,25 \text{ m}^2$ oder 250000 mm^2 notwendig. Diese Fläche ist mit konventioneller Technik nicht ohne entsprechende große thermische Masse zu erzielen. Wesentlich hierfür ist das Verhältnis von Wärmeübertragungsfläche zu Volumen, die sogenannte spezifische Wärmeübertragungsfläche A_S . Ausführlicher wird auf die spezifische Wärmeübertragungsfläche in den Abschnitten 2.1 und 2.2 eingegangen. Hier finden sich auch Beispielwerte sowohl für konventionelle verfahrenstechnische Apparaturen als auch für Apparate der Mikroverfahrenstechnik.

Meist wird zusätzlich zur Bedingung gesetzt, daß innerhalb des Reaktionsvolumens eines chemischen Reaktors eine möglichst homogene Temperaturverteilung vorliegt – „hot spots“ oder „cold spots“ sollen vermieden werden, soweit dies möglich ist. Dies wird schon in den Annahmen als gegeben vorausgesetzt, ist aber in Realität nicht einfach zu erzielen. Ein Ausgleich der Temperaturen innerhalb eines Reaktorvolumens findet üblicherweise durch Wärmeleitung im Reaktormaterial, Wärmeeintrag oder Wärmeabfuhr der Reaktanden sowie durch Wärmeleitung im Katalysator und Katalysatorträger statt. Auch Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe der Reaktion selbst, je nachdem ob es sich um eine endotherme oder exotherme Reaktion handelt, trägt zur Temperaturverteilung innerhalb des Reaktionsvolumens bei. Daher markieren die mit Hilfe der Gleichungen (2.1) und (2.2) abgeschätzten Werte Ober- bzw. Untergrenzen des dynamischen thermischen Verhaltens eines Reaktorsystems zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen.

Bei den Überlegungen zum Design eines Reaktors für den *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen müssen alle genannten Faktoren berücksichtigt werden, es muß also ein Reaktormaterial und ein Design gewählt werden, das eine möglichst schnelle Gleichverteilung der eingekoppelten thermischen Energie erlaubt.

2.1 Konventionelle Reaktortechnik

In herkömmlichen Versuchsanlagen werden z.B. Schüttgutreaktoren, Rührkesselreaktoren oder ähnliche Reaktorvolumina konventioneller Herstellung eingesetzt (siehe z.B. Baerns et al. (1999)). Üblicherweise werden in diesen Volumina erforderliche Temperaturänderungen gezielt über einen definierten, meist längeren Zeitraum herbeigeführt.

Speziell periodische Temperaturänderungen weisen dabei eine sehr große Zeitkonstante auf, die im Bereich von einigen Minuten für kleine Volumina bis zu Tagen für industrielle Maßstäbe liegen kann – eine Realisierung mit kleineren Zeitkonstanten ist laut Bailey (1973) kaum möglich.

Aus Gleichung (2.2) ist zu entnehmen, daß mit abnehmender Zeitkonstante bei gleichbleibender thermischer Masse die benötigte thermische Leistung \dot{Q}_{th} linear ansteigt, bzw. umgekehrt die Zeitkonstante Δt mit steigendem Energiebedarf, also größer werdendem \dot{Q}_{th} , ebenfalls größer werden muß, um überhaupt noch zu realistischen Leistungswerten zu gelangen. Um die ansteigende thermische Leistung übertragen zu können, muß die Wärmeaustauschfläche ebenfalls ansteigen. Eine Oberflächenvergrößerung ohne gleichzeitige Vergrößerung der thermischen Masse ist mit konventioneller Technik, also z.B. Kühlrippen, Rohrbündelanordnungen, Änderung der Schüttgutporosität, Strukturierung des Reaktionsraums oder ähnlichen Verfahren, nur bis zu einem gewissen Grad möglich. Wie schon erwähnt, ist eine Kennzahl für die Oberflächenvergrößerung die spezifische Wärmeübertragungsfläche A_s . Für konventionelle Wärmeübertrager finden sich laut Wärmetlas (1994) hierfür Werte im Bereich von etwa $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ bis $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Größere Wärmeübertragungsflächen sind nur durch entsprechende Erhöhung des Volumens und damit der thermischen Masse möglich.

Ausgenommen hiervon sind sogenannte fraktale Strukturen zur Wärmeübertragung, wie sie z.B. durch Pence (2000) oder, in sehr viel einfacherer Form, durch Kang et al. (2002) beschrieben werden. Diese Strukturen gehören zwar streng genommen nicht zu den in konventionellen verfahrenstechnischen Anlagen eingesetzten Technologien, sollen aber dennoch aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften an dieser Stelle kurz erwähnt werden.

Fraktale Strukturen sind Gebilde, bei denen große Grenzflächen durch gleichmäßige oder ungleichmäßige Teilung in kleinere, ineinandergreifende Grenzflächen gebrochen werden. Die bekanntesten Fraktale sind die durch Julia (1918) und Mandelbrot (1982) mathematisch beschriebenen fraktalen Geometrien.

Bei der Erstellung von fraktalen Geometrien nimmt in der Regel das zur Verfügung stehende freie Volumen des Reaktionsraumes stetig ab, während die Oberfläche überproportional zur Abnahme des Volumens ansteigt. Wichtig ist hierbei, ausschließlich sogenannte konvexe und keine konkaven Grenzflächen zu erzeugen, da konvexe Grenzflächen einfacher und häufiger geteilt werden können als konkave Grenzflächen, bei denen durch die Teilungen schnell eine Reihe einander räumlich behindernder Involuten entstehen.

Die Erstellung von fraktalen Strukturen mit ausschließlich konvexen Grenzflächen wird damit zu einem Gleichverteilungsproblem, das sich zwar mathematisch lösen läßt, technisch jedoch nur schwer zu realisieren ist.

Die angesprochenen fraktalen Strukturen eignen sich aufgrund des in ihnen auftretenden hohen Druckverlustes und der Schwierigkeiten bei ihrer technischen Herstellung somit nur bedingt zur praktischen Anwendung für nennenswerte Volumenströme. Sind die anderen genannten Möglichkeiten der Oberflächenvergrößerung ausgeschöpft, kann die thermische Masse nicht mehr konstant gehalten werden, da üblicherweise eine Vergrößerung des Reaktorvolumens und damit ein Anstieg der thermischen Masse notwendig ist. Dies bedingt wiederum einen Anstieg der thermischen Leistung mit steigendem Energiebedarf, also größer werdendem \dot{Q}_{th} , was erneut zu einem Anstieg der zur Übertragung der Energie benötigten Oberfläche führt.

Die übertragbare thermische Leistung \dot{Q}_{th} ist zudem unter anderem abhängig von den effektiven Wärmeleitungseigenschaften des Reaktormaterials bzw. des Katalysatorträgers sowie von der Wärmequelle Q_w . Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ^e eines porösen Stoffes oder eines Schüttgutes, das als Katalysatorträger für einen Reaktor zur heterogenen Katalyse von Gasphasenreaktionen verwendet wird, ist weitgehend nur in empirischen Daten bekannt. Sie wird, wie Baerns et al. (1999) beschreiben, üblicherweise verwendet, um den Temperaturgradienten innerhalb eines porösen Katalysatorträgers beim Ablauf einer stark exothermen oder endothermen Reaktion abzuschätzen. Diese empirischen Werte können jedoch auch genutzt werden, um die Temperaturverteilung innerhalb eines thermisch instationär betriebenen Reaktors in Abhängigkeit der Periodendauer darzulegen und damit die für die gewünschte Temperaturdifferenz kürzest mögliche Periodendauer zu berechnen. In der vorliegenden Arbeit soll nicht weiter hierauf eingegangen werden.

Die aus den empirischen Daten gewonnene Periodendauer beinhaltet eine Totzeit, die durch die Wärmeleitung bzw. den Wärmeübergang innerhalb der einzelnen Strukturen des Reaktorsystems bzw. des Katalysatorträgers vorliegt. Aufgrund dieser Totzeit können in Reaktionsvolumina sehr leicht lokal „hot spots“ oder „cold spots“ entstehen. Für konventionelle Reaktionsvolumina ist daher die Einbeziehung der Wärmeleitung innerhalb des Reaktionsvolumens wichtig. Die genannte Totzeit trägt nicht unerheblich zu der Zeitkonstante Δt , die für das vollständige Aufheizen oder Abkühlen eines Reaktionsvolumens konventioneller Bauart benötigt wird, bei. Im folgenden soll auch hierauf nicht weiter eingegangen werden.

2.2 Mikrostrukturapparate

Prinzipiell gelten für Mikrostrukturapparate, die in der chemischen Verfahrenstechnik angewendet werden, die gleichen Bedingungen, wie sie im Abschnitt 2.1 für konventionelle Reaktoren beschrieben wurden. Mikrostrukturapparate weisen jedoch einige Vorteile auf, die zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen gewinnbringend genutzt werden können.

Die kompakte Bauweise von Mikrostrukturapparaten und die daraus resultierende geringe thermische Masse ist, wie aus den Gleichungen (2.1) und (2.2) zu erkennen ist, von großer Bedeutung. Zudem ist das Verhältnis von innerer, aktiver Wärmeübertragungsoberfläche zu Volumen, also die spezifische Wärmeübertragungsfläche A_s , wesentlich größer als bei Reaktoren konventioneller Bauart.

Mit Mikrostrukturapparaten sind nach Schubert et al. (1998) spezifische Wärmeübertragungsflächen von $A_s = 15000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ und mehr möglich. Dadurch kann der Wert des Wärmedurchgangskoeffizienten erhöht werden, so daß die tatsächliche Wärmeübertragungsfläche entsprechend kleiner werden darf. Schubert et al. (1998), Brandner et al. (2000), Brandner et al. /2/ (2000) sowie Schubert et al. (2001) geben für mit konventionellen Apparaten der chemischen Verfahrenstechnik erreichbare Wärmedurchgangskoeffizienten einen Wert von etwa $k = 5,0 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ an. Laut Schubert et al. (2001) können mit Mikrostrukturapparaten Wärmedurchgangskoeffizienten von bis zu $k = 54,5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ erzielt werden, es wird also in etwa der zehnfache Wert der mit konventioneller Technik erzielbaren Wärmedurchgangskoeffizienten erreicht.

Die Auswahl des Reaktormaterials sowie das Design der Mikrostrukturen des Reaktorvolumens lassen, wie es Rebrov et al. (2001) beschreiben, bis zu einem gewissen Grad die Steuerung und Optimierung der Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors zu.

Die nach wie vor auftretenden Totzeiten, die durch die Wärmeleitung innerhalb des Materials bedingt und daher unvermeidlich sind, sind wesentlich kleiner als bei Reaktoren konventioneller Bauart. Totzeiten im Bereich weniger Sekunden oder sogar im Subsekundenbereich sind nicht ungewöhnlich für Mikrostrukturapparate der thermischen und chemischen Verfahrenstechnik. Totzeiten in dieser Größenordnung beschreiben Mayer et al. (2000), Brandner et al. (2000) und Wenka et al. (2002). Sofern die entsprechenden Totzeiten größenordnungsmäßig bekannt sind, können sie für viele Anwendungen von Mikrostrukturapparaten vernachlässigt werden.

Aufgrund der geringen Totzeiten können innerhalb kurzer Zeit weitaus homogenere Temperaturverteilungen erzielt werden als dies mit Reaktorvolumina konventioneller Bauart möglich ist. Dies wurde z.B. von Brandner et al. /2/ (2000) beschrieben. „Hot spots“ oder „cold spots“ können zumeist vermieden werden. Sollte dies nicht schon aufgrund der kurzen Wärmeleitungsstrecken gelingen, kann häufig eine Änderung der Mikrostrukturgeometrie das Auftreten von lokalen Inhomogenitäten der Temperatur vermindern.

Auch nachträglich in Mikrostrukturapparate eingebrachte Trägerschichten für Katalysatoren beeinträchtigen die guten thermischen Eigenschaften nur geringfügig. Wie von Haas-Santo et al. (2001) beschrieben, weisen die Katalysatorträgerschichten üblicherweise geringe Schichtdicken von wenigen Mikrometern auf. Die durch diese Schichten hervorgerufenen Totzeiten und Inhomogenitäten der Temperaturverteilung sind vernachlässigbar klein.

Über die bisher beschriebenen Vorteile hinaus weisen Mikrostrukturapparate noch weitere Vorteile auf wie z.B. die hohe Stabilität gegenüber Drücken und, abhängig vom verwendeten Material, die hohe thermische Stabilität. Beides wird z.B. durch Schubert et al. (1998) und in zahlreichen weiteren Publikationen ausführlich beschrieben. Daher soll an dieser Stelle nicht näher auf diese Punkte eingegangen werden.

Mikrostrukturapparate, die auf Mikrokanälen basieren, können zudem als Flammen- und Explosionssperren dienen. Das üblicherweise geringe Reaktionsvolumen innerhalb des Mikrostrukturreaktors in Kombination mit der Widerstandsfähigkeit gegen hohe Drücke und Temperaturen sowie der explosionshemmenden Wirkung führt dazu, daß chemische Reaktionen sogar mit explosiven Mischungen verschiedener Reaktanden gefahrlos durchführbar sind. Entsprechende Experimente und die dafür verwendeten Mikrostrukturapparate werden von Hagendorf et al. (1998), Vesper et al. (2000) sowie Vesper et al. (2002) beschrieben.

Ein Nachteil der Mikrostrukturtechnik ist die häufig aufwendige Aufbau- und Verbindungstechnik. Während für konventionelle verfahrenstechnische Apparaturen auch konventionelle Verbindungstechniken wie Schweißen oder Löten möglich sind, benötigt man für Mikrostrukturapparate speziell entwickelte Präzisionsmethoden wie z.B. das durch Schubert et al. (2001) beschriebene Diffusionsschweißen. Andere Techniken wie Laserschweißen oder Elektronenstrahlschweißen kommen ebenfalls zum Einsatz. Insgesamt ist die Aufbau- und Verbindungstechnik bei Mikrostrukturapparaten deutlich komplexer und auch kostenintensiver als für konventionelle verfahrenstechnische Apparate.

Ein weiterer Nachteil ist der üblicherweise höhere Druckverlust für Fluide, welche die Mikrostrukturapparate durchströmen. Dabei spielt es zunächst keine Rolle, ob es sich um gasförmige oder flüssige Medien handelt. Soll ein maximaler Druckverlust nicht überschritten werden, ist möglicherweise eine Anpassung der Geometrie der Mikrostrukturen an die Erfordernisse notwendig.

Eine Möglichkeit zur Kompensation des erhöhten Druckverlusts ist die Parallelisierung vieler Mikrostrukturkomponenten. Dabei wird laut Hessel et al. (2002) zwischen Numbering-up (Parallelschaltung vieler gleichartiger Mikrostrukturapparate) und Scaling-up (Parallelschaltung vieler gleichartiger Mikrosystemkomponenten innerhalb eines Mikrostrukturapparates) unterschieden. Es sollte je nach Anwendungsfall entschieden werden, welche der beiden Methoden geeignet sein könnte. Im vorliegenden Fall des *thermisch instationären Betriebs* chemischer Reaktionen kann aufgrund der Komplexität der Meß- und Steueraufgaben ein Numbering-up nur schwerlich realisiert werden. Ein Scaling-up ist möglich.

Insgesamt ist festzustellen, daß die Vorteile der Mikrostrukturapparate für den *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen die Nachteile überwiegen. Alleine aufgrund der geringen thermischen Masse ist es wahrscheinlich nur mit Hilfe von Mikrostrukturapparaten möglich, *Fast Temperature Cycling FTC* mit Teilperiodendauern im Bereich weniger Sekunden oder sogar im Subsekundenbereich zu erzielen. Konventionelle verfahrenstechnische Apparaturen kommen hierfür nicht in Betracht.

3 Mikrosystemtechnik

Seit mehr als zehn Jahren findet die Mikrosystemtechnik immer stärkere Beachtung im industriellen Umfeld. Grund dafür sind die eminenten Vorteile wie z.B. deutlich verbesserte Wärmeübergangskoeffizienten, effizienter Stofftransport, Stabilität gegenüber hohen Drücken und hohen Temperaturen, die mikrotechnische Apparaturen vor allem für die thermische und chemische Verfahrenstechnik mit sich bringen. Erkauft werden diese Vorteile im wesentlichen mit einem erhöhtem Druckabfall, einer deutlich höheren Anfälligkeit gegenüber Blockagen durch partikelbehaftete Fluide und Fouling innerhalb der Mikrostrukturen sowie den Schwierigkeiten bei der Wahl und Findung der geeigneten, mikrostrukturierbaren Materialien und der dafür verwendbaren Verbindungstechnik. Sowohl die Fertigung von Mikrostrukturen als auch die Verbindungstechnik für Mikrostrukturapparate ist nicht trivial und erfordert große Sorgfalt, präzise geführte Prozeßtechniken und vorsichtiges Vorausplanen. Die vielen Vor- und Nachteile wurden durch Ehrfeld et al. (2000), Schubert et al. (2001) oder Hessel et al. (2002) sowie in zahlreichen weiteren Publikationen hinreichend beschrieben, so daß an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick gegeben werden soll (vgl. auch Abschnitt 2.2).

3.1 Mikrostrukturapparate: Eine mögliche Definition

Vielerlei Definitionsmöglichkeiten für Mikrostrukturapparate wurden in den letzten Jahren versucht. Hier soll eine sehr einfache Definition zur Anwendung kommen:

Als Mikrostrukturapparate sollen alle Apparaturen bezeichnet werden, die Komponenten enthalten, deren wesentliche Bestandteile Strukturen mit Dimensionen von weniger als 1000 µm enthalten. Wesentliche Bestandteile sind dabei funktionsnotwendige Teile eines Apparates.

Aufgrund dieser Definition wäre auch ein handelsüblicher Kugelschreiber ein funktionierender Mikrostrukturapparat. Daher muß die Definition präzisiert werden zu einer Definition von Mikrostrukturapparaten für die thermische und chemische Verfahrenstechnik:

*Als Mikrostrukturapparat der thermischen und chemischen Verfahrenstechnik soll ein Apparat bezeichnet werden, welcher für seine Funktion wesentliche Komponenten enthält, deren Hauptabmessungen kleiner als 1000 µm = 1 mm sind und der die üblichen Anforderungen der thermischen und chemischen Verfahrenstechnik hinsichtlich Druck-, Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit erfüllt. Als *Mikrosysteme* sollen Kombinationen von Mikrostrukturapparaten mit Sensoren und Aktuatoren verstanden werden.*

3.2 Herstellung von Mikrostrukturapparaten

Zur Herstellung von Mikrostrukturapparaten können die unterschiedlichsten Methoden verwendet werden. Zu den bekanntesten Verfahren zählen die Produktionsprozesse der Mikroelektronik wie z.B. Photolithographie, naßchemisches und trockenchemisches Ätzen, Laser- und Elektronenstrahlbearbeitung wie sie Heuberger (1991), Ruge et al. (1991) oder Eigler et al. (1996) beschreiben. Diese Herstellungsprozesse werden jedoch hauptsächlich für Mikrostrukturapparate aus Silicium verwendet.

Mikrostrukturapparate aus Silicium können zwar für den *thermisch instationären Betrieb* bestimmter chemischer oder biochemischer Reaktionen, wie von Poser et al. (2000) anhand der Polymerase-Kettenreaktion (*Polymerase Chain Reaction PCR*) beschrieben, verwendet werden. Die Silicium-Mikrostrukturapparate sind aber aufgrund der Eigenschaften des Siliciums nur für einen schmalen Druck- und Temperaturbereich und Reaktionen mit Reaktanden, die das Silicium nicht angreifen, geeignet. Zudem ist es bisher nicht gelungen, Mikrostrukturapparate aus Silicium herzustellen, die einen größeren Reaktanden-Massenstrom als wenige $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ zulassen.

Mikrosystemkomponenten aus Silicium sind in der Regel als Analyse- oder Testsysteme für äußerst geringe Massenströme ausgelegt. Sie finden ihre Anwendung daher hauptsächlich im Laborbetrieb. Allerdings ist bei Mikrosystemen auf Siliciumbasis die Integration von Sensoren und Aktoren in die eigentlichen Mikrostrukturkomponenten relativ einfach, entsprechende Systeme wurden z.B. von Madou (1997) beschrieben. Selbst Optiken und Lichtleitfasern lassen sich mit dieser Technologie leicht in Gesamtkonzepte integrieren. Meßwerterfassungen sowie Auswerte- und Regelelektronik können darüber hinaus ebenfalls mit in die Mikrostrukturkomponenten integriert werden. Ein Beispiel für ein solches integriertes Mikrosystem ist das KAMINA-System, welches u.a. von Goschnik (1998) beschrieben wurde.

Aus all diesen Gründen kommen Mikrostrukturkomponenten aus Silicium dem Begriff „Mikrosystem“, d.h. Kombination aus Sensoren, Aktoren und Reaktionsmodulen mit Gesamtabmessungen der wesentlichen funktionellen Einheiten im Mikrometerbereich, derzeit am nächsten.

Universeller einsetzbar sind Mikrostrukturapparate aus Metall, wie sie seit Ende der Achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts in der Hauptabteilung Versuchstechnik (jetzt: Institut für Mikroverfahrenstechnik IMVT) des Forschungszentrums Karlsruhe hergestellt werden und unter anderem durch Schubert et al. (1989) beschrieben wurden. Es müssen hierbei Mikrostrukturapparate aus massivem Metall (z.B. Mikrodüsen o.ä., Abformwerkzeuge) und mittels Multilaminationstechnik aus mikrostrukturierten Metallfolien aufgebaute Mikrostrukturapparate unterschieden werden. Im folgenden soll unter dem Begriff *Mikrostrukturapparat (MSA)* immer ein aus mikrostrukturierten Metallfolien aufgebauter Körper mitsamt Anschlußstücken für Fluide verstanden werden.

Zur Herstellung der Mikrostrukturapparate werden nach Bier et al. (1988) sowie Schaller et al. (1999) sowohl Bearbeitungsmethoden des klassischen Maschinenbaus (Drehen, Fräsen und Bohren) als auch neuartige Bearbeitungsmethoden wie z.B. das u.a. durch Madou (1997) oder Pflöging (1999) beschriebene Laserstrukturieren oder Mikroerosionsverfahren, wie sie von Madou (1997) und Fichtner et al. (2001) beschrieben wurden, sowie naßchemisches Ätzen, wie von Ruge et al. (1991) oder Petzow (1994) beschrieben, angewendet. Einen guten Überblick über die Bearbeitungsmethoden liefert z.B. Menz et al. (1997).

Die mechanischen Methoden werden mit herkömmlichen NC-gesteuerten Präzisionsmaschinen durchgeführt – für Mikrostrukturapparate der thermischen und chemischen Verfahrenstechnik ist Ultrapräzisionsbearbeitung in der Regel nicht notwendig, da keine Oberflächen optischer Güte verlangt werden.

Als Materialien können prinzipiell alle mechanisch bearbeitbaren oder chemisch ätzbaren Legierungen verwendet werden. Üblich sind z.B. Edelstähle verschiedener Qualität und Zusammensetzung, Kupfer, Messing, Aluminium oder Silber, aber auch Rhodium oder hochkorrosionsbeständige, hochtemperaturstabile Hastelloylegierungen und Chromaluminiumstähle wurden schon bearbeitet. Abbildung 3-1 zeigt eine REM-Aufnahme einer mechanisch mikrostrukturierten Folie aus Kupfer.

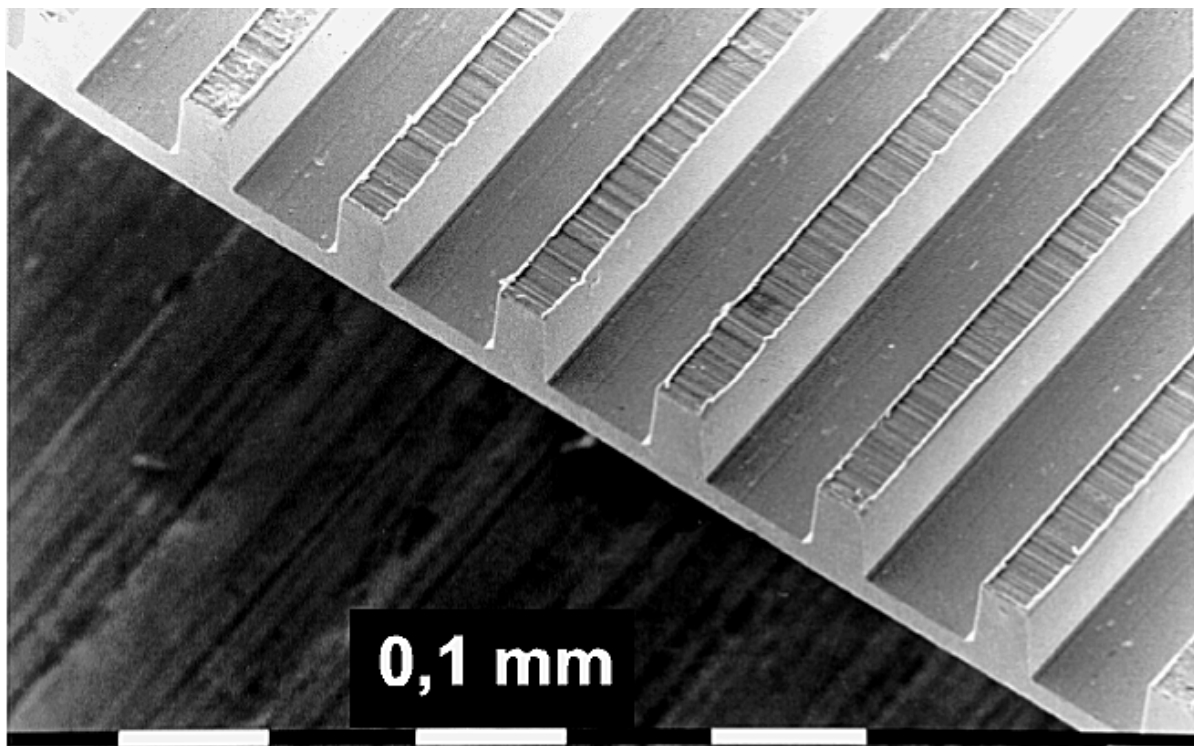


Abb. 3-1 REM-Photo einer Mikrostrukturfolie aus Kupfer. Die Kanäle wurden mittels mechanischer Mikrobearbeitung hergestellt.

Die Abbildungen 3-2 und 3-3 zeigen Bilder einer Katalysatorwabe aus Rhodium, die mittels Drahterosion und anschließendem Diffusionsschweißen hergestellt wurde.

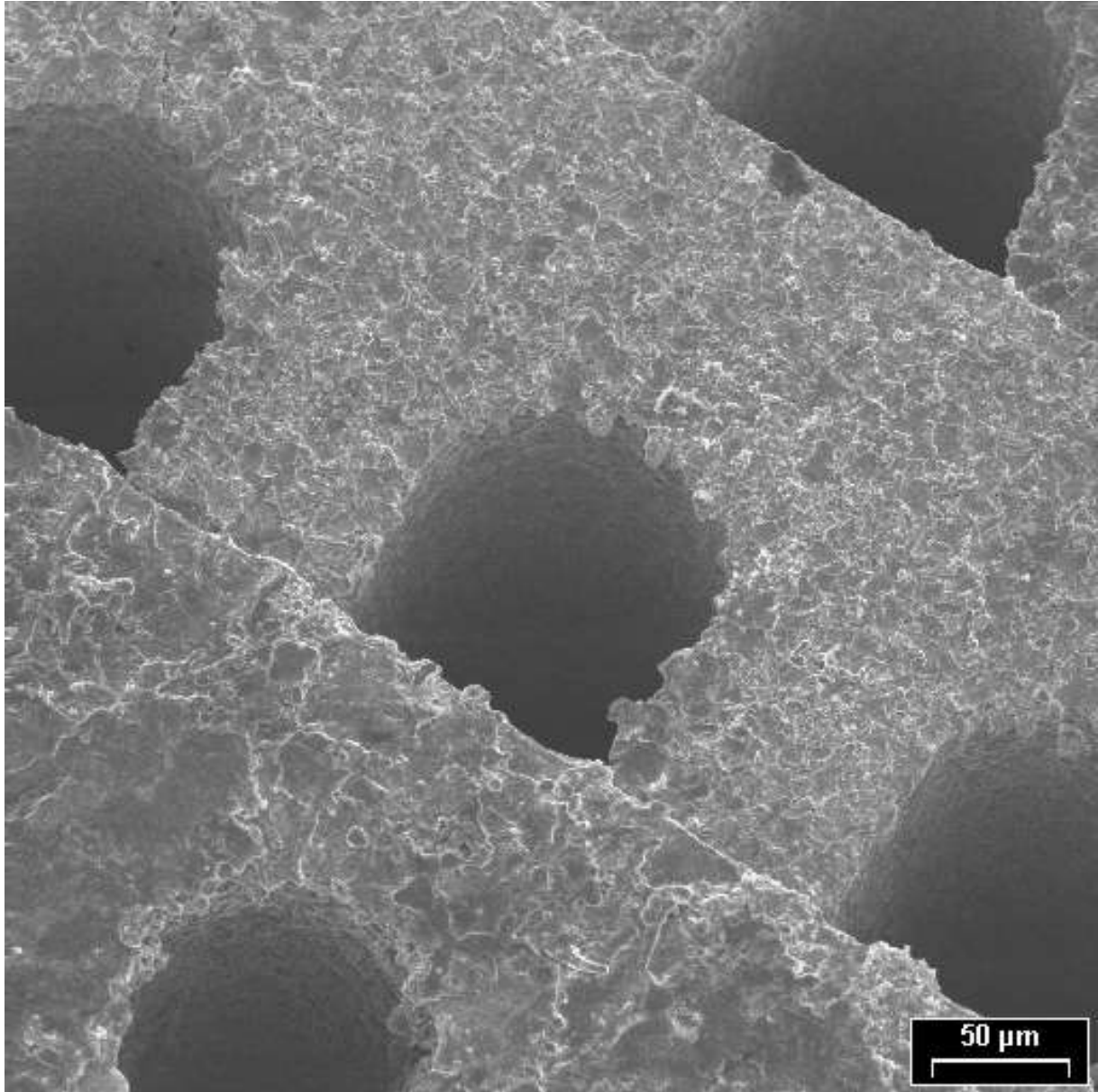


Abb. 3-2 REM-Photo einer Katalysatorwabe aus Rhodium. Deutlich ist die durch Drahterosion entstandene halbrunde Form der Mikrokanäle zu erkennen.

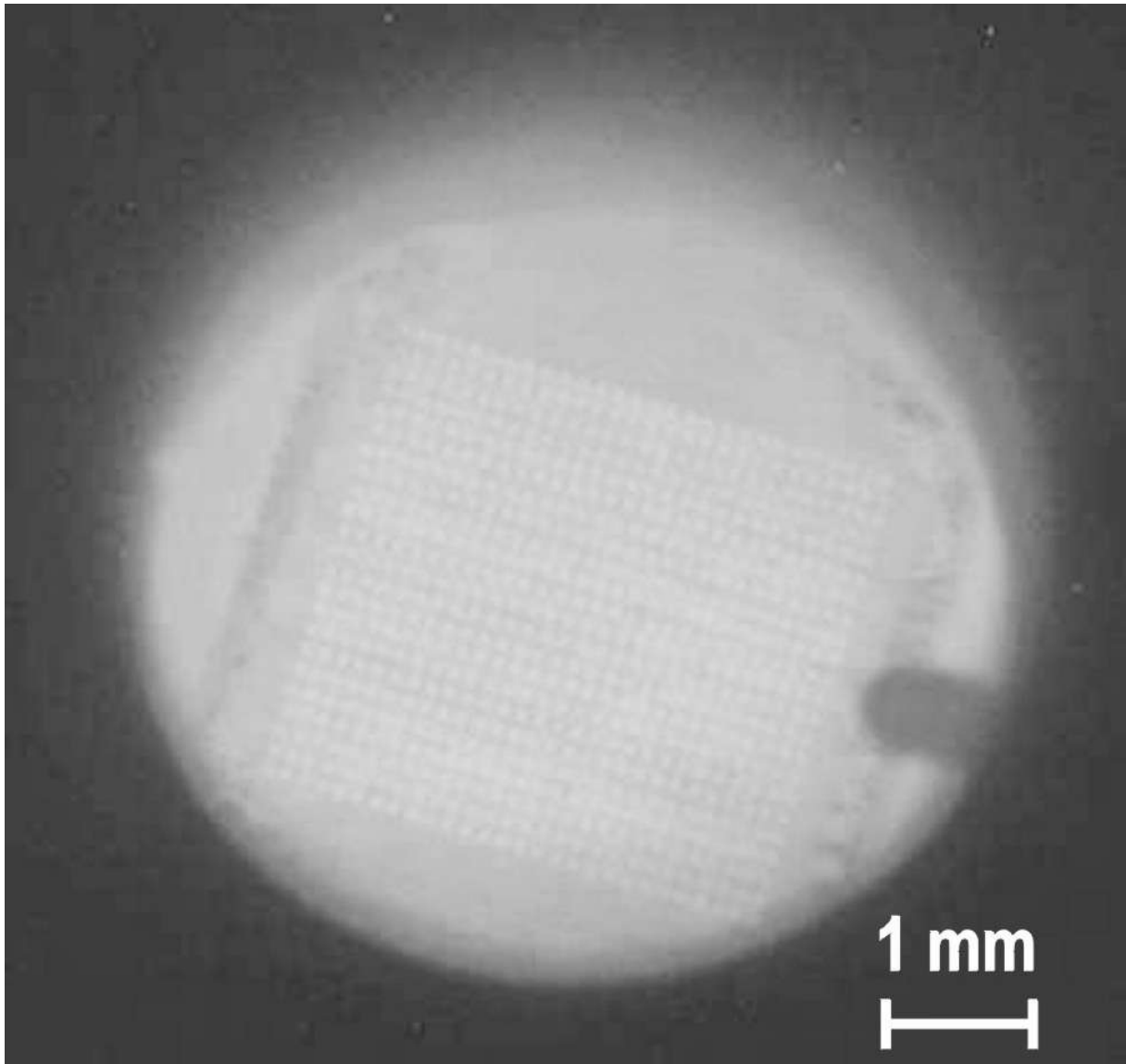


Abb. 3-3 Photo einer glühenden Katalysatorwabe aus Rhodium während eines Experiments zur Partiellen Oxidation von Methan zu Syngas (nach: Mayer et al. (2000)).

3.3 Aufbau und Verbindungstechnik metallischer Mikrostrukturapparate

Der Aufbau eines am Institut für Mikroverfahrenstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe hergestellten Mikrostrukturapparates gestaltet sich prinzipiell immer gleich:

In einer Stapelvorrichtung aus Molybdän wird zwischen zwei Deckplatten aus dem gleichen Material, aus dem auch die mikrostrukturierten Folien gefertigt wurden, eine spezifische Anzahl mikrostrukturierter Metallfolien sowie eventuell notwendige Zwischenmodule derart gestapelt, daß die gewünschte Mikrostrukturordnung entsteht.

Die mikrostrukturierten Folien sollen nun miteinander verbunden werden. Üblicherweise geschieht dies entweder mittels Diffusionsschweißen oder Elektronenstrahl- bzw. Laserschweißen.

3.3.1 Diffusionsschweißen

Beim Diffusionsschweißen wird ein Stapel mikrostrukturierter Folien in einen speziellen Diffusionsschweißofen eingebracht. Der Heizraum des Ofens wird evakuiert. Je nach Material der Folien und zur Verfügung stehender Überdeckungsfläche wird der Folienstapel mit einem genau definierten Druck belastet, wobei ein vorprogrammiertes Temperaturprofil abläuft. Für Edelstahl wird z.B., abhängig von der Qualität des Stahls, eine Schweißtemperatur von ca. 1150 °C eingestellt, wobei die applizierte Druckkraft, je nach Überdeckungsfläche der mikrostrukturierten Folien, zwischen $0 \text{ kN} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $20 \text{ kN} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Unter Einfluß von Temperatur und Druck diffundiert an den Berührstellen der mikrostrukturierten Folien Material von einer Folie zur nächsten. Es entsteht ein kompakter Block aus flächenhaft unlösbar miteinander verschweißten, mikrostrukturierten Metallfolien, die den Kern des zukünftigen Mikrostrukturapparates bilden. Die flächenhafte Verbindung ist dabei für die große Stabilität und die sehr guten Wärmeübertragungseigenschaften mit verantwortlich.

Wie von Schubert et al. (2001) beschrieben sind die auf diese Art hergestellten Mikrostrukturblöcke sehr stabil und belastbar. Mikrostrukturapparate mit einem solchen Aufbau sind äußerst widerstandsfähig gegen z.B. Druck und Temperatur. Bei Stichprobentests zeigten die Mikrostrukturapparate nach Belastung mit einem statischen Druck von bis zu 100 MPa sowie 10^6 Druckpulsen mit einer Dauer von je einer Sekunde und einer Amplitude von 30 MPa keine meßbaren Veränderungen. Abbildung 3-4 zeigt ein Schliffbild eines mittels Diffusionsschweißens hergestellten Kreuzstrom-Mikrowärmeübertragers aus Edelstahl.

3.3.2 Elektronenstrahl- / Laserschweißen

Bei manchen Mikrostrukturapparaten aus mikrostrukturierten Folien ist es möglich und ausreichend, die Seitenkanten der Folien mittels Elektronenstrahl- oder Laserschweißen miteinander zu verbinden. Es entsteht ebenfalls ein sehr stabiler Mikrostrukturkörper, bei dem jedoch keine flächenhafte Verbindung der einzelnen Metallfolien untereinander vorliegt. Die Wärmeübertragungseigenschaften sind im Wesentlichen identisch mit denen der flächenhaft verschweißten Körper, so lange kein hoher Druck auf die Mikrostrukturapparate einwirkt und die Temperatur des Mikrostrukturapparates sich innerhalb gewisser, vom Mikrostrukturapparat abhängiger Grenzen bewegt.

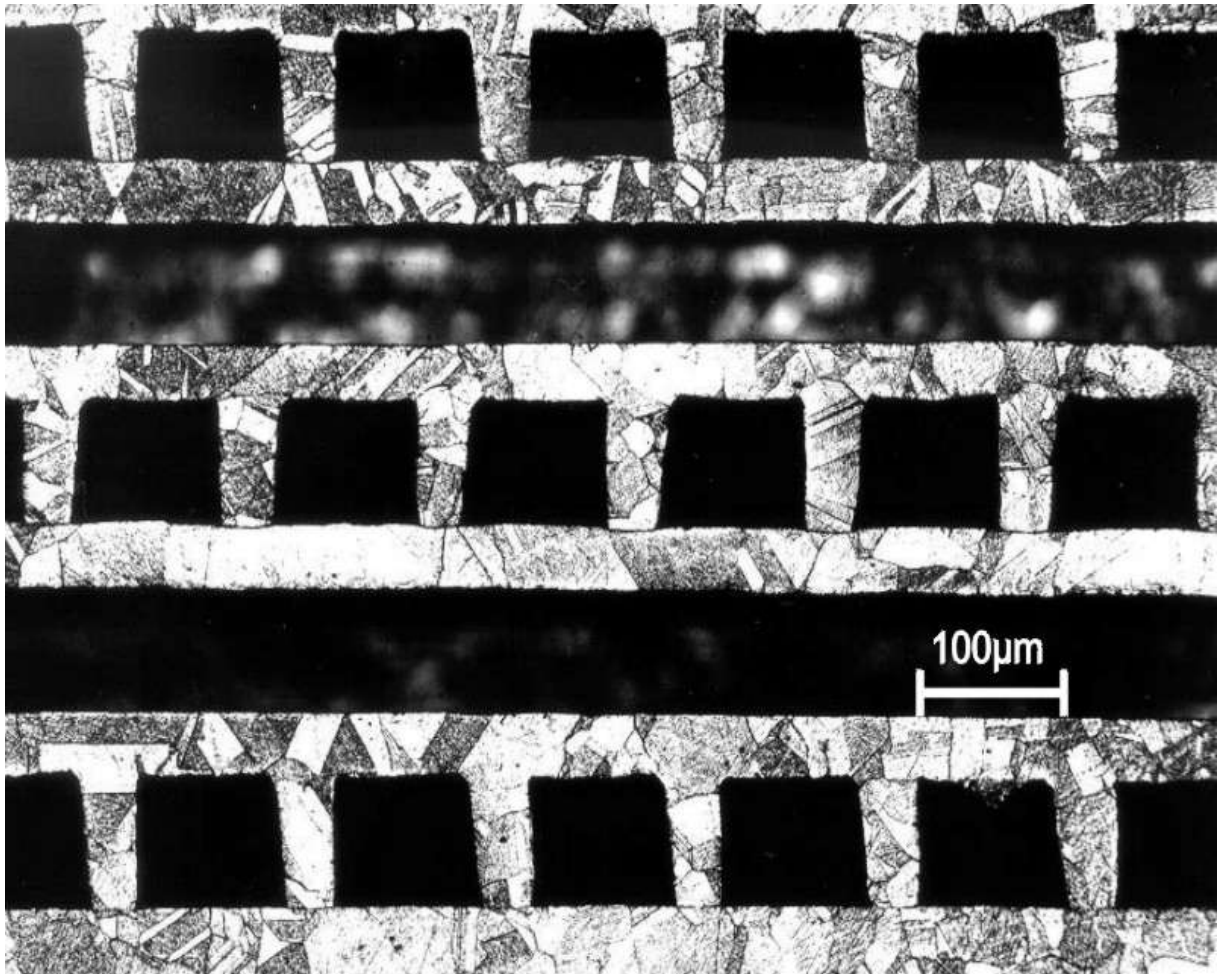


Abb. 3-4 Photo der Schlieffläche eines Kreuzstrom-Mikrowärmeübertragers aus Edelstahl. Zu erkennen sind die Stirnflächen der Mikrokanäle einer Passage sowie die dazu querliegenden, durch den Schliff geöffneten Kanäle der anderen Passage.

Wird der applizierte Druck im Verhältnis zur Materialstärke der Deckplatten und der mikrostrukturierten Folien zu hoch, so wölben sich die einzelnen mikrostrukturierten Folien und die Deckplatten auf, die Effizienz der Wärmeübertragung sinkt. Die Verbindungsmethode des Schweißens der Folienränder ist jedoch geeignet für Mikrostrukturapparate, in die vor dem Verbinden der einzelnen mikrostrukturierten Folien andere, temperaturempfindliche Materialien eingebracht wurden, z.B. Katalysatorträger oder Katalysatoren, da der Wärmeeintrag während des Schweißvorgangs in gewissen Grenzen gesteuert werden kann.

In jedem Fall entsteht nach dem Zusammenfügen der einzelnen Mikrostrukturfolien, ob nun durch Diffusionsschweißen oder Laser- bzw. Elektronenstrahlschweißen, ein kompakter, stabiler Kern eines Mikrostrukturapparates, der anschließend weiterbearbeitet werden kann. In Abbildung 3-5 sind die Kerne von drei verschiedenen Größen von Kreuzstrom-Mikrowärmeübertragern dargestellt.

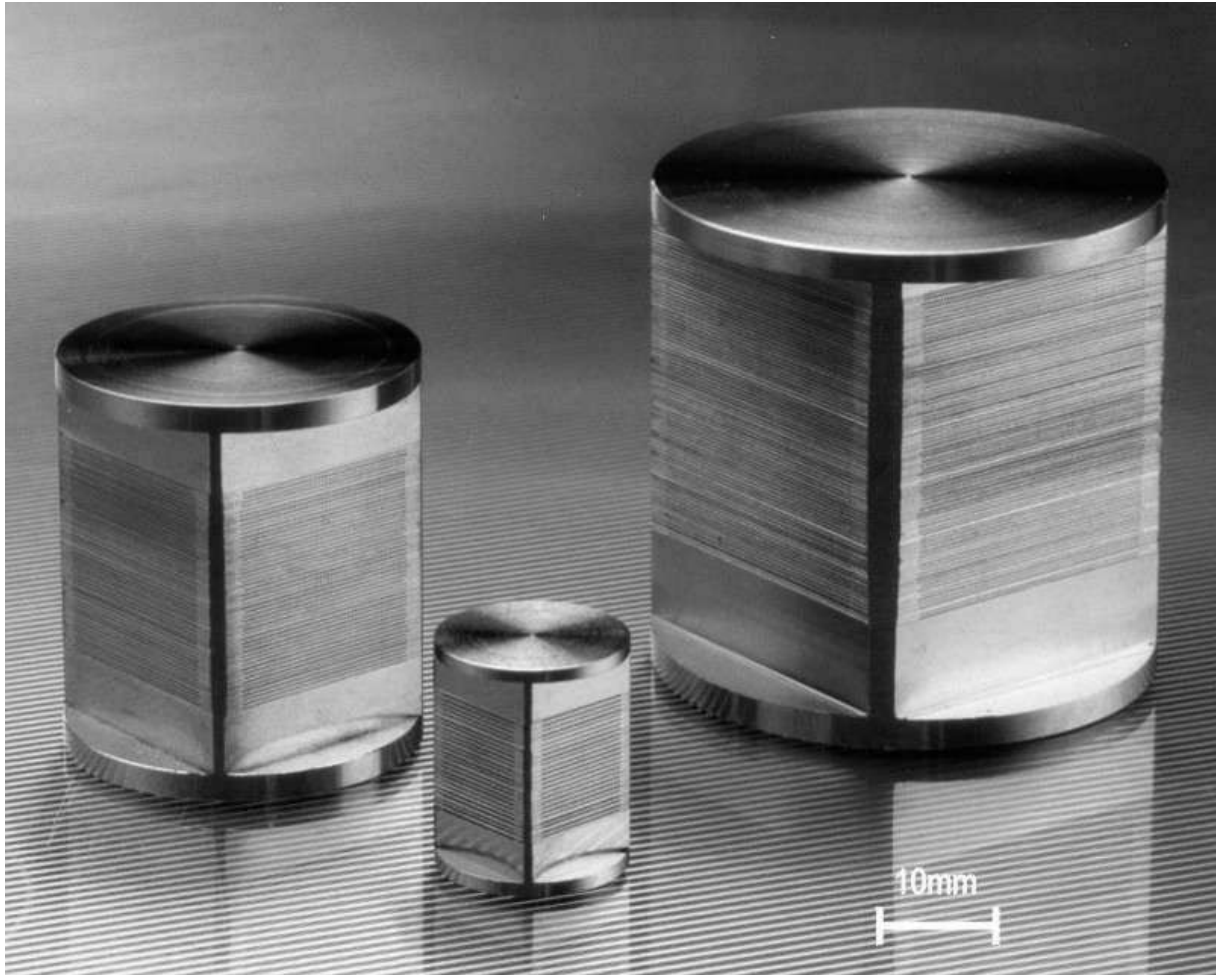


Abb. 3-5 Drei Kreuzstrom-Mikrowärmeübertrager mit 1cm, 2cm und 3cm Kantenlänge ohne Gehäuse. Das aktive Wärmeübertragungsvolumen beträgt jeweils 1 cm^3 , 8 cm^3 bzw. 27 cm^3 . Mit Wasser als Testfluid sind mit Mikrostrukturapparaten dieser Bauweise thermische Leistungen bis zu 200 kW übertragbar.

3.3.3 Adaptieren von Mikrostrukturapparaten

Um die Mikrostrukturapparate mit den Leitungen für Fluide zu verbinden, können beispielsweise Standard-Klemmringverschraubungen eingesetzt werden. Andere Anschlußmöglichkeiten wie z.B. Kleinflanschsysteme sind jedoch ebenfalls möglich.

Die Klemmringverschraubungen werden in der Regel ebenfalls mit Hilfe von Laser- oder Elektronenstrahlschweißen an den Mikrostrukturkörpern angebracht. Dadurch lassen sich heliumdichte Anschlüsse erzielen, die sich durch große Druckfestigkeit auszeichnen. In Abbildung 3-6 ist ein Mikrostrukturapparat mit angeschweißten Klemmringverschraubungen dargestellt.

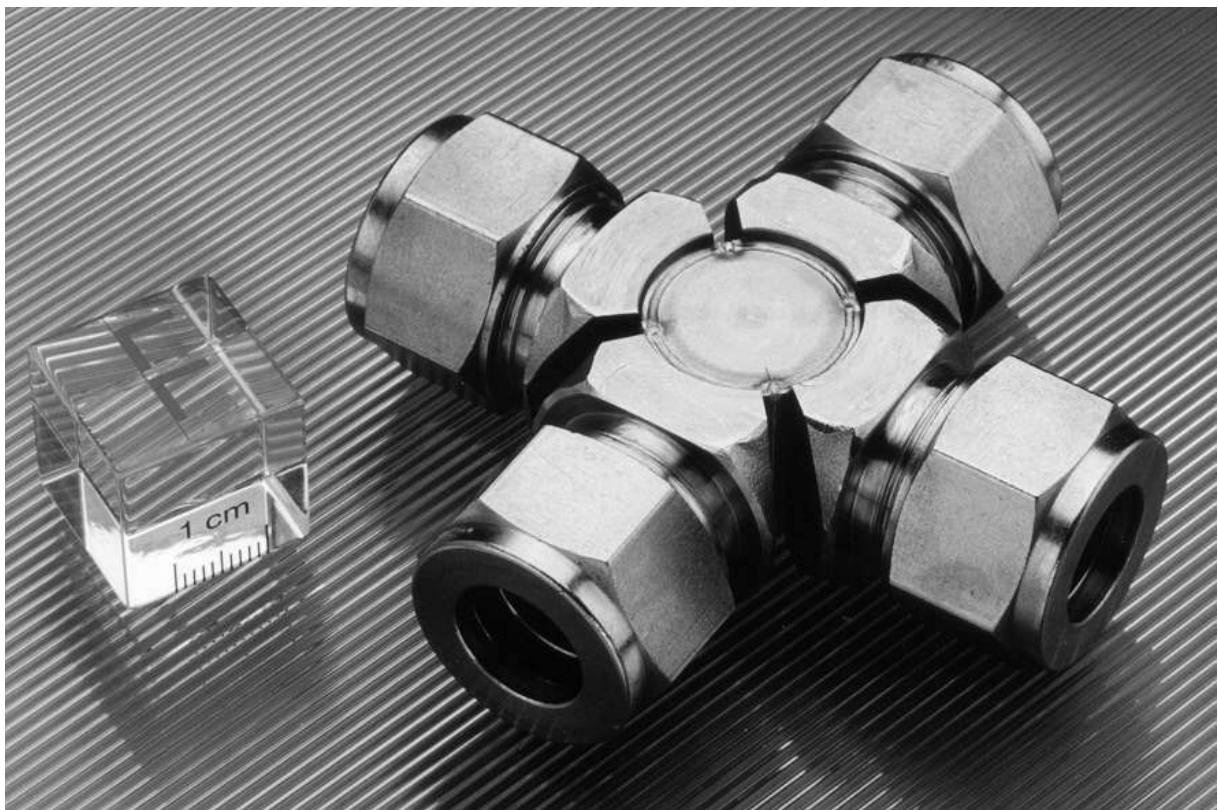


Abb. 3-6 Photo eines Kreuzstrom-Mikrowärmeübertragers. Die Klemmringverschraubungen wurden mittels Elektronenstrahlschweißen am Gehäuse des Grundkörpers angebracht.

3.4 Einschränkungen bei der Verwendung mikrosystemtechnischer Komponenten

Die Verwendung von Apparaten und Komponenten der Mikrosystemtechnik bringt nicht nur Vorteile mit sich. So ist die Herstellung von Mikrostrukturen in der Regel deutlich kostspieliger als die Herstellung von Strukturen mit konventionellen Abmessungen, da sowohl die verwendeten Methoden als auch die eingesetzten Materialien bestimmte Kriterien erfüllen müssen. Dies sind z.B. Dicke, Bearbeitbarkeit, Möglichkeit zum Diffusionsschweißen oder einer sonstigen, geeigneten Verbindungstechnik, Fertigungstoleranzen, Bearbeitungstoleranzen, Kompatibilität unterschiedlicher Materialien untereinander usw. Auch sind die erzielbaren Durchflussvolumina bzw. Massenströme aufgrund der geringen Abmessungen der Mikrostrukturkomponenten eingeschränkt und der dabei auftretende Druckverlust entsprechend erhöht. Nach Schubert et al. (2001) und Hessel et al. (2002) läßt sich dieses Manko durch hochgradige Parallelisierung der einzelnen Mikrostrukturelemente erheblich reduzieren. Hierbei gibt es, wie schon beschrieben, prinzipiell zwei Möglichkeiten, nämlich Parallelisierung durch Numbering-up und Parallelisierung durch Scaling-up (vgl. Abschnitt 2). Es soll an dieser Stelle nicht weiter auf die Parallelisierung der Mikrostrukturapparate eingegangen werden.

Durch den Einsatz von partikelfreien Fluiden und sehr feinmaschigen Filtersystemen oder Metall- bzw. Keramiksinterfiltern läßt sich das Problem des Blockierens von Mikrostruktursystemen durch Partikel meist relativ einfach auf ein Minimum reduzieren. In Kauf zu nehmen ist dabei jedoch ein etwas erhöhter Druckverlust im Gesamtsystem.

Das Fouling oder das Entstehen von Ablagerungen in Mikrostrukturapparaten ist ein weithin bekanntes Problem, das derzeit von vielen Forschergruppen bearbeitet wird. Aktuelle Publikationen zu diesem Thema wurden z.B. von Tonkovich et al. (1998), Förster et al. (1999) oder Brenchley et al. (2002) erstellt.

Aufgrund der kleinen Dimensionen der Mikrostruktursysteme wirken sich Kristallisationskeime oder beginnende Ablagerungen viel stärker aus als in konventionellen Systemen der chemischen Verfahrenstechnik. Bisher sind nur für einzelne Reaktionen Methoden bekannt, Ablagerungen zu verhindern oder während des Betriebs wieder zu entfernen, so daß diesem Phänomen große Beachtung geschenkt werden muß. Für die vorliegende Arbeit zum *Fast Temperature Cycling FTC* chemischer Reaktionen ist besonders die mögliche Ablagerung von Kalk in den Mikrostrukturen der Kühlpassage eines Mikrostrukturapparates für *FTC* von Interesse, da als Kühlmittel Wasser eingesetzt wird (vgl. Abschnitt 9.3).

Eventuell bietet *FTC* eine einfache Möglichkeit, während bestimmten chemischen Reaktionen auftretende Ablagerungen zu entfernen. Im Falle der Verkokung ist so eventuell ein Abbrennen der Koksschicht durch ein schnelles Aufheizen auf hohe Temperaturen denkbar. Auch das Aufwachsen von Biofilmen, das immer wieder zu beobachten ist, läßt sich möglicherweise durch *FTC* vermindern. Eine kurze Beschreibung hierzu findet sich in Abschnitt 9.3.

3.5 Chemische Verfahrenstechnik in Mikrostrukturapparaten

Um chemische Reaktionen in Mikrostrukturapparaten durchführen zu können, müssen einige Randbedingungen erfüllt werden. Neben der Widerstandsfähigkeit gegen Druck und Temperatur, die, in Abhängigkeit des verwendeten Materials und der Herstellungsmethode in unterschiedlichem Maße, für Mikrostrukturapparate vorausgesetzt werden darf, muß es auch möglich sein, einem Mikrostrukturapparat Energie in Form von Wärme zuzuführen oder Energie in Form von Wärme aus einem Mikrostrukturapparat abzuführen. Dies ist für die bisher vorgestellten Mikrostrukturapparate ohne weitere Probleme möglich, indem heiße oder kalte Fluide als Wärmeübertragerfluide genutzt werden, eine direkte Beheizung mittels elektrischer Heizelemente oder eine direkte Kühlung mittels Peltier-Elementen angewandt wird. Eine ausführlichere Diskussion unter besonderer Berücksichtigung des *FTC* ist in Abschnitt 4.1 zu finden.

Eine weitere, essentielle Voraussetzung ist die Möglichkeit, Katalysatoren in die Mikrostrukturapparate zu integrieren. Dafür stehen prinzipiell mehrere Möglichkeiten zur Verfügung.

So kann ein Mikrostrukturapparat direkt aus katalytisch aktivem Material, z.B. Silber, hergestellt werden. Eine Vergrößerung der inneren, aktiven Oberfläche ist dann jedoch nicht möglich. Es kann auch ein Festbettkatalysator in einen Mikrostrukturapparat eingebracht werden. Mittels verschiedener Techniken kann daneben auch eine poröse Katalysatorträgerschicht in die Mikrostrukturapparate integriert werden. Mögliche Verfahren sind das Erzeugen einer porösen Al_2O_3 -Schicht durch Sol-Gel-Techniken, das, wie Haas-Santo et al. (2001) beschreiben, sowohl vor dem Zusammenbau als auch nach dem Zusammenbau der Mikrostrukturapparate angewendet werden kann. Es können ebenfalls Nanopartikel in die Mikrostrukturen eingebracht und dort immobilisiert werden, wie z.B. von Wunsch et al. (2001) beschrieben.

Weitere Möglichkeiten sind die Herstellung von Mikrostrukturapparaten aus Aluminiumlegierungen oder Chromaluminiumstählen und die anschließende Erzeugung von porösen Al_2O_3 -Schichten mittels anodischer Oxidation. Dieses Verfahren wurde schon von Wießmeier (1996) beschrieben, aktuellere Beschreibungen finden sich u.a. bei Wießmeier et al. (1998) sowie Wunsch et al. (2001).

Die Größe der bei der anodischen Oxidation erzeugten Poren ist bis zu einem gewissen Grade durch den verwendeten Elektrolyten und die applizierte Spannung einstellbar. Auf eine ausführliche Diskussion der verschiedenen Verfahren soll hier verzichtet werden, die Präparation einer Katalysatorträgerschicht mittels Sol-Gel-Verfahren mit anschließender Deposition eines Katalysators wird in Abschnitt 7 beschrieben.

4 Auslegung eines Mikrostrukturreaktors zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen

Den Ausführungen in den Abschnitten 2 und 3 folgend sollte es mit geeigneten Mikrostrukturapparaten möglich sein, *Fast Temperature Cycling FTC* von chemischen Reaktionen durchzuführen. Für den dazu notwendigen Reaktor muß zunächst eine möglichst günstige Kombination von Methoden zur Beheizung und Kühlung ermittelt werden. Eine grundlegende Betrachtung vereinfacht dies.

4.1 Methoden zum Aufheizen und Abkühlen von Mikrostrukturapparaten

Prinzipiell gibt es zwei verschiedenen Methoden, um einem Mikrostrukturapparat Wärme zuzuführen oder Wärme von einem Mikrostrukturapparat abzuführen und somit seine Temperatur zu kontrollieren. Gekennzeichnet sind diese Methoden entweder durch einen Fluidstrom durch eine oder mehrere Fluidpassagen des Mikrostrukturapparates oder durch die Integration elektrischer Heiz- bzw. Kühlelemente in einen Mikrostrukturapparat. Wie z.B. von Schubert et al. (2001) beschrieben, finden beide Varianten bereits breite Anwendung in der Mikrosystemtechnik, so daß für beide Varianten ausreichend praktische Erfahrungswerte vorliegen.

4.1.1 Temperaturkontrolle durch Fluide

Die Verwendung von Fluiden zur Übertragung von Wärme ist prinzipiell die einfachste Methode, um Temperaturen effizient zu kontrollieren. Wärmeübertragerfluide können z.B. Wasser oder Thermoöle sein, aber auch Gase oder flüssige Metalle sind möglich. Thermoöle oder Wasser weisen hohe spezifische Wärmekapazitäten auf und sind daher geeignet, große thermische Leistungen sowohl einzubringen als auch abzuführen. Mit Gasen lassen sich sehr hohe Temperaturen realisieren, jedoch ist die Wärmeübertragung aufgrund der niedrigen spezifischen Wärmekapazitäten von Gasen nur gering. Flüssige Metalle sind aufgrund der schwierigen Handhabung nur in wenigen Fällen verwendbar.

Unter anderem wegen der hohen Wärmeübergangskoeffizienten, die Mikrostrukturapparate erzielen, ist die Verwendung von Wärmeübertragerfluiden geradezu prädestiniert zum Erzielen schneller Temperaturzyklen, da hierbei ja relativ große Wärmemengen in kurzer Zeit übertragen werden müssen (vgl. Abschnitt 2). Ein Beispiel für einen mit Wärmeübertragerfluiden betriebenen Mikrostrukturreaktor für den *thermisch instationären Betrieb* wurde von Rouge et al. (2001) beschrieben.

Es gibt bei der Verwendung von Wärmeübertragerfluiden jedoch einige Einschränkungen, die zu beachten sind.

Der Verwendung von Thermoölen sind in der Regel Grenzen gesetzt durch die maximal erzielbare Temperatur, bis zu der das verwendete Thermoöl noch stabil bleibt und sich nicht zersetzt. Für übliche Thermoöle liegt diese Temperatur, je nach verwendetem Öl, bei ca. 250 °C bis 400 °C. Als Beispiel sei das Thermoöl Marlotherm N des Herstellers Condea genannt, dessen maximale Dauergebrauchstemperatur laut Wärmeatlas (1994) bei $T_{\max} = 350$ °C liegt. Oberhalb der maximalen Dauergebrauchstemperatur verändert sich die chemische Zusammensetzung der Öle durch beispielsweise Verbrennung oder chemische Zersetzung, die Wärmeübertragungseigenschaften ändern sich dadurch drastisch.

Neben den beschriebenen maximalen Gebrauchstemperaturen weisen Thermoöle bei Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur bis ca. 100 °C eine sehr hohe kinematische Viskosität ν auf, so daß der entstehende Druckverlust an den Mikrostrukturen erheblich sein kann. Daher sind Thermoöle zwar im Bereich niedriger Temperaturen bis zu den genannten oberen Dauergebrauchstemperaturen einsetzbar, zum Kühlen jedoch nur bedingt geeignet.

Wasser ist prinzipiell immer als Wärmeübertragerfluid verwendbar. Entscheidend ist dabei, welcher Druckbereich für die verfahrenstechnische Anlage vorgesehen ist – laut Wärmeatlas (1994) liegt Wasser z.B. schon bei etwa 160 °C nur noch oberhalb 0,6 MPa in flüssiger Form vor. Soll daher flüssiges Wasser als Wärmeübertragerfluid zum Beheizen verwendet werden, ist eine Auslegung der gesamten Apparatur für einen entsprechend hohen Druck vorzusehen.

Die Verwendung von Dampf als Wärmeübertragerfluid zum Beheizen ist möglich, aber mit teilweise erheblichen Schwierigkeiten wie z.B. Kondensatbildung unter Abkühlung verbunden. Beispiele für die Schwierigkeiten beim Umgang mit Dampf als Wärmeübertragerfluid sind unter anderem von Stephan (1988) und Peng et al. (1998) beschrieben worden.

Als Kühlmedium ist Wasser hervorragend geeignet, da gegebenenfalls gezielt die Kühlung durch Verdampfung eingesetzt werden kann. Die dabei aufzuwendende Verdampfungswärme ist sehr hoch. Sie liegt nach Wärmeatlas (1994) bei $2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($T = 100$ °C, $P = 0,1$ MPa), so daß auch sehr große Wärmemengen abgeführt werden können. Da Wasser schlagartig verdampft werden kann, ist auf diese Weise eine extrem schnelle Wärmeabfuhr möglich. Die dabei entstehenden Druckpulse sollten, ausgehend von den in Abschnitt 2 und 3 beschriebenen Eigenschaften, für Mikrostrukturapparate keine Schwierigkeit darstellen. Die Anwendung eines solchen Verfahrens in Mikrostrukturapparaten wird zum ersten Mal von Brandner et al. (2001) beschrieben.

Bei der Verwendung von Wärmeübertragerfluiden ist zusätzlich zu bedenken, daß der Holdup des Mikrostrukturapparates, also das jeweils im Mikrostrukturapparat verbleibende Volumen des Wärmeübertragerfluids, mit beheizt oder gekühlt werden müssen. Es handelt sich zwar um verhältnismäßig kleine Volumina in der Größenordnung von einigen 10 μl , dennoch führt sogar diese kleine Menge zu einer nicht zu vernachlässigenden Verzögerung beim Aufheizen oder Abkühlen des Mikrostrukturapparates. In Abschnitt 5 wird eine Möglichkeit aufgezeigt, den Holdup im Mikrostrukturapparat zu minimieren und somit den Zeitverlauf des *thermisch instationären Betriebs* zu optimieren.

Die Verwendung von Gasen als Wärmeübertragerfluid läßt zwar, wie schon erwähnt, sehr hohe Temperaturen zu. Zur Übertragung nennenswerter Wärmemengen sind jedoch, wegen der geringen spezifischen Wärmekapazitäten von Gasen, sehr große Massenströme notwendig, die in Mikrostrukturapparaten zu großen Druckverlusten führen. Darüber hinaus nimmt die Viskosität der Gase mit zunehmender Temperatur zu, so daß hiermit der Druckverlust nochmals ansteigt.

Eine präzise Steuerung des Massenstroms, wie sie zur genauen Temperaturregelung erforderlich ist, ist für einen Kühlkreislauf zwar problemlos zu realisieren, für heiße Wärmeübertragerfluide jedoch nicht trivial. Zwar sind entsprechende Geräte zur Steuerung eines heißen Massenstromes kommerziell erhältlich, jedoch sind diese aufwendig und teuer. Zusätzlich ist ein Kreislauf mit einem, wie auch immer gearteten, heißen Wärmeübertragerfluid immer ein Gefahrenfaktor innerhalb einer verfahrenstechnischen Anlage, so daß es durchaus sinnvoll ist, alternative Lösungsmöglichkeiten zu suchen.

4.1.2 Elektrische Beheizung und Kühlung

4.1.2.1 Elektrische Beheizung von Mikrostrukturapparaten

Die elektrische Beheizung von Mikrostrukturapparaten ist eine einfache Alternative zur Beheizung mit heißen Wärmeübertragerfluiden. Es werden dabei normalerweise Ohmsche Widerstandsheizelemente verwendet, die sich aufheizen, sobald ein elektrischer Strom fließt.

Die Regelung einer elektrischen Heizung ist einfach durchführbar, es können sowohl simple Ein-Aus-Regelungen als auch komplexe Regelsysteme wie z.B. Mehrfachregler, Regler auf der Basis neuronaler Netze oder Master-Slave-Systeme eingesetzt werden. Die Leistung kann dabei durch die zeitliche Änderung der Spannung oder des Stroms eingeregelt werden.

Die Leistungsdichte, die mit elektrischen Heizelementen erzielt werden kann, ist hoch. Sie liegt im Bereich weniger $W \cdot \text{cm}^{-2}$ bis zu etwa $150 W \cdot \text{cm}^{-2}$. Als wesentlicher Vorteil muß darüberhinaus angesehen werden, daß Gefahren, die durch die elektrische Beheizung auftreten können, außerhalb des Mikrostrukturapparates ohne eine Vergrößerung des eigentlichen Reaktorvolumens aufgefangen werden können, z.B. durch elektrische Schutzschaltungen. Insgesamt ist eine elektrische Beheizung sicherer durchführbar als eine Beheizung mit heißen Wärmeübertragerfluiden – sobald der Stromfluß zu einem elektrischen Heizelement durch entsprechende Schutzvorrichtungen unterbrochen wurde, geht von diesem Element keine Gefahr mehr aus.

Es muß jedoch erwähnt werden, daß an elektrischen Heizelementen und damit auch an den Oberflächen der in den Mikrostrukturapparat integrierten, fluidberührenden Mikrostrukturen, eine höhere Temperatur (Übertemperatur $\Delta\vartheta$) auftreten kann, die eventuell zur Zersetzung des Kühlmediums oder des Reaktionsfluids führt. Die Übertemperatur $\Delta\vartheta_\infty$, die sich nach sehr langer (im Grenzfall unendlich langer) Zeit an der Oberfläche eines elektrischen Heizelementes einstellt, errechnet sich aus

$$\Delta\vartheta_\infty = \varepsilon \cdot \frac{\dot{Q}_{th}}{\alpha \cdot A} = \varepsilon \cdot \frac{U^2}{R \cdot \alpha \cdot A} \quad (4.1)$$

Hierbei ist ε der Wirkungsgrad der elektrischen Beheizung, \dot{Q}_{th} die thermische Leistung in [W], U die elektrische (Effektiv-) Spannung in [V], R der elektrische Widerstand in [Ω], α der Wärmeübergangskoeffizient in [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$] und A die aktive Wärmeaustauschfläche des Heizelements in [m^2]. Der Wirkungsgrad ε liegt für ideale elektrische (Ohmsche) Heizelemente, die nicht mit Isolationsmaterial versehen sind, nahe bei 1,0. Es treten sehr geringe Verluste durch Wärmeableitung über die Anschlußleitungen auf. In der Realität ergibt sich für ε ein Wert zwischen etwa 0,95 und 0,60, je nach Umhüllung des eigentlichen Heizwiderstandes mit elektrisch isolierendem Material. Eine genauere Berechnung der Oberflächentemperatur eines elektrischen Heizwiderstandes in Abhängigkeit der Aufheizzeit kann mit

$$T = T_0 + \Delta\vartheta(t) = T_0 + \Delta\vartheta_\infty \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{t_0}}\right) \quad (4.2)$$

erfolgen. In (4.2) ist t_0 die thermische Zeitkonstante eines elektrischen Heizelements, also die Zeit, nach der das Heizelement 63 % seiner maximalen Übertemperatur $\Delta\vartheta_\infty$ erreicht hat. Die Gleichung setzt voraus, daß das Heizelement aus einem homogenen Material besteht und vor dem Aufheizen die Temperatur T_0 aufweist.

Es muß zusätzlich darauf hingewiesen werden, daß die Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten α für Gleichung (4.1) nicht trivial ist. Der Wärmeübergangskoeffizient α wird aus der Temperaturdifferenz zwischen Wandtemperatur T_w und der Temperatur T_f des die Wand umgebenden Fluids sowie der dabei über die Fläche A übertragenen Wärmemenge $\Phi = \dot{Q}$ ermittelt. Darüber hinaus gehen die Strömungsverhältnisse innerhalb der Mikrokanäle in den Wert für α ein, wie z.B. aus Wärmetlas (1994) zu entnehmen ist:

$$\Phi = \dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot (T_f - T_w) = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_h} \cdot A \cdot (T_f - T_w) \quad (4.3)$$

In Gleichung (4.3) ist Nu die Nusselt-Zahl, λ die Wärmeleitfähigkeit des Materials in [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$] und d_h der hydrodynamische Durchmesser der Mikrostruktur in [m].

Die genannten Temperaturwerte und die übertragene Leistung lassen sich im Fall von Mikrostrukturapparaten nicht auf einfache Weise messen, es werden in der Regel empirische Daten oder Näherungswerte angewendet, die mit Hilfe von konventionellen verfahrenstechnischen Apparaturen gewonnen wurden.

Neben der Übertemperatur ist die sogenannte Filmtemperatur ϑ_F von Interesse, also die Temperatur, die sich in einem infinitesimal dünnen Fluidfilm direkt an der wärmeübertragenden Oberfläche einstellt. Diese Filmtemperatur ist abhängig von der Vorlauf-temperatur ϑ_V [°C], der aufgeprägten Wärmestromdichte \dot{q} [W · m⁻²] und dem Wärmeübergangskoeffizienten α [W · m⁻² · K⁻¹]:

$$\vartheta_F = \vartheta_V + \frac{\dot{q}}{\alpha} \quad (4.4)$$

Abbildung 4-1 zeigt eine Prinzipskizze der Temperaturen an einem elektrischen Heizelement, das von einem Fluid quer zur Zeichnungsachse umströmt wird.

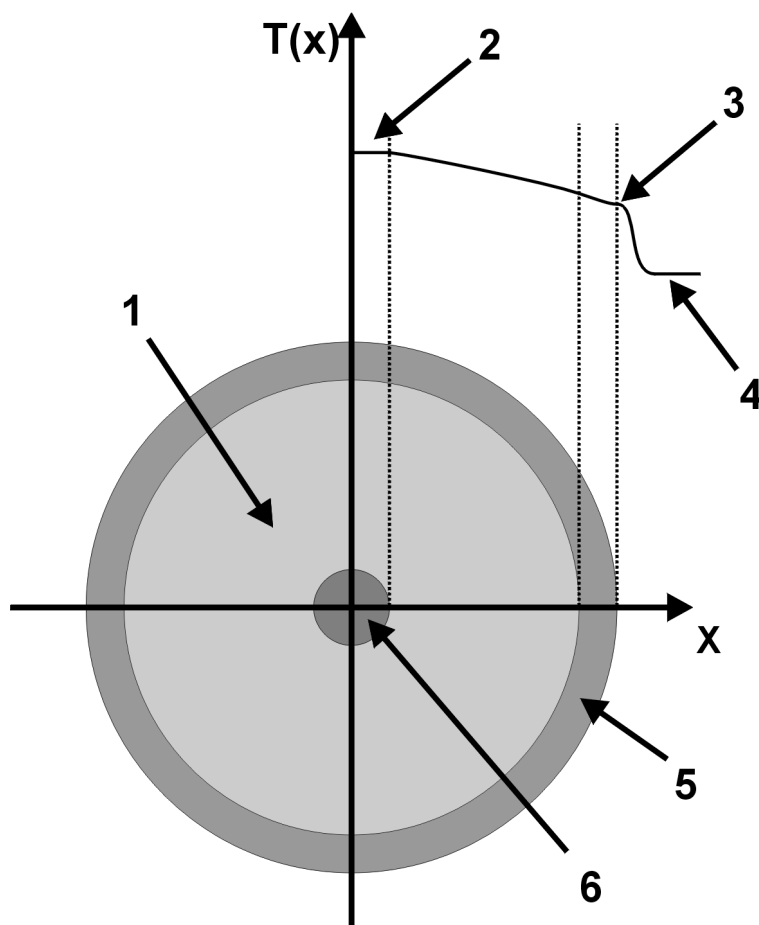


Abb. 4-1 Skizze der Temperaturen an einem fluidumströmten elektrischen Heizelement. 1: Keramische Füllmasse, 2: Übertemperatur, 3: Filmtemperatur ϑ_F , 4: Vorlauf-temperatur ϑ_V , 5: Heizelementmantel, 6: Eingebetteter Heizdraht.

Die Wärmestromdichte \dot{q} ergibt sich als Quotient aus der Wärmeleistung der elektrischen Heizelemente und deren Oberfläche. In einem infinitesimal kleinen Abschnitt kann davon ausgegangen werden, daß die Filmtemperatur ϑ_F mit der Fluidtemperatur T_F identisch ist. Eine Berechnung der Filmtemperatur ist für eine präzise Betrachtung des (lokalen) Wärmeübergangs an das zur Kühlung eingesetzte Wärmeübertragerfluid oder an das Reaktionsgemisch notwendig.

Die in (4.1), (4.2), (4.3) und (4.4) angegebenen Formeln können zur schnellen, überschlägigen Berechnung der Übertemperatur, der Oberflächentemperatur und der Filmtemperatur an elektrisch beheizten Flächen verwendet werden, wenn Reaktionsgemische nur eine bestimmte Maximaltemperatur erfahren dürfen. Es ergibt sich so eine einfache und schnelle Abschätzung der möglicherweise auftretenden Maximaltemperaturen an den fluidberührenden Flächen des Mikrostrukturapparates.

Für die vorliegende Arbeit soll nicht weiter auf die verschiedenen Temperaturwerte eingegangen werden, da aufgrund der in Abschnitt 5 beschriebenen Hardwareausstattung der Versuchsanlage sowie der ebenfalls in Abschnitt 5 beschriebenen verwendeten Steuersoftware die Toleranz der Temperatursteuerung die an den Heizelementen entstehende Übertemperatur um ein Vielfaches übersteigt. Es ist daher nicht sinnvoll, den Effekt der Übertemperatur an dieser Stelle weiter zu verfolgen. Für eine qualitative Betrachtung der Wärmeübertragung kann in der Regel auch auf die Berechnung der Filmtemperatur verzichtet werden. Hierfür genügt eine integrale Betrachtung des gesamten Wärmeübertrages, wie sie in Abschnitt 4.2. durchgeführt wird.

4.1.2.2 Elektrische Kühlung von Mikrostrukturapparaten

Eine elektrische Kühlung von Mikrostrukturapparaten ist ebenfalls möglich. Dabei können elektrische Funktionselemente eingesetzt werden, die auf der Umkehrung des Seebeck-Effekts beruhen, z.B. Peltier-Elemente. Die Kühlleistung dieser Elemente ist, ähnlich wie die Heizleistung elektrischer Widerstandsheizelemente, sehr leicht zu regeln.

Die Kühlleistung der Peltier-Elemente ist jedoch auf Werte bis zu wenigen Watt pro cm^2 Wärmeübertragungsfläche begrenzt. Zudem muß in etwa die 1,3fache Kühlleistung an ein anderes Wärmeübertragerfluid abgeführt werden, da Peltier-Elemente zwar einerseits kühlen, andererseits jedoch aufgrund ihres Wirkungsprinzips die aufgewendete Kühlleistung als Wärme abgeben. Bei Berücksichtigung der unvermeidlichen Übertragungsverluste muß letztlich mehr Wärme abgeführt werden als Kühlleistung zur Verfügung gestellt wird. Darüber hinaus sind Peltier-Elemente aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung nur bis zu oberen Grenztemperaturen von ca. 300 °C verwendbar, so daß der Einsatzbereich dieser Kühlelemente eingeschränkt ist. Beschreibungen des Aufbaus und des Funktionsprinzips von Peltier-Elementen finden sich z.B. bei Hering et al. (1989) oder Münch (1993).

4.1.3 Auswahl einer geeigneten Kombination aus Kühlung und Heizung

Eine Bewertung der in Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2 genannten Methoden zur Beheizung und Kühlung von Mikrostrukturen führt zur Auswahl der Kombination einer elektrischen Heizung mit einer fluidischen Kühlung. Als Wärmeübertragerfluid wird Wasser ausgewählt. Durch diese Kombination kann eine hohe Heizleistung und eine hohe Kühlleistung erzielt werden. Zusätzlich ist die Regelung für beide Komponenten, Heizung und Kühlung, einfach und schnell zu realisieren.

Es stellt sich jedoch die Frage, wie diese Kombination arbeiten soll. Hierfür gibt es drei Alternativen, die alle in dieser Form noch niemals mit Hilfe von Mikrostrukturapparaten realisiert wurden.

4.1.3.1 Kombination einer periodischen elektrischen Heizung mit einer konstanten fluidischen Kühlung

Die Kombination einer periodischen Wärmezufuhr mit Hilfe elektrischer Widerstandsheizelemente und einer konstanten Wärmeabfuhr mit Hilfe eines stationären Wärmeübertragerfluidstromes ist mit Sicherheit diejenige Lösung, die den geringsten regelungstechnischen Aufwand erfordert. Ein stetiger Fluidstrom muß einmal eingestellt und anschließend konstant gehalten werden, eine komplexe Nachregelung des Fluidstromes entfällt. Zur Regelung der Heizleistung kann eine zeitvariable Ein-Aus-Steuerung für die Heizelemente verwendet werden. Zeitvariabel bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Ein- und Ausschaltdauer möglichst getrennt voneinander einstellbar sein sollten, also ein unabhängiger Split der Dauer der Beheizung und der Dauer der Kühlung durchführbar sein soll.

Vorteil einer solchen Verfahrensweise ist ein gleichmäßiges Druckprofil im Kühlkreislauf ohne auftretende Druckspitzen, bedingt durch den stetigen Strom des Wärmeübertragerfluids. Eine möglicherweise auftretende Kühlung durch Verdampfen kann ebenfalls nicht zu Druckspitzen führen, da ein kontinuierlicher Wärmeübertragerfluidstrom vorliegt und somit keine schlagartige Verdampfung entstehen kann, die zu Drucküberhöhungen im Kühlkreislauf führen könnte. Es läge vielmehr eine kontinuierliche Verdampfung innerhalb des Mikrostrukturapparates vor.

Die vorgeschlagene Kombination hat jedoch gravierende Nachteile.

Die Lebensdauer der elektrischen Heizelemente ist, wie u.a. bei Brandner et al. (2000) angegeben, aufgrund des möglicherweise schnellen Ein-Aus-Zyklus sehr kurz (einige Minuten bis einige Stunden). Der Wärmestrom von den Heizelementen auf den Mikrostrukturkörper liegt durch das schnelle Ein- und Ausschalten nicht im optimalen Bereich.

Auch die Kühlleistungserhöhung durch stetiges Verdampfen ist nicht ohne Probleme. Brandner et al. (2000) konnten zeigen, daß sich beim Verdampfen in Mikrostrukturkanälen eine Phasenübergangsfront ausbildet, die sich stetig in Richtung des Eintritts des flüssigen Kühlmediums bewegt. Wird der Eintrittsbereich des Kühlmediums erreicht, so bildet sich ein Dampfpolster in der Zuleitung vor dem Mikrostrukturapparat aus. Dadurch kann kein Kühlmedium in die Kühlpassage gelangen und der Mikrostrukturreaktor wird überhitzt. Darüber hinaus wird, bedingt durch den stetigen Wärmeübertragerfluidstrom, die thermische Masse des Mikrostrukturapparates um den Holdup der Kühlpassage erhöht. Dies führt zu einer Verlängerung der Aufheizphase, da das strömende Wärmeübertragerfluid mitgeheizt werden muß.

4.1.3.2 Kombination aus einer konstanten elektrischen Heizung mit einer periodischen fluidischen Kühlung

Die Kombination einer konstanten elektrischen Heizung und einer periodischen fluidischen Kühlung bietet verschiedene Vorteile gegenüber der in Abschnitt 4.1.3.1 dargestellten Methode.

Eine elektrische Leistungsregelung ist mit dieser Kombination sehr viel einfacher durchführbar, da eine Spannung eingestellt und anschließend entweder konstant gehalten oder wegen der auftretenden Temperaturdrift der Heizelemente nur minimal nachgeregelt werden muß. Auch wird die Lebensdauer der Heizelemente entscheidend erhöht, da sie mit relativ konstanter Last in einem günstigen Arbeitspunkt betrieben werden können. Der Wärmestrom von den Heizelementen in den Mikrostrukturapparat kann aufgrund der Dimensionierung der Heizelemente und des Mikrostrukturapparates in einen optimalen Bereich gelegt werden.

Die Kühlung kann mit Hilfe von computergesteuerten, pressluftgetriebenen Magnetventilen an- und abgeschaltet werden. Dabei ist die Dauer der Öffnungsphase und der Schlußphase sehr leicht einstellbar. Auch kann der Holdup innerhalb des Mikrostrukturapparates vermindert werden (vgl. Abschnitt 5.5.3). Eine Steigerung der Kühlleistung durch (teilweises) Verdampfen des Kühlmediums ist möglich, jedoch sollte im Normalfall die Länge der Kühlteilperiode kurz genug gewählt werden, um ein Durchwandern der Phasenübergangsfront wie unter 4.1.3.1 beschrieben zu vermeiden. Dadurch wird ein Überhitzen des Mikrostrukturapparates wirksam verhindert.

4.1.3.3 Kombination aus einer periodischen elektrischen Heizung mit einer periodischen fluidischen Kühlung

Als dritte Möglichkeit ist eine periodische Betriebsweise sowohl der elektrischen Heizung als auch der fluidischen Kühlung möglich. Neben einem erhöhten regelungstechnischen Aufwand bringt diese Variante keine Vorteile gegenüber dem in Abschnitt 4.1.3.2 beschriebenen Verfahren, die in Abschnitt 4.1.3.1 genannten Nachteile (Verkürzung der Lebensdauer, suboptimaler Wärmestrom von den Heizelementen an den Mikrostrukturapparat) müssen jedoch wiederum in Kauf genommen werden. Daher ist von dieser Kombination abzuraten.

4.2 Berechnung des Reaktordesigns und Auslegung des Reaktors aufgrund der gewählten Heizungs-Kühlungskombination und der ausgewählten Testreaktion

Bis vor kurzem wurde noch niemals versucht, einen Mikrostrukturapparat für die chemische Verfahrenstechnik mit schnellen Temperaturwechseln zu beaufschlagen. Erste experimentelle Ergebnisse zum thermischen Verhalten eines Mikrostrukturapparates beim *thermisch instationären Betrieb* wurden von Brandner et al. (2001) präsentiert. Die erste experimentelle Untersuchung einer chemischen Reaktion mit zeitlich periodisch veränderter Temperatur des Reaktors wurde von Rouge et al. (2001) beschrieben. Der von Rouge et al. (2001) verwendete Mikrostrukturreaktor wurde rein fluidisch betrieben und war nur für Temperaturänderungen im Bereich weniger 10 K innerhalb von einigen 10 Sekunden geeignet.

Brooks et al. (2002) beschreiben einen fluidisch betriebenen Einzelkanaladsorber, dem Temperaturosillationen mit einer Frequenz von 0,008 Hz aufgeprägt werden. Die dabei erzielte absolute Temperaturdifferenz beträgt 65 K, was zu einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von $0,5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ führt. Räumlich periodische Temperaturänderungen waren zuvor schon unter anderem von Poser et al. (2000) und Alépée et al. (2000) beschrieben worden.

Die im Abschnitt 4.1 gemachten Überlegungen sind aufgrund der bisher vorliegenden theoretischen und experimentellen Arbeiten wissenschaftliches Neuland und sollten mit praktischen Versuchen untermauert werden. Ein hierfür geeigneter Mikrostrukturreaktor sollte, aufgrund der zuvor in Abschnitt 4.1.3.2 dargestellten Überlegungen, auf einer Kombination aus einer konstanten elektrischen Beheizung mit Ohmschen Widerstandsheizelementen und einer zyklischen fluidischen Kühlung basieren.

Als Wärmeübertragerfluid wurde deionisiertes Wasser gewählt. Dieses Medium ist allgemein verfügbar und zeigt über sehr lange Zeiträume keine Korrosionsschäden an Mikrostrukturapparaten aus Metall. Ablagerungen treten wegen unzureichender Qualität des deionisierten Wassers in geringem Maße auf (vgl. Abschnitt 6.2.5).

Ein Kreuzstrom-Mikrostrukturwärmeübertrager wird am Institut für Mikroverfahrenstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe seit etwa 15000 Stunden mit deionisiertem Wasser als Wärmeübertragerfluid betrieben. Die Funktion des Wärmeübertragers wurde dabei nicht beeinträchtigt, die maximal mögliche Übertragungsleistung sank jedoch aufgrund von Ablagerungen merklich.

Eine Steuerung des Fluidstromes ist, wie beschrieben, mit entsprechenden Schaltventilen einfach, eine Kühlung des Mikrostrukturapparates durch Verdampfen ist als zusätzliche Option möglich.

Um nun die benötigten Wärmemengen sowie die notwendigen Dimensionen der Mikrostrukturen, das Reaktormaterial und weitere Randparameter festlegen zu können, ist es notwendig, zumindest grundlegend über eine spätere chemische Testreaktion nachzudenken.

4.2.1 Festlegung der Testreaktion

Um kurze Teilperiodendauern zu erzielen soll die thermische Masse des Reaktionssystems voraussetzungsgemäß möglichst gering sein. Die thermische Masse des Reaktionssystems darf daher auch nicht wesentlich durch das Reaktionsfluid vergrößert werden, so daß zunächst nur Gasphasenreaktionen untersucht werden. Gase als Reaktionsmedien weisen gegenüber Flüssigkeiten zudem den Vorteil einer erheblich niedrigeren spezifischen Wärmekapazität auf, so daß der Einfluß des Reaktionsmediums auf das thermische Verhalten des Reaktionssystems gering sein wird.

Um die Auswirkungen von schnellen Temperaturwechseln auf chemische Gasphasenreaktionen zu testen, kommen prinzipiell drei Reaktionsklassen in Frage:

Es wäre denkbar, eine stark exotherme oder stark endotherme Reaktion, die sich aufgrund ihrer hohen Energiefreisetzung oder wegen des hohen Energieverbrauchs in einen instabilen Zustand versetzt, durch schnelles zyklisches Abkühlen bzw. Aufheizen zu kontrollieren. Instabiler Zustand bedeutet hierbei, daß entweder der Reaktionsumsatz immer geringer wird und die Reaktion zum Erliegen kommt oder der Reaktionsumsatz immer größer wird und die Reaktion dadurch explosionsartig abläuft. Zumindest der zweite Fall, das Beenden des „Durchgehens“ einer Reaktion, ist nicht trivial und daher vermutlich nicht als Nachweisreaktion für die Funktion eines neuartigen Mikrostrukturapparates, über dessen spezifische Eigenschaften zunächst keine experimentellen Daten vorliegen, geeignet.

Auch Reaktionen, die bei einem intermediären Produkt gestoppt werden sollen, bevor dieses Produkt in einer Folgereaktion weiterreagiert, sind denkbar. Eine solche Reaktionsfolge ist jedoch schwierig zu steuern, da ein sehr genaues Timing der Heiz- und Kühlzyklen erforderlich wäre. Diese Präzision kann mit einem neuentwickelten Mikrostrukturapparat nicht von vorne herein garantiert werden.

Zudem ist es vermutlich einfacher, solche Reaktionen in einer räumlichen Kombination aus unterschiedlich temperierten Mikrostrukturbauteilen, z.B. beheizten Mikrostrukturreaktoren mit anschließenden Mikrostrukturquenches, ablaufen zu lassen anstatt in einer zeitlichen Abfolge verschiedener Temperaturen innerhalb eines einzigen Mikrostrukturapparates. Beispiele für Mikrostrukturapparate, die auf einer räumlichen Abfolge unterschiedlich temperierter Bereiche anstatt auf der zeitlichen Veränderung der Temperatur des gesamten Mikrostrukturapparates basieren, wurden von Alépée et al. (2000) sowie von Poser et al. (2000) beschrieben.

Eine dritte Reaktionsklasse basiert auf der unterschiedlich starken Adsorption und Desorption sowie der temperaturabhängig unterschiedlich starken Bedeckung einer Katalysatoroberfläche mit verschiedenen Reaktanden und Reaktionsprodukten bei heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen (Adsorptions- bzw. Desorptionsgesteuerte Reaktionen). Die Einflüsse eines *thermisch instationären Betriebs* auf eine solche Reaktionsfolge wurden theoretisch von van Neer et al. (1996) berechnet.

Es handelt sich im beschriebenen Beispiel um die heterogen katalysierte Oxidation von CO zu CO₂. Diese Reaktion ist sehr gut bekannt und vielfach untersucht, sowohl bezüglich der Reaktionskinetik als auch bezüglich ihrer Eigenschaften und der verwendbaren Katalysatoren. Der reaktionsrelevante Temperaturbereich ist bekannt und liegt, je nach verwendetem Katalysator, in etwa zwischen Raumtemperatur und 400 °C. Auch ist bekannt, daß die Reaktion eine Autooszillation aufweist, die unter anderem von Liauw (1994) untersucht wurde.

Van Neer et al. (1996) legten dar, daß der Reaktionsumsatz der Oxidation von CO zu CO₂ stark von der Bedeckung des verwendeten Katalysators mit den einzelnen Reaktanden abhängig ist. Die Belegung des Katalysators mit den einzelnen Reaktanden ist abhängig von der Temperatur des Katalysators.

Bei der genannten Reaktion ist es denkbar, daß ein Reaktand A den Katalysator bei einer niedrigen Temperatur T_U zu einem großen Teil bedeckt, ein zweiter Reaktand B nur zu einem sehr geringen Teil. Damit ist der Reaktionsumsatz X durch diese geringe Bedeckung beschränkt. Durch Aufheizen des Katalysators auf die Temperatur T_O kann die Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit A abnehmen, die Bedeckung mit B zunehmen. Der Umsatz X der Reaktion ist nun durch die geringe Bedeckung mit A beschränkt.

Wird nun in geeigneter Weise ausreichend schnell zwischen den Temperaturen T_U und T_O hin- und hergeschaltet, so bildet sich möglicherweise ein Residualverhalten der Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit den einzelnen Reaktanden A und B aus. Das bedeutet, daß die Bedeckung mit dem bei niedriger Temperatur adsorbierenden Reaktanden A größtenteils erhalten bleibt, obwohl der Mikrostrukturreaktor ein deutlich höheres Temperaturniveau annimmt. Gleichzeitig bleibt die Bedeckung des Katalysators mit dem bei der oberen Temperatur adsorbierenden Reaktanden B auch im niedrigen Temperaturbereich nahezu konstant.

Es stellt sich somit eine weitaus höhere Bedeckung des Katalysators mit beiden Reaktanden im gesamten betrachteten Temperaturfenster ein als dies im *thermisch stationären Betrieb* möglich wäre. Dadurch sollte der Reaktionsumsatz X messbar ansteigen. Van Neer et al. (1996) berechneten für die Oxidation von CO zu CO₂ eine Umsatzsteigerung bis zu einem Faktor 7 voraus, wobei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und andere wichtige kinetische Daten der Reaktion nur grob geschätzt wurden. Eine experimentelle Bestätigung der Voraussagen fehlt.

Bei Reaktionen, die in einem hohen Maße von der Selektivität des Katalysators bezüglich miteinander konkurrierender Teilreaktionen abhängig sind, kann der möglicherweise erzielbare Effekt sogar noch deutlicher sein. Ein Beispiel für eine solche Reaktion könnte die vorzugsweise Oxidation von CO zu CO₂ in einer Gasmischung mit hohem Wasserstoffgehalt sein. Diese sogenannte *PROX*-(*Preferential Oxidation*) Reaktion wird unter anderem von van Neer et al. (1996) und Kahlich et al. (1997) beschrieben.

Die Arbeitsgruppe um van Neer konnte, unter Zuhilfenahme grober Abschätzungen, sowohl einen Frequenzbereich als auch einen Temperaturbereich vorausberechnen, in dem eine maximale Steigerung sowohl der Selektivität und als auch des Umsatzes der Reaktion gewährleistet ist. Dieses Frequenzfenster liegt bei Periodenfrequenzen von 0,1 Hz bis 1 Hz. Die Temperaturdifferenz sollte dabei maximal ± 100 K betragen.

Wegen der Fülle der vorliegenden Informationen für die heterogen katalysierte Reaktion $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ und der Vorausberechnungen von van Neer et al. (1996) wurde diese Reaktion als Testreaktion gewählt. Auf die mögliche Steigerung der Selektivität bei der *PROX*-Reaktion soll jedoch nicht weiter eingegangen werden, da das Ziel der vorliegenden Arbeit eine erste qualitative Untersuchung der Einflüsse des *thermisch instationären Betriebs* auf chemische Reaktionen war.

Ein Mikrostrukturapparat, der für das *Fast Temperature Cycling* der gewählten Testreaktion geeignet sein soll, muß daher die in Tabelle 4-1 angegebenen Anforderungen erfüllen.

Kennwert	
Gesamt-Temperaturbereich	Raumtemperatur bis ca. 400 °C
Druckbereich	0,1 MPa bis etwa 2,0 MPa
Temperaturdifferenz	+ 100 K / - 100 K maximal
Minimale Teilperiodendauer / Minimale Periodendauer	0,5 Sekunden / 1 Sekunde
Verweilzeit des Reaktionsgemisches	0,01 Sekunden....mehrere Sekunden

Tab. 4-1: Von einem Mikrostrukturreaktor zu erfüllende Randbedingungen, die sich aus den von van Neer et al. (1996) vorgenommenen Berechnungen für die heterogen katalysierte Oxidation von Kohlenmonoxid ergeben.

Von Interesse ist in Tabelle 4-1 der Wert der Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches im Mikrostrukturreaktor. Da es sich beim *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen um eine noch nicht hinreichend untersuchte, neue Betriebsweise chemischer Reaktionen handelt, kann die für einen messbaren Effekt benötigte Verweilzeit nur grob geschätzt werden. Prinzipiell sind daher zwei Extremfälle zu betrachten.

Falls die Verweilzeit sehr klein gegenüber der Periodendauer des *Fast Temperature Cycling* sein sollte, wird der Reaktionsumsatz insgesamt niedrig sein. Sollte der *thermisch instationäre Betrieb* Auswirkungen auf den Reaktionsumsatz haben, so sollte bei einer kurzen Verweilzeit dennoch ein merklicher Effekt sichtbar sein. Es wurde eine untere Grenze von etwa 1 % der minimalen Periodendauer angenommen.

Bei sehr langer Verweilzeit (viele Sekunden bis einige Minuten) erfährt das Gasgemisch sehr viele (schnelle) Temperaturwechsel. Der Umsatz der Reaktion sollte sich dadurch erheblich erhöhen, im Grenzfall sollte vollständiger Umsatz möglich sein. Eine sehr lange Verweilzeit ist mit Mikrostrukturapparaten jedoch nur durch die Kombination aus langen Weglängen der Reaktionspassagen und sehr geringen Volumenströmen zu erreichen. Für nennenswerte Volumenströme kann diese Variante nur schwer angewandt werden.

Als Obergrenze für einen *thermisch instationären Betrieb* mit sinnvollen Volumenströmen kann eine Verweilzeit, die im Bereich eines kleinen Vielfachen der Periodendauer liegt, angenommen werden (vgl. Abschnitt 10.2). In diesem Zeitbereich werden sich die lokalen und integralen Temperaturänderungen des Mikrostrukturapparates mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Reaktionsgasgemisch übertragen und somit die Adsorption und Desorption der Reaktanden und Produkte an das Katalysatormaterials der einzelnen Reaktanden (sowie eventuell die Selektivität) beeinflussen.

4.2.2 Reaktormaterial

In Abschnitt 2 wurde schon darauf hingewiesen, daß Mikrostrukturapparate für den *thermisch instationären Betrieb* zum einen sehr kompakt und leicht sein müssen, zum anderen aber auch den laborüblichen Anforderungen an Temperatur und einem Verfahrensdruck von bis zu 2,0 MPa (siehe Tabelle 4.1) standhalten müssen. Daher stellt sich zunächst die Frage nach dem Reaktormaterial.

Zusätzlich zu den schon zuvor gemachten Überlegungen muß es möglich sein, in das Reaktormaterial in adäquater Weise Mikrostrukturen der gewünschten Form und Abmessung einzubringen sowie die Passage des Mikrostrukturapparates, in der später die chemische Reaktion ablaufen soll, mit einer Trägerschicht für einen Katalysator und dem Katalysator selbst zu versehen (vgl. Abschnitt 3).

Als guter Kompromiß zwischen Stabilität, Gewicht, Strukturierbarkeit, Integrationsmöglichkeit von Katalysatoren und Temperaturbeständigkeit erweist sich Edelstahl vom Typ 1.4301. Aus diesem Material lassen sich problemlos Mikrostrukturen in jeder gewünschten Form herstellen. Edelstahl ist bezüglich der Verbindungstechnik unkompliziert, wärmebeständig und robust gegenüber Korrosion und hohem Druck, wie z.B. durch Schubert et al. (2001) beschrieben. Zudem lassen sich in Edelstahl-Mikrostrukturapparaten Katalysatoren auf verschiedene Weise integrieren (vgl. Abschnitt 7).

Leider ist Edelstahl bezüglich der ausgewählten Reaktion nicht chemisch inert, so daß mit einer Blindaktivität des Mikrostrukturapparates gerechnet werden sollte. Diese Blindaktivität läßt sich jedoch durch die Wahl einer geeigneten Temperatur der Leitungen vor und nach dem Mikrostrukturreaktor vermindern. Eine ausführlichere Beschreibung hierzu findet sich in Abschnitt 7. Insgesamt konnte gezeigt werden, daß die Blindaktivität des Edelstahls im betrachteten Temperaturbereich vernachlässigbar ist (vgl. Abschnitt 7.3).

Sowohl die Reaktionspassage als auch die Kühlpassage soll mittels einzelner Edelstahlfolien aufgebaut werden, in die jeweils Mikrostrukturkanäle eingearbeitet sind. Die dadurch erzielte Oberflächenvergrößerung führt, wie z.B. von Webb (1994), Choquette et al. (1996) und Brandner et al. /2/ (2000) beschrieben, zu einem verbesserten Wärmeübergang in der Kühlpassage sowie zu einer Vergrößerung der reaktiven Oberfläche in der Reaktionspassage, wie Wießmeier (1996), Paul et al. (2000) und Luo et al. (2001) beschreiben.

Als für die Verbindungstechnik günstig hat sich dabei eine Breite der Mikrokanäle zwischen 100 µm und höchstens 400 µm erwiesen. Die zwischen den einzelnen Kanälen bleibenden Stege oder Stützstellen müssen eine Mindestbreite, in Abhängigkeit von der Kanalbreite und der Restschichtdicke der Metallfolie, von etwa 70 µm bis 150 µm aufweisen und dürfen nicht weiter als etwa 600 µm voneinander entfernt liegen, da es sonst zu Durchbiegungen der Mikrostrukturfolien und zu Unregelmäßigkeiten im Aufbau des Reaktors kommen kann. Ein unstrukturierter Rand mit etwa 2,0 mm Breite muß erhalten bleiben, die

Verbindung der einzelnen Reaktorkomponenten miteinander erweist sich sonst als nicht stabil.

Die Mikrokanäle können entweder mit Hilfe der mechanischen Mikrostrukturierung oder mittels Ätztechnik in die einzelnen Folien eingebracht werden. Je nach Herstellungsmethode ergeben sich unterschiedliche Kanalquerschnitte. Mechanisch mikrostrukturierte Kanäle weisen einen üblicherweise rechteckigen Querschnitt auf, während naßchemisch geätzte Kanäle halbellenförmig sind. Für die vorliegende Arbeit werden, aufgrund der Komplexität der auftretenden Mikrostrukturen, naßchemisch geätzte Edelstahlfolien verwendet (vgl. Abschnitt 4.2.3).

4.2.3 Auslegung der elektrischen Beheizung

Wird Edelstahl als Reaktormaterial zu Grunde gelegt, so läßt sich mit Hilfe der Gleichung (2.1) eine Sollkurve der thermischen Masse und der elektrischen Leistung ermitteln, die in Abbildung 4-2 als durchgezogene Linie dargestellt ist. Die mittlere spezifische Wärmekapazität des verwendeten Edelstahls 1.4301 ist laut Wärmetatlas (1994) $c_p = 0,53 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, die Temperaturdifferenz sei, wie von van Neer et al. (1996) beschrieben, zu $\Delta T = 100 \text{ K}$ innerhalb von $\Delta t = 1 \text{ s}$ angenommen.

Es ist sehr deutlich zu erkennen, daß nur thermische Massen von weniger als 0,2 kg überhaupt für einen elektrisch beheizten Reaktor zum *Fast Temperature Cycling* in betracht kommen. Bei einer Dichte des Edelstahls von $7900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ergibt sich somit ein massives Volumen von höchstens $25,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

Die kommerziell erhältlichen elektrischen Heizelemente weisen einen Minstdurchmesser von $\frac{1}{4}$ " bzw. $\frac{1}{8}$ " bei einer Länge von 33,0 mm auf. Bei der Verwendung von Heizelementen mit $\frac{1}{4}$ " Durchmesser ergibt sich laut Brandner et al. (2000) bei ausreichender Stabilität gegenüber Drücken bis zu 2,0 MPa erfahrungsgemäß eine Reaktorhöhe von etwa 12,0 mm, so daß der Reaktor eine Grundfläche von $2,11 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ haben könnte. Die Breite des Reaktors ist aufgrund der Heizelemente auf 33,0 mm festgelegt.

Von Brandner et al. (2000) wurden Heizelemente mit einer Leistung von 1050 W und einem Widerstand von $R = 50 \Omega$ pro Stück bei $\frac{1}{4}$ " Durchmesser beschrieben. Ein entsprechender Heizpatronenaufnahmeblock für sechs Heizpatronen hat Abmessungen von minimal 44,0 mm x 33,0 mm, was zu einer Grundfläche von nur $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ bei einer elektrischen Gesamtleistung von 6300 W führt. Bei einer angenommenen Höhe des Reaktors von 12,0 mm ergibt sich ein massives Volumen von $17,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. Abgezogen werden muß von diesem massiven Block das Volumen der integrierten Heizpatronen, welches $6,27 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ beträgt. Es ergibt sich somit eine thermische Masse von 0,09 kg (ohne Betrachtung der Anschlußadapter), so daß ein solcher Reaktoraufbau energetisch sinnvoll sein sollte. Wie aus Abbildung 4-2 zu entnehmen ist, sollte eine thermische Masse von bis zu 0,12 kg mit einer elektrischen Leistung von 6300 W innerhalb der vorgegebenen Zeit Δt um die vorgegebene Temperaturdifferenz ΔT aufheizbar sein.

Die Außenabmessungen des Reaktors werden daher auf 44,0 mm Länge und 33,0 mm Breite festgelegt. Die Höhe wird zunächst offengelassen, jedoch wird eine Aufnahmeplatte für die Heizpatronen mit einer Höhe von 7,2 mm festgelegt. Dieser Wert ergibt sich aus dem Durchmesser der Heizelemente und dem notwendigen Mindestabstand zur Herstellung einer Heizelementbohrung mit genügender Toleranz zur Oberfläche der Patronenaufnahme, die durch die Fertigungstoleranzen der Bearbeitungsmaschinen und der Werkzeuge bedingt wird.

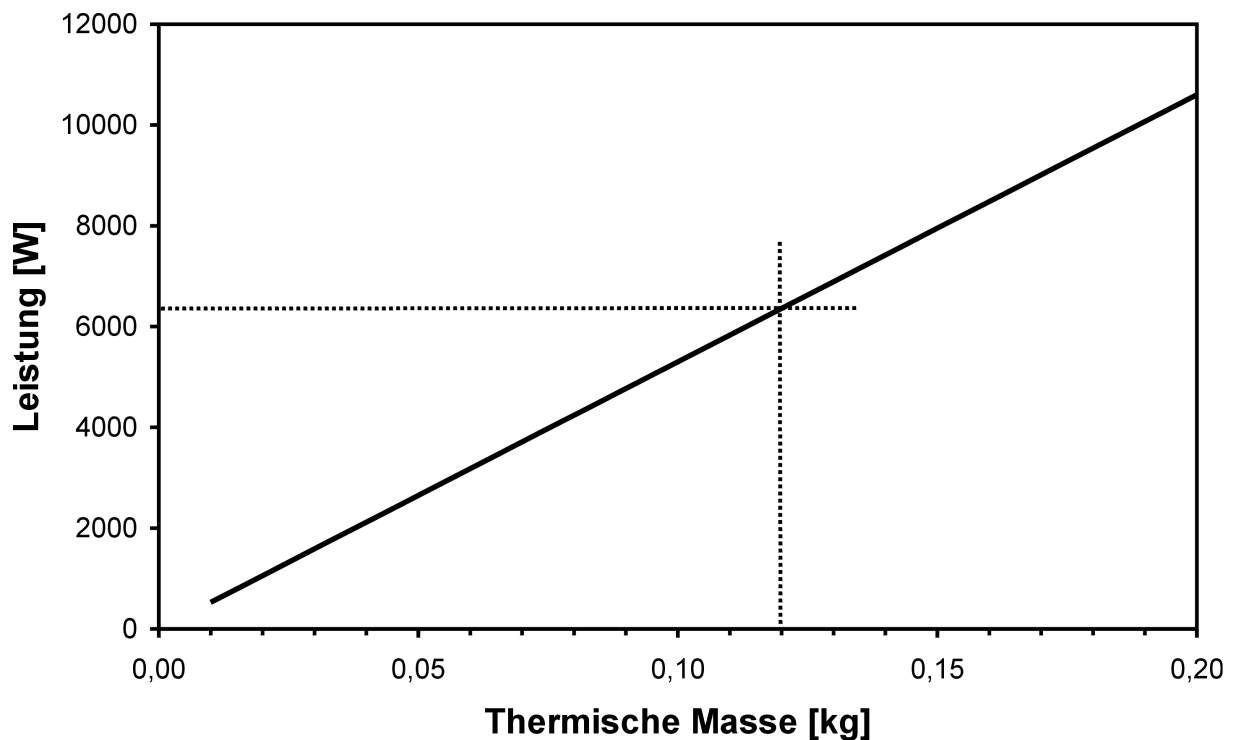


Abb. 4-2 Abhängigkeit der benötigten Leistung zum Aufheizen von der thermischen Masse unter der Annahme einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 100$ K und einer Zeitkonstante von $\Delta t = 1$ s.

4.2.4 Auslegung der Gaspassage des Reaktors

Im Folgenden sollen alle Volumenströme auf die Dichte des Mediums bei 0°C und einer Atmosphäre Druck bezogen sein (*STP*: Standard Temperature and Pressure).

Insgesamt soll durch die Gaspassage des Mikrostrukturapparates ein Testgasvolumenstrom von etwa $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) bis $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) fließen. Dieser Volumenstrom soll bei möglichst geringem Druckverlust eine Verweilzeit aufweisen, die größer als etwa 1 % der minimalen Periodendauer ist (vgl. Abschnitt 4.2.1). Dazu ist, selbst bei geringen Volumenströmen, ein langer Kanal notwendig. Auf der gegebenen kleinen Fläche von 44,0 mm x 33,0 mm kann ein langer Kanal nur in Mäanderform angelegt werden. Die Herstellung von mäanderförmigen Kanalstrukturen ist jedoch mit Hilfe der naßchemischen Ätztechnik wesentlich einfacher und kostengünstiger zu bewerkstelligen als mit mechanischen Methoden.

Es wurden daher Kanalabmessungen für die gasführenden Kanäle gewählt, die mittels naßchemischer Ätztechnik in Edelstahl gut zu realisieren sind. Die Kanäle sind um etwa 300 µm breit, ca. 150 µm tief und von halbelliptischem Querschnitt. Die Mikrostrukturfolien für die Gaspassage sind 200 µm dick, um eine genügend stabile Restschichtdicke zu gewährleisten.

Die Verweilzeit t_v ergibt sich aus dem Quotienten des Kanalvolumens V_K und des Gasvolumenstroms pro Sekunde \dot{V}_G :

$$t_v = \frac{V_K}{\dot{V}_G} \quad (4.5)$$

Mit den oben genannten Minimalwerten für t_v und dem Maximalwert für den Gasvolumenstrom ergibt sich ein Kanalvolumen von $16,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$. Dieses Kanalvolumen entspricht dem Produkt aus Anzahl der Kanäle, Länge der Kanäle und Kanalstirnfläche. Bei einer halbelliptischen Kanalstirnfläche von $A_K = 23,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ berechnet sich die Kanallänge, bei Annahme von nur einem Kanal, zu $l_K = 0,71 \text{ m}$.

Bei einem Volumenstrom von $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) ergibt sich nach Franz et al. (1997), Wärmetlas (1994) sowie Brandner (1999) eine Reynolds-Zahl von $Re = 1359$ und somit nach Shaw et al. (1978) sowie Wärmetlas (1994) eine laminare Strömung. Der Druckverlust mitsamt den durch die zahlreichen Umlenkungen in der Mäanderstruktur entstehenden Umlenkdruckverlusten kann daher nach Wärmetlas (1994) zu ca. 2,5 MPa berechnet werden (vgl. Franz et al. (1997), Brandner (1999)).

Dieser Druckverlust ist inakzeptabel. Da ein möglichst geringer Druckverlust angestrebt wird, wird die Anzahl der Kanäle pro Folie auf drei erhöht, diese drei Kanäle sind ohne Schwierigkeiten mit einem Steg von ca. 100 µm Breite auf der gewählten Grundfläche anzuordnen. Der berechnete Druckverlust reduziert sich damit auf ca. 0,8 MPa bei $Re = 453$. Um den Druckverlust weiter zu senken, muß die Anzahl der mikrostrukturierten Folien der Reaktionspassage erhöht werden. Es sind mindestens 4 mikrostrukturierte Folien notwendig, um einen akzeptablen Druckverlust von ca. 0,19 MPa bei $Re = 113$ zu erhalten. Es wird also eine Parallelisierung mittels Scaling-up vorgenommen (vgl. Abschnitt 2.2).

Somit ergeben sich mikrostrukturierte Folien mit den in Tabelle 4-2 angegebenen Charakteristika. Zwei entsprechende Entwürfe für Mikrostrukturfolien sind in Abbildung 4-3 und 4-4 wiedergegeben. Mit beiden Folienentwürfen wurden Mikrostrukturapparate zum *Fast Temperature Cycling FTC* hergestellt. Mikrostrukturapparate mit integrierten Folien des Typs 1 wurden auf ihr thermisches Verhalten getestet. Der experimentelle Aufbau sowie die Durchführung der Versuche und eine Beschreibung der Ergebnisse findet sich in den Abschnitten 5 und 6. Auch wurden Mikrostrukturapparate dieses Typs mit einer Katalysatorträgerschicht sowie einem Katalysator versehen und anschließend die in Abschnitt 4.2.1 genannte Testreaktion durchgeführt. Die Beschreibung der Katalysatorträgerschicht sowie des Katalysators und Ergebnisse der Reaktionsversuche sind in den Abschnitten 7 und 8 zu finden. Eine Diskussion der Ergebnisse findet sich in Abschnitt 9.

Mikrostrukturapparate mit Folien vom Typ 2 wurden zwar hergestellt, aber bisher noch nicht getestet. Aufgrund der einfacheren Geometrien wurde das thermische Verhalten einer vereinfachten Version der *FTC-Reaktoren Typ 2* während des *thermisch instationären Betriebs* mit Hilfe eines CFD-Rechenprogramms (Computational Fluid Dynamics) simuliert. Die Simulationsergebnisse wurden mit den experimentellen Ergebnissen von *FTC-Reaktoren Typ 1* verglichen. In Abschnitt 6 sind die Ergebnisse des Vergleichs beschrieben.

	Folie Typ 1	Folie Typ 2
Außenabmessungen (Länge x Breite x Dicke), [mm]	44,0 x 33,0 x 0,2	44,0 x 33,0 x 0,2
Anzahl Kanäle	3	3
Kanallänge [mm]	812	764
Kanalbreite [mm]	0,38	0,32
Kanaltiefe [mm]	0,15	0,13
Stegbreite [mm]	0,15	0,10
Kanalumfang (halb elliptischer Teil), [mm]	0,53	0,45
Kanalquerschnitt [mm ²]	0,04	0,03
Austauschfläche pro Kanal [mm ²]	387	306
Berechnete Reynolds-Zahl (4 Folien, 3 Kanäle pro Folie, Gasvolumenstrom bei 100,0 ml · min ⁻¹ (STP))	276	337
Berechneter Druckverlust [MPa], (4 Folien, 3 Kanäle pro Folie, Gasvolumenstrom bei 100,0 ml · min ⁻¹ (STP))	0,16	0,20

Tab. 4-2: Charakteristische Daten der mikrostrukturierten Folien für die Reaktionspassagen von *FTC-Reaktoren Typ 1* und *Typ 2*.

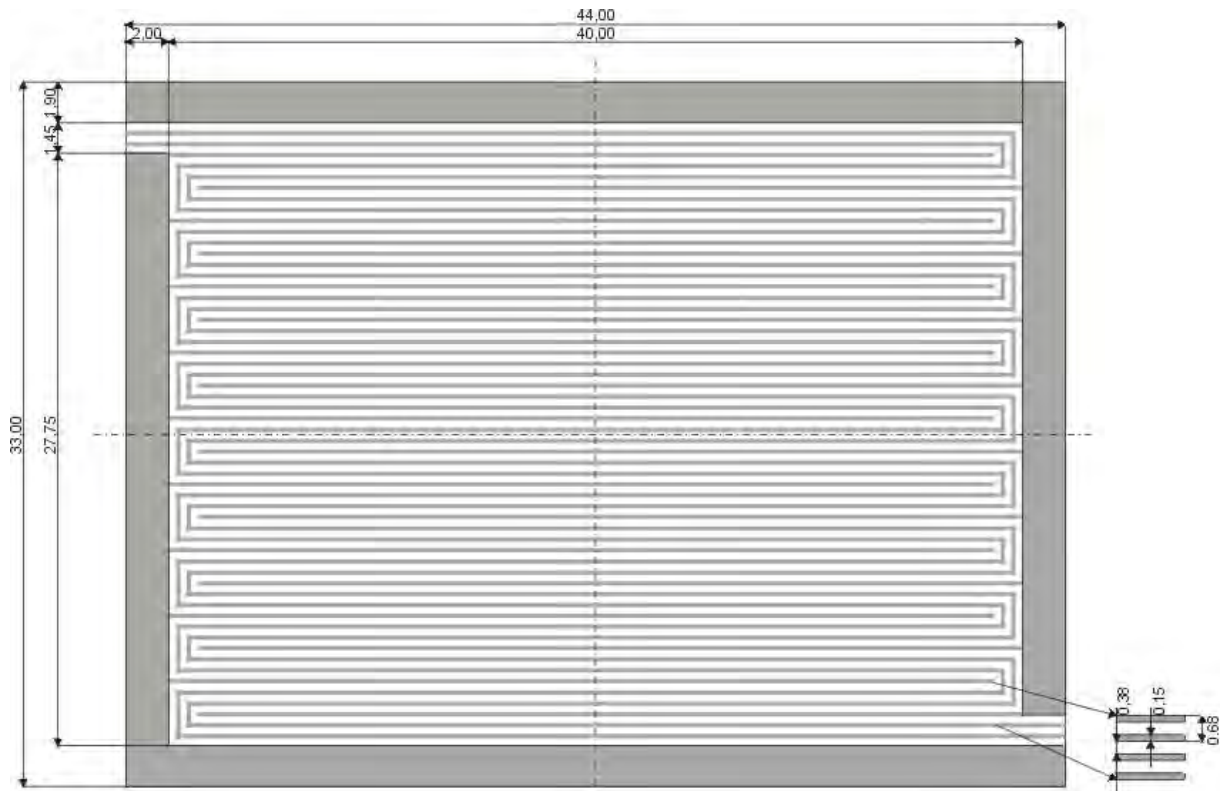


Abb. 4-3 Schematische Darstellung einer Folie der Reaktionspassage für einen *FTC-Reaktor Typ 1*.

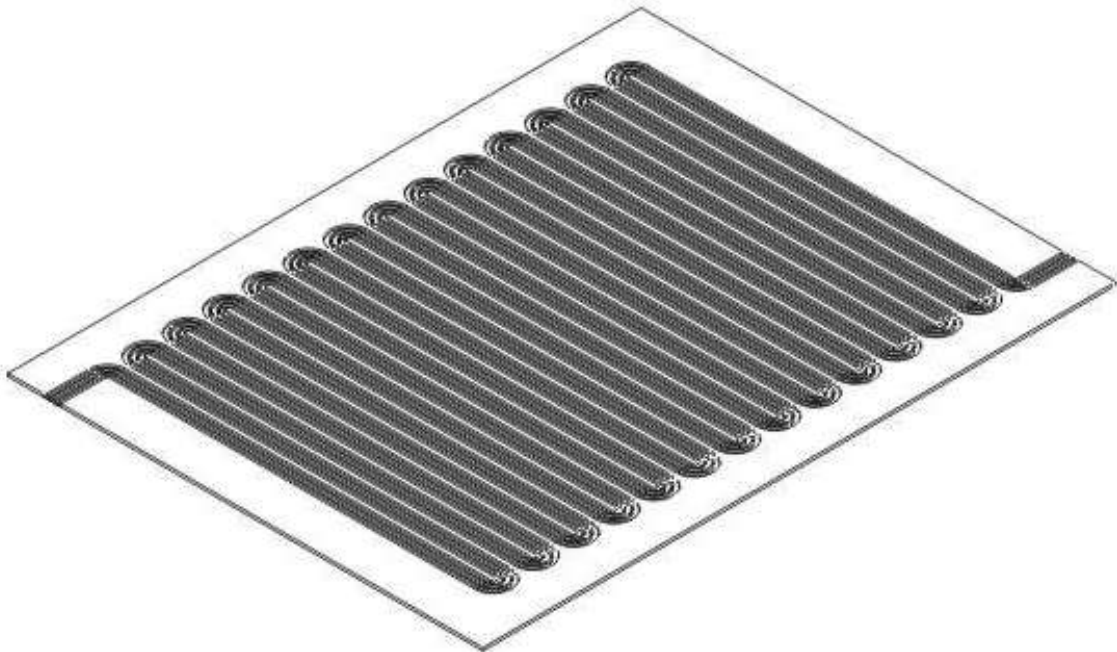


Abb. 4-4 Mikrostrukturfolie für die Reaktionspassage eines *FTC-Reaktors Typ 2*.

4.2.5 Auslegung der fluidischen Kühlung des Reaktors

Mit einer konservativen Schätzung soll unter Berücksichtigung von Abbildung 4-2 davon ausgegangen werden, daß ein Mikrostrukturreaktor aus Edelstahl mit einer thermischen Gesamtmasse von etwa 0,12 kg innerhalb von einer Sekunde um 100 K abgekühlt werden soll. In die thermische Gesamtmasse geht dabei auch die thermische Masse der Anschlußadapter sowie die Masse der integrierten Heizelemente ein.

Mit den vorliegenden Daten ergibt sich die abzuführende Wärmemenge \dot{Q} zu

$$\dot{Q} = m_{\text{Ges,therm}} \cdot c_{p,\text{Stahl}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} = 0,12 \text{ kg} \cdot 0,53 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \frac{100 \text{ K}}{1 \text{ s}} = 6,36 \text{ kW} \quad (4.6)$$

In (4.6) ist $m_{\text{Ges,therm}}$ [kg] die thermische Gesamtmasse, $c_{p,\text{Stahl}}$ [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] die spezifische Wärmekapazität von Edelstahl, ΔT [K] die Temperaturdifferenz und Δt [s] die Zeitkonstante. Da der Betrieb des Reaktors mit einer Kombination aus konstanter elektrischer Beheizung und periodischer fluidischer Kühlung erfolgen soll, muß jedoch angenommen werden, daß gleichzeitig mit der Kühlung eine entsprechende Heizleistung erbracht wird. Dies hat zur Folge, daß eine gewisse thermische Energie mit Hilfe des Wärmeübertragerfluids Wasser abgeführt wird, gleichzeitig jedoch eine in etwa gleich große thermische Energie mittels der elektrischen Heizelemente wiederum in den Mikrostrukturapparat eingebracht wird. Eine Temperaturabsenkung ist nur durchführbar, wenn die thermische Energie des *FTC-Reaktors Typ 1* mittels des Wärmeübertragerfluids entfernt und gleichzeitig auch noch die zusätzlich eingebrachte und in Wärme umgewandelte elektrische Energie abgeführt wird. Somit muß das Kühlmedium im Maximalfall die doppelte Wärmemenge abführen. Es ergibt sich daher eine zu übertragende Wärme von $\dot{Q} \approx 12 \text{ kW}$.

Diese Wärme soll mit Hilfe von deionisiertem Wasser abgeführt werden. Der Volumenstrom, der dazu notwendig ist, liegt im Bereich von minimal $280,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} = 0,017 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, wenn Kühlung durch vollständige Verdampfung angenommen wird, und $2,0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1} = 0,121 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, wenn keinerlei Verdampfung zur Kühlung genutzt wird (vgl. Brandner (1999)). Da die Kühlpassage gegen Atmosphärendruck arbeiten soll kann angenommen werden, daß zumindest eine teilweise Verdampfung des Kühlmediums zur Kühlung beiträgt.

Bei einem angenommenen Verdampfungsbruchteil von 50% kann mit einem Kühlmittelstrom von $490,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} = 0,029 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ die gewünschte Kühlwirkung theoretisch erzielt werden, sofern ein idealer Wärmeübergang angenommen wird. Dies entspricht einem Massenstrom von $29,4 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

Beim Design der mikrostrukturierten Folien für die Kühlpassage muß gleichzeitig sowohl ein möglichst geringes Eigengewicht als auch ein möglichst niedriger Druckverlust und eine möglichst große Wärmeaustauschfläche erzielt werden.

Zusätzlich müssen die in Abschnitt 3 gemachten Einschränkungen bezüglich der Aufbau- und Verbindungstechnik für Mikrostrukturapparate beachtet werden. Erste Überschlagsrechnungen führen zu der in Abbildung 4-5 dargestellten Struktur. Die Eigenschaften und charakteristischen Größen der hier dargestellten mikrostrukturierten Folie sind in Tabelle 4-3 zusammengefaßt.

	Folie Typ 1
Außenabmessungen (Länge x Breite x Dicke) [mm]	44,0 x 33,0 x 0,2
Anzahl Kanäle (Außenbereich / Innenbereich)	11 / 81
Mittlere Kanallänge [mm]	67,7
Kanalbreite (Außenbereich / Innenbereich) [mm]	0,50 / 0,35
Kanaltiefe (Außenbereich / Innenbereich) [mm]	0,15 / 0,15
Stegbreite [mm]	0,15
Kanalumfang (Außenbereich / Innenbereich) (halbelliptischer Teil), [mm]	0,60 / 0,45
Kanalquerschnitt (Außenbereich / Innenbereich) [mm ²]	0,04 / 0,03
Mittlere Austauschfläche pro Kanal [mm ²]	37,0
Berechnete Reynolds-Zahl (1 Folie, 11 / 81 Kanäle pro Folie, Wassermassenstrom bei 40,0 kg · h ⁻¹)	2440
Berechneter Druckverlust [MPa] (1 Folie, 11 / 81 Kanäle pro Folie, Wassermassenstrom bei 40,0 kg · h ⁻¹)	0,31
Berechnete Reynolds-Zahl (6 Folien, 11 / 81 Kanäle pro Folie, Wassermassenstrom bei 40,0 kg · h ⁻¹)	406
Berechneter Druckverlust [MPa] (6 Folien, 11 / 81 Kanäle pro Folie, Wassermassenstrom bei 40,0 kg · h ⁻¹)	0,16

Tab. 4-3: Charakteristische Werte für mikrostrukturierte Folien der Kühlpassage von *FTC-Reaktoren Typ 1* nach *Wärmeatlas (1994)* und *Brandner (1999)*.

Eine Verbesserung der vorausgerechneten Daten, vor allem hinsichtlich des Druckverlustes, ist vermutlich mit einem anderen Design zu erreichen, bei dem die Anströmbereiche der Kühlkanäle deutlich verbreitert wurden. Darüber hinaus wurde eine lineare Anordnung der Kanäle hergestellt, so daß der Umlenkwinkel (vgl. Abbildung 4-5) von der vertikalen Einströmung des Wärmeübertragerfluids in die schräggestellte Kühlpassage entfällt. Dieser Umlenkwinkel verursacht nach Wärmeatlas (1994) einen großen Druckverlust.

Folien mit dem in Abbildung 4-6 gezeigten Design wurden für *FTC-Reaktoren Typ 2* verwendet.

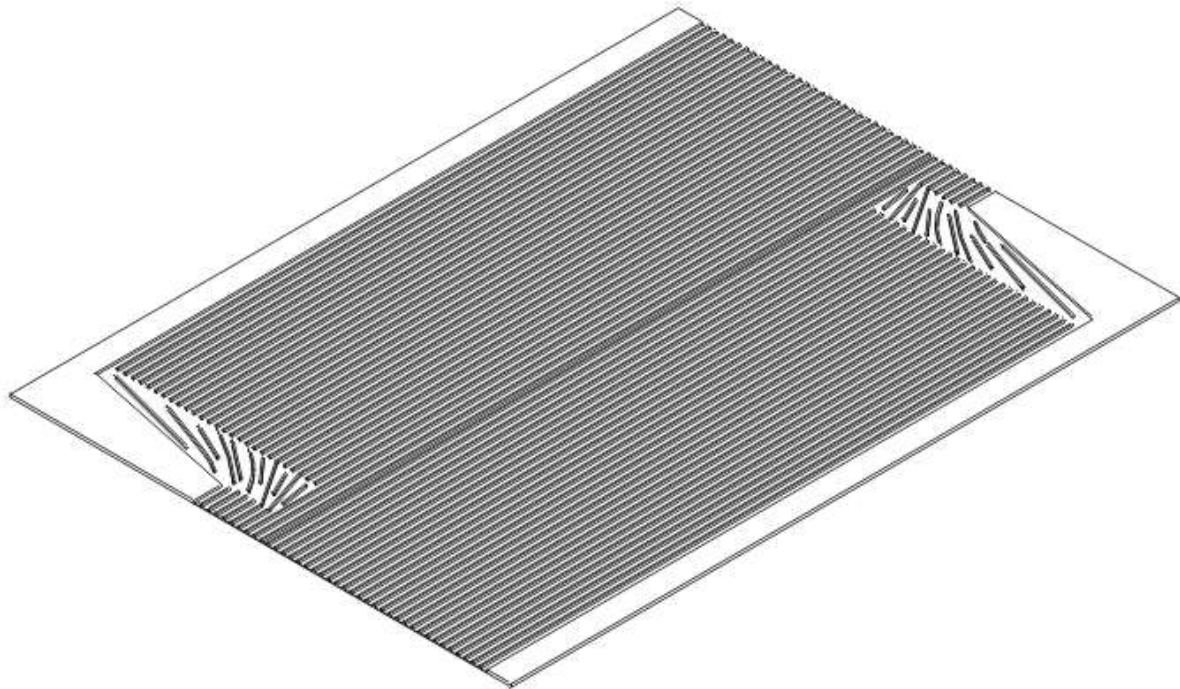


Abb. 4-6 Prinzipielles Design der Kühlfolien für einen *FTC-Reaktor Typ 2*.

4.3 Aufbau und Herstellung von Mikrostrukturreaktoren zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen

Mit den in Abschnitt 4.1. und 4.2. gemachten Vorüberlegungen gelangt man zu folgendem, ersten Aufbau für einen möglicherweise geeigneten Mikrostrukturapparat (*FTC-Reaktor Typ 1*):

Um einen zentralen Block aus Edelstahl mit den Abmessungen $44,0 \times 33,0 \times 7,2 \text{ mm}^3$ werden insgesamt sechs mikrostrukturierte Folien nach Abbildung 4-5 und vier mikrostrukturierte Folien nach Abbildung 4-3 in alternierender Reihenfolge angeordnet. Als Deckplatten werden Edelstahlplättchen mit den Abmessungen $44,0 \times 33,0 \times 1,0 \text{ mm}^3$ verwendet. In dem zentralen Block befinden sich beiderseits je zwei Nuten mit den Abmessungen $33,0 \times 0,55 \times 0,55 \text{ mm}^3$, in die nach der Fertigstellung des Mikrostrukturapparates Mantelthermoelemente eingebracht werden können, um die Temperatur des Mikrostrukturapparates zu messen.

Der durch die Kombination der genannten Elemente entstandene Edelstahlstapel wird in einen Vakuumofen eingebracht und mit Hilfe eines genau spezifizierten Temperatur- und Druckprogramms diffusionsverschweißt (vgl. Abschnitt 3). Eine ebenfalls verwendete Variante ist das Verschweißen der Ränder der Einzelelemente miteinander durch Elektronenstrahlschweißen.

Nach dem Schweißvorgang werden in den zentralen Edelstahlblock sechs Bohrungen mit dem Durchmesser $\frac{1}{4}'' = 6,35 \text{ mm}$ eingebracht, sie dienen zur Aufnahme von Hochleistungs-Heizelementen mit einer elektrischen Leistung von je $1,05 \text{ kW}$. Anschließend werden an beiden Schmalseiten mit Hilfe des Elektronenstrahlschweißens vier Adapterstücke befestigt, an die ihrerseits Standard-Klemmringverschraubungen (Swagelok 6 mm) angeschweißt sind. Der entstandene Mikrostrukturapparat zum *Fast Temperature Cycling* weist bei Außenabmessungen von $44,0 \times 33,0 \times 11,2 \text{ mm}^3$ eine thermische Masse von $118,6 \text{ g}$ auf und liegt damit im vordefinierten Massenbereich.

Es ergibt sich ein Gesamtaufbau, wie er in Abbildung 4-7 schematisch als Explosions-skizze dargestellt ist. Abbildung 4-8 zeigt ein Photo des fertigen *FTC-Reaktors Typ 1*.

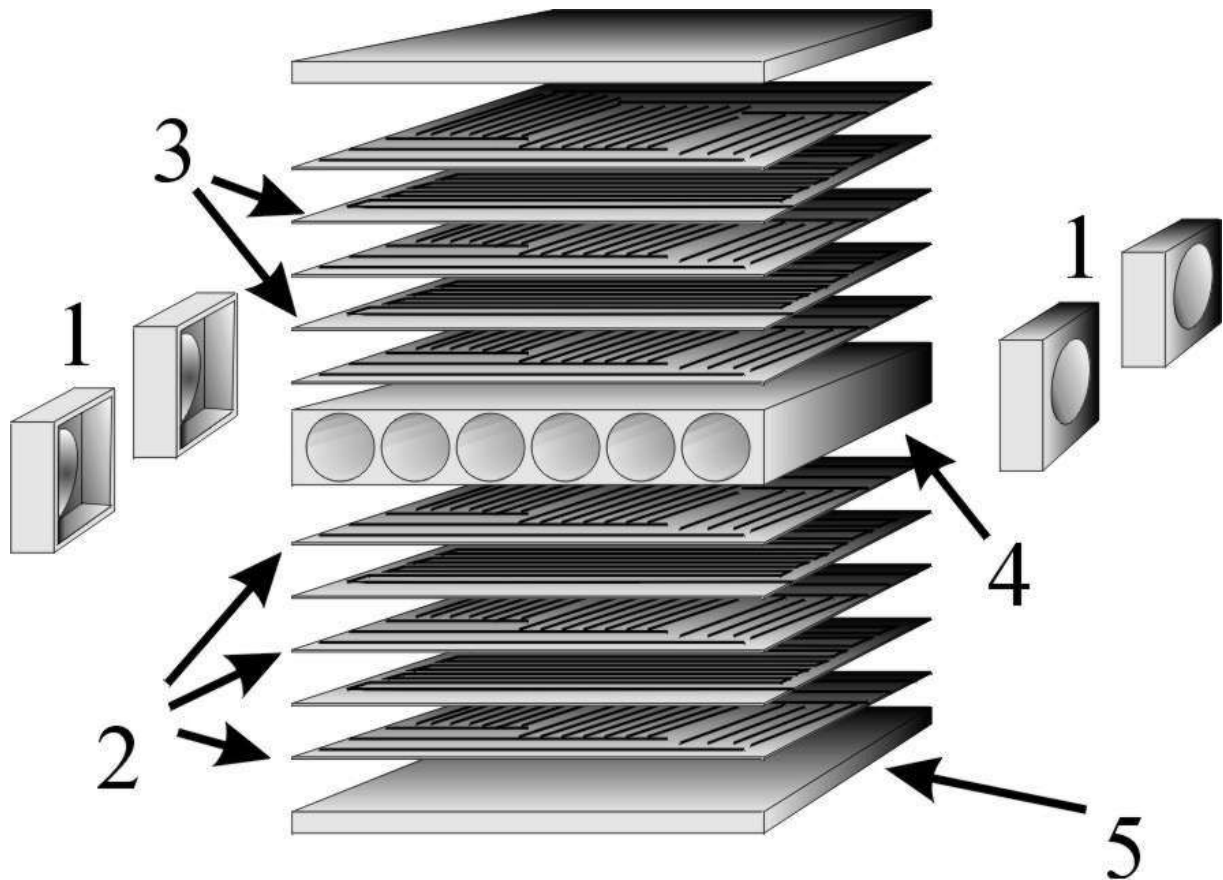


Abb. 4-7 Schematische Darstellung des Aufbaus eines Mikrostrukturreaktors Typ 1 zum *Schnellen Thermischen Takten* chemischer Reaktionen (*FTC-Reaktor Typ 1*). Aus der Abbildung: 1: Adapterblöcke, 2: Mikrostrukturfolien der Kühlpassage, 3: Mikrostrukturfolien der Reaktionspassage, 4: Zentraler Heizpatronenaufnahmeblock, 5: Deckplatten.

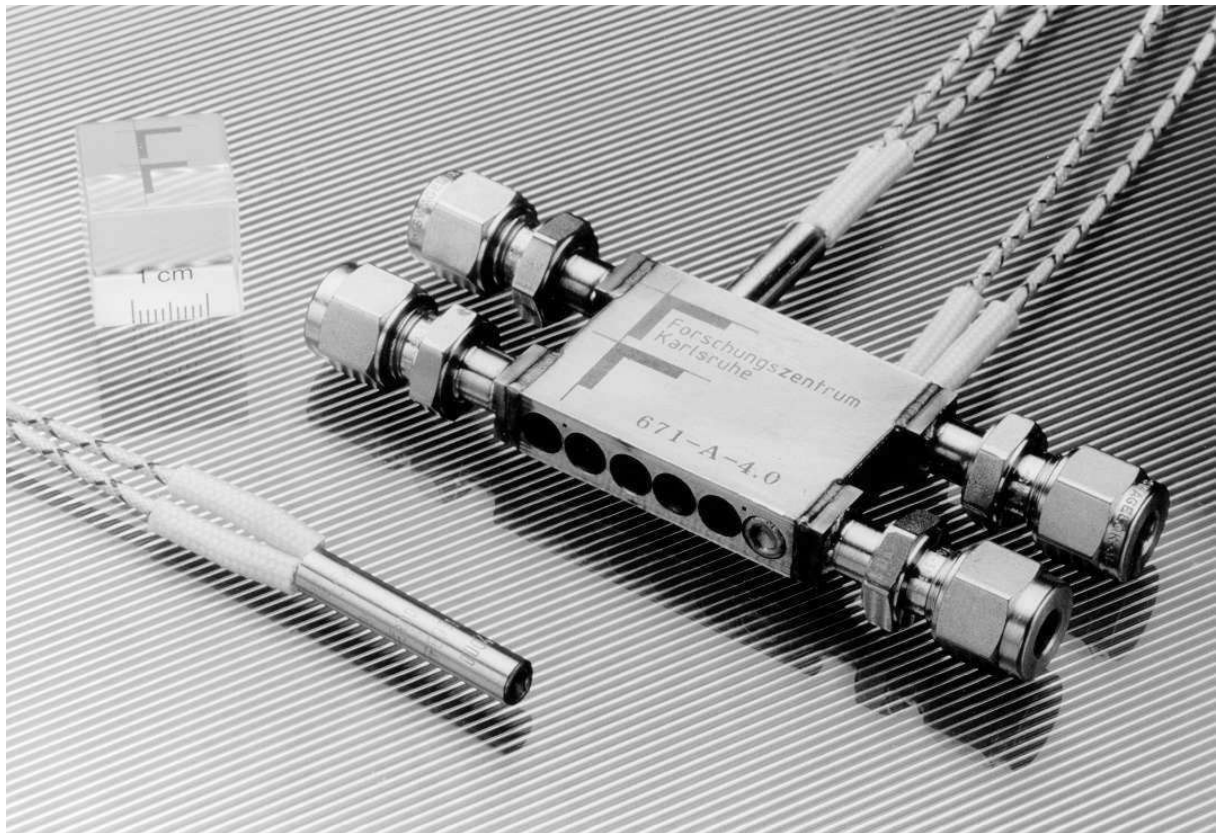


Abb. 4-8 Photo eines *FTC-Reaktors Typ 1* mit Heizpatronen.

Die *FTC-Reaktoren Typ 2* wurden hinsichtlich ihres Aufbaus gegenüber den *FTC-Reaktoren Typ 1* verändert. So wurde der einzelne, zentrale Heizblock in drei kleinere Einheiten aufgeteilt, zwischen denen jeweils in alternierender Anordnung mikrostrukturierte Folien nach Abbildung 4-4 und Abbildung 4-6 eingefügt wurden. Zudem enthält nun jede Heizpatronenaufnahmeplatte drei kleine Nuten zur Aufnahme von Mantelthermoelementen. Zwei dünne Deckplatten wurden als Boden und Deckel des Mikrostrukturapparates verwendet. Nach wie vor wurden jedoch alle Einzelteile des Mikrostrukturapparates aus Edelstahl hergestellt. In Abbildung 4-9. ist eine Explosionsskizze eines *FTC Reaktors Typ 2* dargestellt. Abbildung 4-10. zeigt ein Photo eines solchen Mikrostrukturapparates.

FTC-Reaktoren Typ 2 sind aufgrund des geänderten Designs zwar vermutlich strömungsmechanisch günstiger, weisen jedoch nahezu die doppelte thermische Masse auf, so daß zu erwarten ist, daß sich das thermische Verhalten der Typen 1 und 2 deutlich voneinander unterscheiden wird. Die Verwendung der mikrostrukturierten Folien des Typs 2 in einem Aufbau des Typs 1 könnte letztlich die Vorteile beider Varianten kombinieren. Hier bleibt noch Spielraum für zahlreiche Variations- und Optimierungsarbeiten.

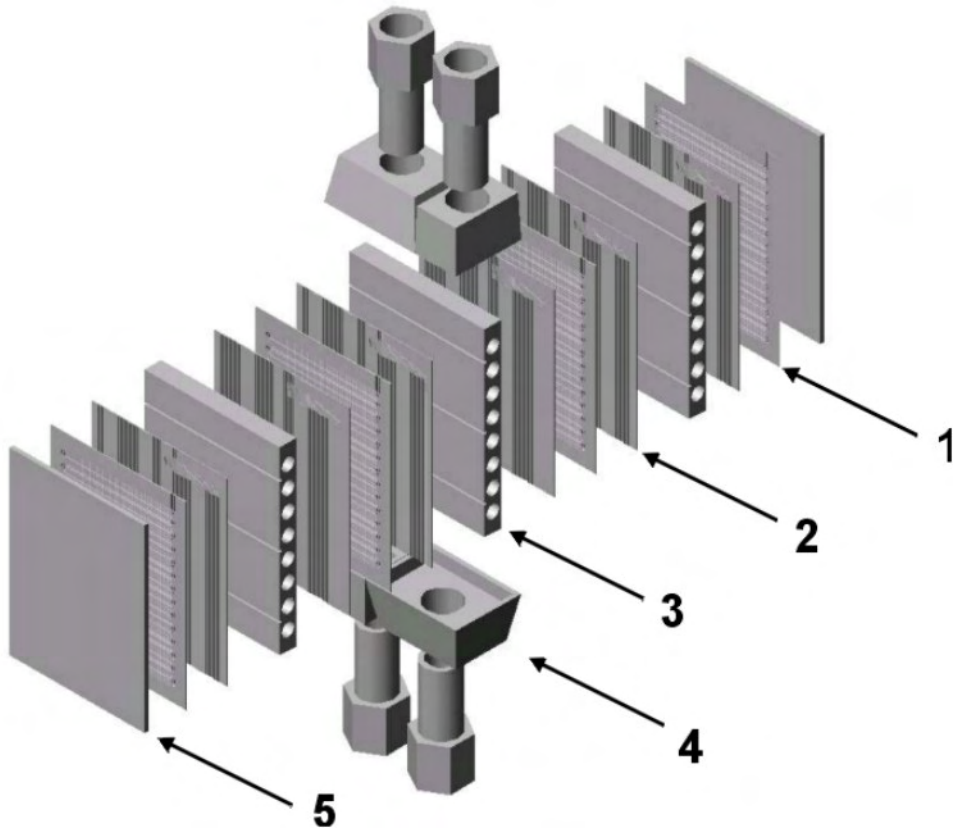


Abb. 4-9 Explosionskizze eines *FTC-Reaktors Typ 2*. 1: Mikrostrukturierte Folie für die Reaktionspassage, 2: Mikrostrukturierte Folie für die Kühlpassage, 3: Heizpatronenaufnahmeblock, 4: Adapter, 5: Deckplatte.

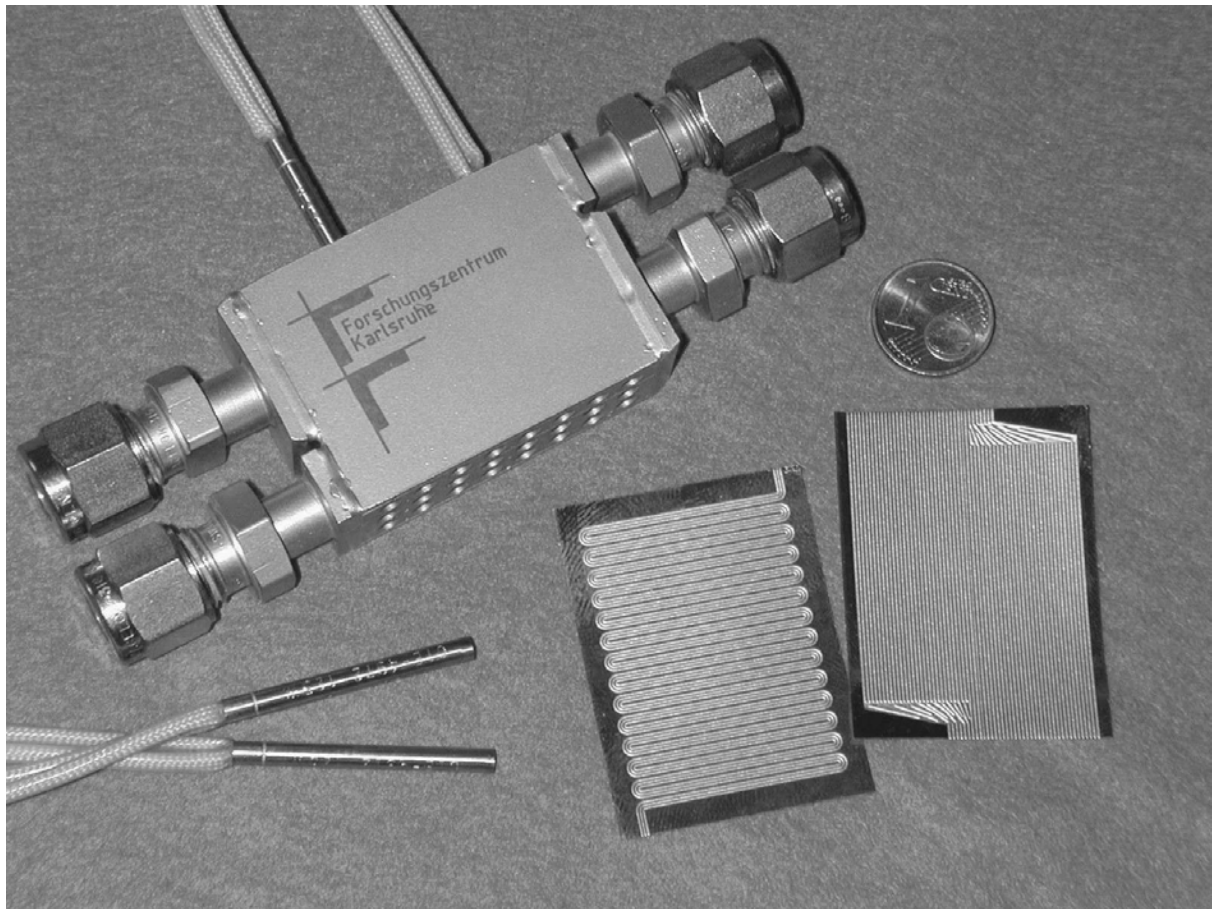


Abb. 4-10 *FTC-Reaktor Typ 2* mit Heizpatronen und mikrostrukturierten Edelstahlfolien für die Reaktions- und Kühlpassage.

5 Aufbau der Versuchsanlage

Um die in Abschnitt 4 beschriebenen Mikrostrukturapparate zu betreiben wurde eine Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten aufgebaut. Aus Sicherheitsgründen wurde diese Anlage in eine Flowbox (stetiger Volumenstrom von $150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ Luft) mit Spritzschutzwänden aus Edelstahl integriert.

Ein Flußbild des Gesamtaufbaus der Versuchsanlage ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Die Abbildungen 5-2 und 5-3 zeigen Photos der Anlage. Die in der Abbildung 5-1 dargestellten Bezeichnungen werden in den Beschreibungen in Abschnitt 5.1 verwendet. Alle im folgenden benannten Sensoren und Aktuatoren werden in Abschnitt 5.4 ausführlich beschrieben.

5.1 Aufbau der Kühlmedierversorgung

Aus einer Vorlage von 50 kg wird mittels einer Dreifach-Membranpumpe deionisiertes Wasser durch Schottverschraubungen und einen Metallsinterfilter in den Kühlkreislauf gepumpt. Der Kühlkreislauf ist aus Edelstahlrohren mit einem Durchmesser von 8 mm aufgebaut. Die Hubfrequenz der Pumpe wird mittels eines Frequenzstellers Siemens Micromaster S420 gesteuert, der über eine RS232-Schnittstelle mit dem Meß- und Regelprogramm für die Versuchsanlage verbunden ist.

Die Pumpe ist mit einem gasgefüllten Membran-Pulsationsdämpfer versehen, so daß keine messbaren Pulsationen in der Versuchsanlage auftreten. Ein Metallsinterfilter mit einer Maschenweite von $20 \text{ }\mu\text{m}$ filtert eventuell vorhandene Partikel aus dem deionisierten Wasser aus.

Um versehentliche Beschädigungen in der Kühlmittleitung durch zu hohen Förderdruck zu vermeiden, sind in die Zuleitung des Kühlmittelkreises zwei Überströmventile integriert. Das erste Ventil öffnet bei einem Maximaldruck von 1,4 MPa, das zweite bei 1,8 MPa. Ein ölgedämpfter Druckanzeiger P3 dient zur schnellen visuellen Kontrolle des Drucks im Kühlmittelzulauf.

Beide Überströmventile verbinden den Vorlauf des Kühlmittels mit dem Rücklauf und leiten so im Notfall das Kühlmittel direkt in den Auffangbehälter einer mobilen Rückkühleinheit Lauda WK1400. Ein Druckaufnehmer P2 dient über ein elektronisches Anzeigegerät als Sicherheitseinrichtung, die Funktion dieser Einrichtung wird in Abschnitt 5.7 ausführlich beschrieben.

Über eine Kombination von gegeneinander verschalteten, pressluftgetriebenen, elektronisch gesteuerten Magnetventilen MV2 und MV3 wird, je nach Steuerzustand des Regelprogramms, das Kühlmedium entweder in Richtung der Kühlpassage des Mikrostrukturapparates oder mittels einer Bypassleitung am Mikrostrukturapparat vorbei geleitet. MV2 ist dabei ein Ventil des Typs „normally closed“, während MV3 vom Typ „normally open“ ist, so daß im Notfall das Kühlmedium immer am Mikrostrukturapparat vorbei geleitet wird und keine Schäden durch den hohen Förderdruck entstehen können.

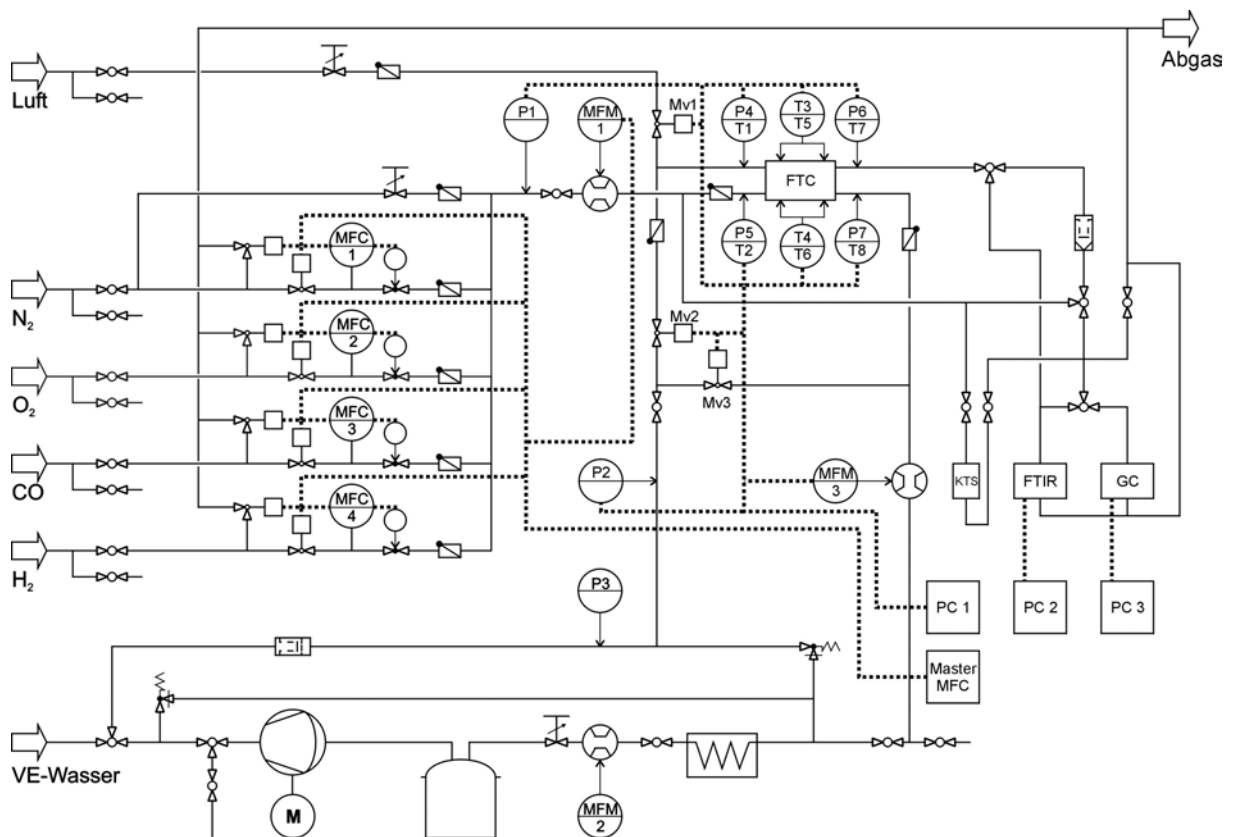


Abb. 5-1 Prinzipfließbild der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen.

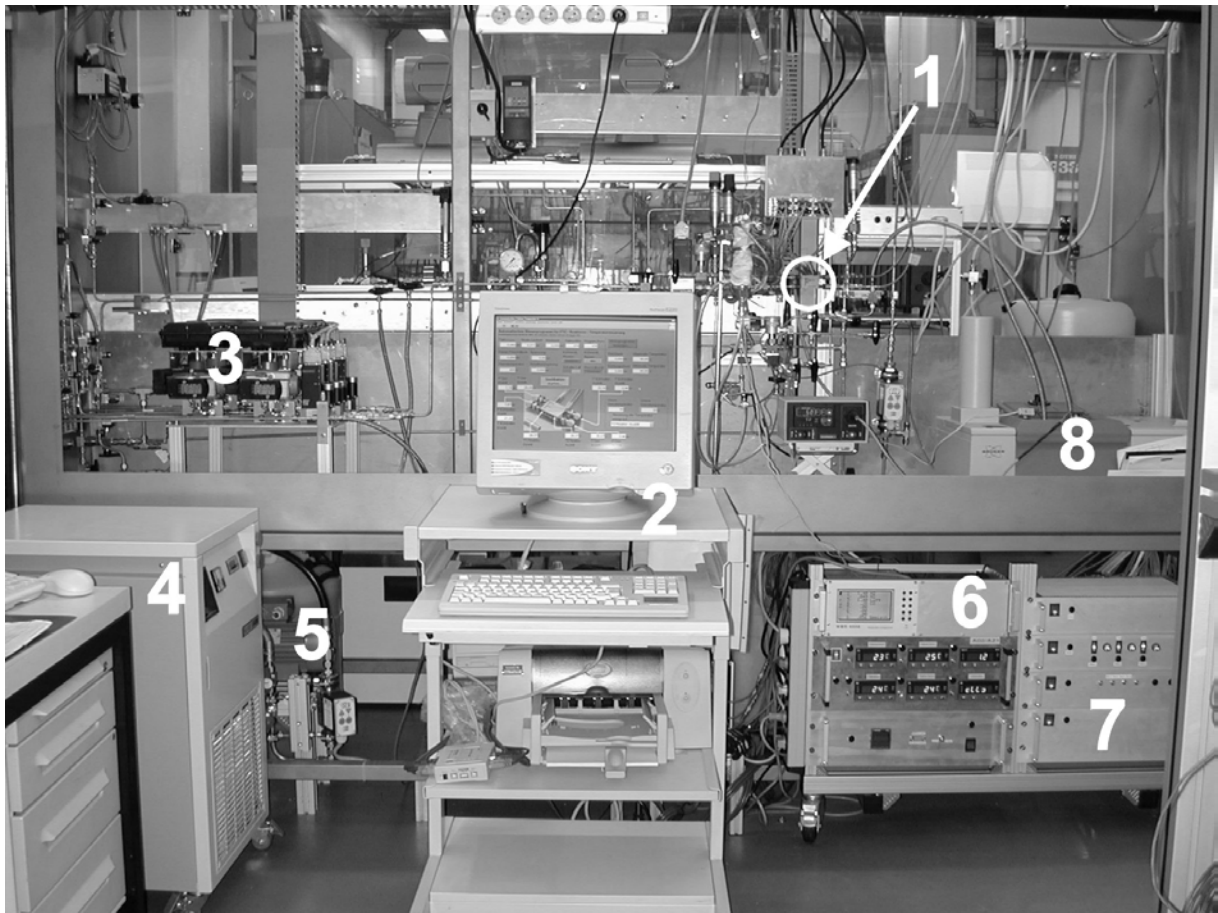


Abb. 5-2 Übersichtphoto über die Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen. 1: Mikrostrukturreaktor, 2: Steuer-PC, 3: Sicherheitsventile und MassFlowController, 4: Mobile Rückkühleinheit, 5: Pumpe für den Kühlmediumkreis, 6: Master-MFC, 7: Meß- und Regelelektronik, 8: FTIR-Spektrometer.

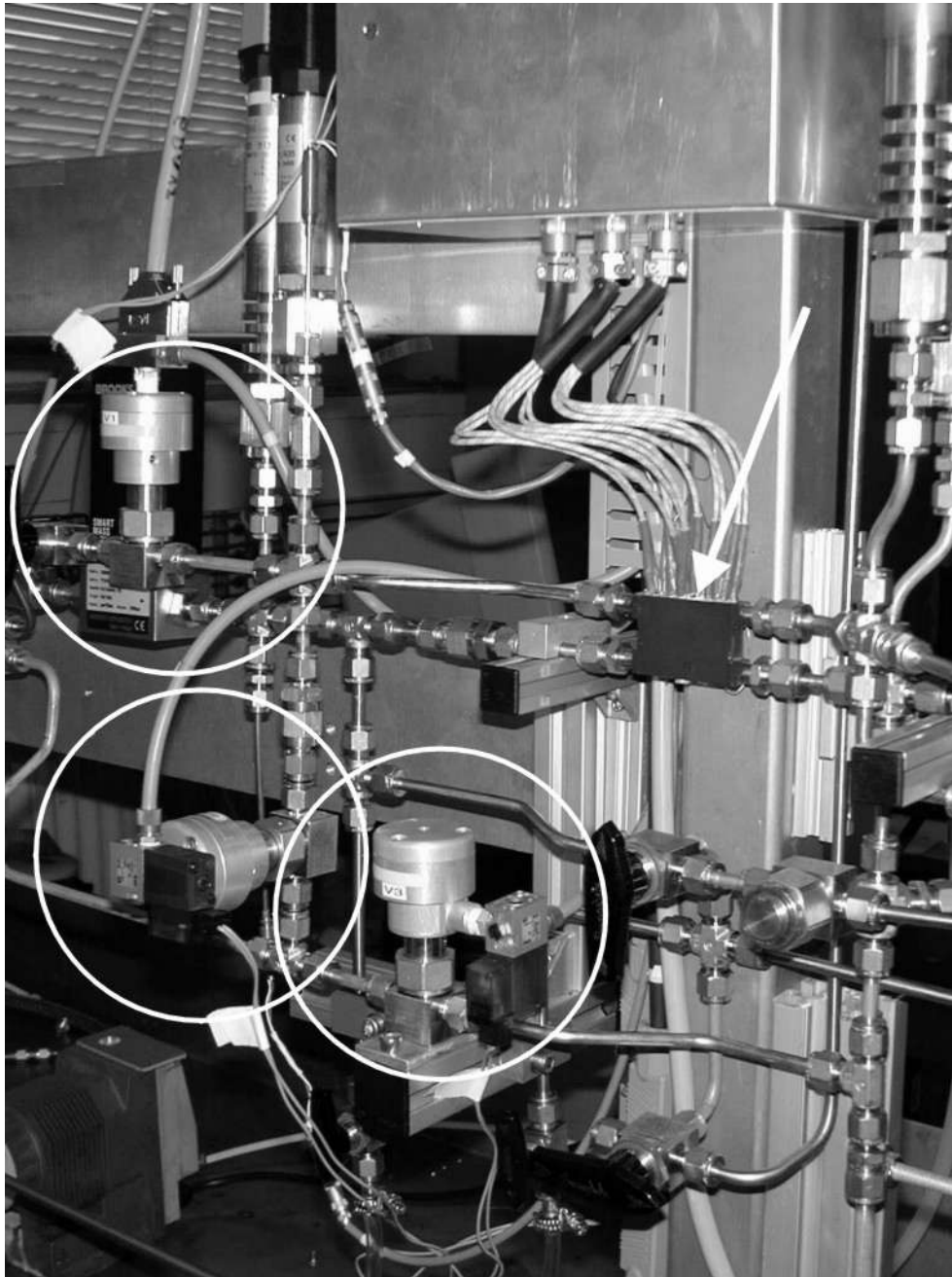


Abb. 5-3 Details der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen. Die Kreise umschließen die drei pressluftgetriebenen Magnetventile MV1, MV2 und MV3. Der weiße Pfeil deutet auf den integrierten *FTC-Reaktor Typ 1*.

In der Zuleitung zur Kühlpassage ist nach dem Ventil MV2 ein Rückschlagventil eingesetzt, welches eine eindeutige Durchflußrichtung zum Mikrostrukturapparat festlegt.

Zusätzlich wird eine Pressluftleitung mittels Schottverschraubungen in die Anlage integriert. Die Pressluft wird mittels Stahlgewebeschläuchen und festen Edelstahlrohren (Durchmesser: 6 mm) über ein Rückschlagventil sowohl zu einer Verteilerstation zur Versorgung der pressluftgetriebenen Magnetventile als auch in Richtung des Mikrostruktureaktors geleitet. Über ein pressluftgetriebenes, elektronisch gesteuertes Magnetventil MV1 vom Typ „normally open“ kann die Pressluft mit einem Druck von bis zu 1,0 MPa in die Kühlmediumzuleitung eingekoppelt werden.

Etwa 50 mm vor dem Kühlmedium eintritt in die Kühlpassage des Mikrostrukturapparates werden Druck und Temperatur des Kühlmediums mit einem Druckaufnehmer P4 und einem Thermoelement T1 gemessen. Weitere Thermoelemente T3 bis T6 messen die Temperatur im Inneren des Mikrostrukturapparates. Wiederum ca. 50 mm hinter dem Austritt des Kühlmediums aus dem Mikrostrukturapparat werden Druck und Temperatur mittels eines Druckaufnehmers P7 und eines Thermoelements T8 gemessen, wobei die Meßspitze des Thermoelements sich nur etwa 1 mm hinter dem Kühlmediumauslaß des Mikrostrukturapparates innerhalb des Adapters des Mikrostrukturapparates befindet.

Ein weiteres Rückschlagventil sorgt für eine eindeutige Flußrichtung des Kühlmediums. Nach diesem Rückschlagventil werden Kühlpassage und Bypassleitung vereinigt. Ein Durchflußmesser MFM3 mißt den Kühlmediestrom. Der Durchflußmesser ist mit einer elektronischen Anzeige verbunden, die ebenfalls zu den Sicherheitseinrichtungen der Versuchsanlage gehört. Die Funktion dieser Einrichtungen wird in Abschnitt 5.7 ausführlich erläutert.

Der Kühlmediumrücklauf wird in eine mobile Rückkühleinheit Lauda WK1400 geleitet, mit dem Inhalt eines dort vorhandenen Kühlmittelreservoirs vermischt und auf eine Temperatur von etwa 10 °C gekühlt. Aus der Rückkühleinheit wird das Kühlmedium über einen Durchflußmesser MFM2 und ein Regelventil zurück in die Vorlage gepumpt.

5.2 Aufbau der Reaktionsgasversorgung

Aus einer zentralen Gasversorgungsanlage für das Laborgebäude werden die drei für das Reaktionsgasgemisch benötigten Gase N₂, CO und O₂ mit Hilfe von Druckmindererstationen entnommen und mittels Edelstahlschläuchen und Schottverschraubungen in die Flowbox geführt. Ein Anschluß für H₂ wurde ebenfalls integriert, um auch Gasmischungen mit Wasserstoffanteil realisieren zu können. Für zukünftige Untersuchungen zur Selektivitätssteigerung ist dies vermutlich notwendig.

Innerhalb der Flowbox sind alle gasführenden Leitungen mit Edelstahlrohren (Durchmesser: 6 mm) ausgeführt. Alle in der Flowbox integrierten Gasleitungen sind mittels Kugelhähnen einzeln verschließbar und können über parallel verlaufende, kurze Leitungsenden, die mit Kugelhähnen verschlossen sind, entlüftet werden.

Die drei Zuleitungen für die Gase H_2 , O_2 und CO sind sowohl mit der Zuführungsleitung zum Mikrostrukturapparat als auch mit der Abgasleitung verbunden. Als Sicherheitseinrichtung dienen sechs pressluftgetriebene Schaltventile, von denen je zwei in Gruppen geschaltet sind. Die Ventile in Richtung des Mikrostrukturreaktors sind vom Typ „normally closed“, während die Ventile in Richtung Abgasleitung vom Typ „normally open“ sind. Diese Gruppierung sorgt bei einem Notfall dafür, daß keine Gemische aus reaktiven Gasen in Richtung des Mikrostrukturreaktors strömen. Im Normalbetrieb werden mit Hilfe einer Versorgungsspannung die Ventile in Richtung Mikrostrukturapparat geöffnet, die Ventile in Richtung Abgasleitung geschlossen.

Der Volumenstrom für alle vier Gase wird mittels MassFlowControllern (MFC1 bis MFC4) eingestellt, die über ein zentrales Steuergerät Master-MFC geregelt werden. In Richtung des Mikrostrukturapparates ist in jede Gasleitung zur Sicherheit ein Rückschlagventil integriert. Parallel zu den MassFlowControllern ist eine weitere Dosiermöglichkeit für N_2 durch ein Nadeldosierventil vorgesehen, so daß insgesamt fünf Gasleitungen parallel verlaufen.

Die fünf Gasleitungen werden mittels Kreuz- und T-Verbindungsstücken zu einer einzigen Gasleitung zusammengefaßt. Die Verbindungsstücke sowie mehrere Winkel und ein Metallsinterfilter (Porengröße: $5\ \mu m$) in dieser Gasleitung dienen als Mischstrecken für das Reaktionsgasgemisch. Ein echter Vermischer ist nicht notwendig.

Ein Druckaufnehmer P1 dient zur Kontrolle des Gasdrucks in der Sammelleitung und ist mittels einer elektronischen Anzeige in das Sicherheitskonzept der Versuchsanlage integriert. Mit einem zusätzlichen Kugelhahn kann die Gaszuleitung zum Mikrostrukturreaktor insgesamt geschlossen werden.

Ein FlowMeter MFM1 ist an das zentrale Steuergerät Master-MFC angeschlossen und dient zur Überwachung des Gesamtgasvolumenstromes durch den Mikrostrukturapparat. Ein Abzweig für eine Bypassleitung, die den Mikrostrukturapparat umgeht, folgt. Ein weiteres Rückschlagventil in der Zuleitung zum Mikrostrukturapparat schützt den FlowMeter MFM1 vor möglichen Druckstößen.

In den Anschlußstutzen des Mikrostrukturapparates sind ein Thermoelement T2 und ein Druckaufnehmer P5 integriert. Die Temperatur des Gasstromes wird etwa 20 mm vor Eintritt in den Mikrostrukturapparat gemessen. Die Temperatur des Gasstroms am Austritt aus der Reaktionspassage wird mit einem speziellen Thermoelement T6 etwa 1 mm nach dem Austritt des Reaktionsgasstromes aus dem Mikrostrukturapparat gemessen. Somit ist die mit „Austrittstemperatur“ bezeichnete Temperatur eigentlich nicht die Temperatur, die ein Gasstrom an einem infinitesimal dicht am Austritt aus einem Mikrokanal liegenden Messpunkt haben würde, sondern eine Temperatur an einem „entfernten“ Meßpunkt (vgl. Abschnitt 6.2.1) und damit entsprechend fehlerbehaftet. Als Vereinfachung sei jedoch weiterhin der Name „Austrittstemperatur“ verwendet. Allgemein ist zu beachten, daß die Temperaturen von Gasströmen wegen der niedrigen spez. Wärmekapazitäten von Gasen nur schwer exakt zu messen sind. Eigentlich sollten stets mehrere Thermoelemente an verschiedenen Meßpunkten in einen Gasstrom integriert werden und anschließend eine Mittelwertbildung erfolgen, was den Meßaufwand erheblich steigert. An dieser Stelle soll jedoch nicht weiter hierauf eingegangen werden.

Zusätzlich wird der Druck des Reaktionsgasstroms mit einem Druckaufnehmer P6 gemessen. Ein nachgeschalteter Metallsinterfilter mit einer Porengröße von $5\ \mu m$ ermöglicht es, aus der Katalysatorträgerschicht herausgelöste Partikel aufzufangen und zu analysieren.

Nach dem Filter wird die Bypassleitung wieder mit der Hauptreaktionsgasleitung vereinigt. Ein Abzweig der Bypassleitung wird über ein Katalysator-testsystem aus Glas (vgl. Tönnies (2002)) geführt und anschließend wieder in die Hauptreaktionsgasleitung geführt. Diese Leitung wird in drei Zweige gespalten, von denen einer zur Abgasleitung, ein weiterer zu einem angeschlossenen FTIR-Spektrometer Bruker VECTOR 22 und der dritte zu einem Gaschromatographen Agilent Series HP 6890 führt. Die Ausgänge des FTIR-Spektrometers und des Gaschromatographen sind jeweils wiederum an die Abgasleitung angeschlossen.

5.3 Spannungsversorgung

Alle Meßaufnehmer, die eine externe Spannungsversorgung benötigen, sind an Konstantspannungsquellen mit einer Ausgangsspannung von 24 V DC angeschlossen.

Die elektrische Beheizung des Mikrostrukturapparates erfolgt über ein regelbares Dreifach-Transformatornetzteil der Firma ELNA.

5.4 Meß- und Regeltechnik

Die gesamte Ansteuerung und Auswertung der Meß- und Regelelektronik für die beschriebene Versuchsanlage wurde mit Hilfe der graphischen Programmier-technik in der Entwicklungsumgebung LabVIEW Version 6i der Firma National Instruments realisiert. Es wurde versucht, innerhalb eines relativ kompakten Programms eine möglichst gute Verbindung von einfacher Bedienbarkeit und größtmöglicher Arbeitsgeschwindigkeit zu erzielen.

Im Zuge dessen werden nur einheitliche Typen von Sensoren und Aktuatoren verwendet sowie Meßhardware und A/D-Wandler, die eine hohe Samplerate und damit sowohl hohe Meßgenauigkeit als auch hohe Meßgeschwindigkeit zulassen.

Grundlage der Meßdatenerfassung ist ein handelsüblicher PC (PC1, Intel Pentium 3, 933 MHz Taktfrequenz, 256 MB RAM, 40 GB Festplatte) mit einer integrierten Multi-I/O-Karte der Firma National Instruments vom Typ AT-MIO-16E-10 mit ISA-Bus. An diese Karte angeschlossen wird ein Meßdatenerfassungssystem der Firma National Instruments vom Typ SCXI-1000 mit vier Einschubmöglichkeiten für Meßverstärker oder Regelverstärker. Es werden zwei Meßverstärkermodule vom Typ National Instruments SCXI 1122, jeweils mit Terminal Block SCXI 1322, sowie zwei Regelmodule vom Typ SCXI 1124, jeweils mit Terminal Block SCXI 1325, eingesetzt. Mit dieser Kombination lassen sich gleichzeitig bis zu 32 analoge Gleichspannungs- bzw. Gleichstrom-Signalquellen mit einem Signalbereich von -10 V bis $+10\text{ V}$ oder -20 mA bis $+20\text{ mA}$ sowie zwölf analoge Regelsignale im Bereich $0 - 10\text{ V DC}$ darstellen.

Meßmodul 1 wird verwendet, um die Spannungen der Thermoelemente mit einem Eingangsbereich von $-0,10\text{ V}$ bis $+0,10\text{ V}$ zu erfassen. An Meßmodul 2 sind die Druckaufnehmer mit einem Eingangsbereich von $0,0\text{ V}$ bis $+10,0\text{ V}$ angeschlossen.

Regelmodul 1 wird verwendet, um die Regelspannung an die Magnetventile auszugeben. Es wird dabei ausschließlich zwischen den Werten $0,0\text{ V DC}$ und $+10,0\text{ V DC}$ geschaltet. Regelmodul 2 wird zur Ansteuerung des Netzteils der elektrischen Beheizung des Mikrostrukturapparates verwendet. Die Ausgangsspannung kann hier zwischen $0,0\text{ V DC}$ und $+10,0\text{ V DC}$ linear variiert werden.

5.4.1 Sensoren und Aktuatoren

Wie bereits beschrieben, wird darauf geachtet, innerhalb einer der Klassen von Sensoren nur Geräte gleichen Typs zu verwenden, um so die Notwendigkeit von Kalibrationen und Anpassungsrechnungen so gering wie möglich zu halten.

5.4.1.1 Temperatursensoren

Alle in der Testanlage verwendeten Temperatursensoren sind Thermoelemente vom Typ K (Materialkombination NiCr/Ni) mit Edelmantel. Sie sind für einen Temperaturbereich von -200 °C bis 800 °C geeignet. Die verwendeten Thermoelemente unterscheiden sich nur im Außendurchmesser des Mantels und daher in ihrer Ansprechzeit t_{90} (Zeit bis zum Erreichen von 90 % des stabilen Endwertes).

Während in den Zuflüssen der einzelnen Passagen des *FTC-Reaktors* (T1 und T2) Thermoelemente mit einem Mantelaußendurchmesser von 3,0 mm und einer Ansprechzeit t_{90} von 0,3 Sekunden verwendet werden, weisen die Thermoelemente T3 bis T6, die zur Messung der Temperatur innerhalb des Mikrostrukturapparates verwendet werden, einen Mantelaußendurchmesser von 0,5 mm und ein t_{90} von 0,1 s auf. Die Thermoelemente T7 und T8, die in die Abflüsse der einzelnen Passagen integriert sind, haben einen Mantelaußendurchmesser von 0,25 mm bei einem t_{90} von 0,04 s.

5.4.1.2 Druckaufnehmer

In die Versuchsanlage sind ausschließlich Präzisionsdruckaufnehmer mit bündiger Edelmantelmembran der Firma Haenni vom Typ ED 513/374.411/A35 mit einem Meßbereich von 0,0 MPa bis 2,0 MPa Absolutdruck integriert. Alle Druckaufnehmer liefern ein Ausgangssignal von 0,0 V bis 10,0 V. Die Druckaufnehmer in den Zuflüssen zum Mikrostrukturapparat sind auf eine Meßtemperatur von 25 °C kalibriert, während die Druckaufnehmer in den Abflußbereichen des Mikrostrukturapparates auf eine Meßtemperatur von 175 °C kalibriert wurden. Eine Temperaturkompensation wurde ab Werk in eine mitgelieferte Kalibrierkurve eingerechnet und ist somit für die einzelnen Druckaufnehmer nicht mehr notwendig.

5.4.1.3 Durchflußregler und Durchflußmesser

Die Durchflußregler MFC1 bis MFC4 für die Gasversorgung sind alle vom Typ Brooks 5850S, weisen jedoch unterschiedliche Durchflußbereiche auf. Während die MFC3 und MFC4 für einen maximalen Volumenstrom von $20,0\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) kalibriert sind, ist der MFC2 für einen Volumenstrom von $100,0\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) Sauerstoff und der MFC1 auf einen maximalen Stickstoffvolumenstrom von $1,0\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) kalibriert.

Der zur Messung des Gesamtgasvolumenstroms verwendete FlowMeter MFM1 ist vom Typ Brooks 5860S und auf einen Gesamtvolumenstrom von $2,0\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) Stickstoff kalibriert. Da die Hauptkomponente des Reaktionsgasvolumenstroms Stickstoff ist und der MFM1 nur zur Überwachung des Volumenstroms dient, ist der durch die Kalibration auf Stickstoff als strömendes Medium auftretende Fehler vernachlässigbar.

Geregelt werden alle in die Gasversorgung der Versuchsanlage integrierten Geräte mit Hilfe eines zentralen Steuergerätes (Master-MFC) vom Typ Brooks WMR4008. Das Steuergerät kann über eine digitale RS232-Verbindung mit dem Steuer-PC der Versuchsanlage gekoppelt werden. Derzeit besteht diese Verbindung nicht.

Für die Messung des Volumenstroms des Kühlmediums werden Flügelrad-Durchflußmesser der Firma Kobold vom Typ DF-K eingesetzt.

5.4.1.4 Spannungsversorgung der Heizung des Mikrostrukturapparates

Über ein Regelsignal (0,0 V DC bis 10,0 V DC) wird die Position eines Stellmotors geregelt, der die Abgriffposition an drei übereinander gelagerten Eisenkerntansformatoren steuert. Die Eisenkerntansformatoren sind jeweils an eine Phase eines Drehstromanschlusses gekoppelt und liefern somit einstellbare 0 V DC bis 230 V DC bei einem Maximalstrom von 10,0 A.

5.4.1.5 Toleranzen, Abweichungen und Kalibrierung der Sensoren und Aktuatoren

Alle verwendeten Thermolemente weisen Toleranzen von höchstens 0,25 % des Endwertes auf, was einer absoluten Abweichung von maximal 2,0 K entspricht. Die Thermolemente wurden mit Referenztemperaturen beaufschlagt (0,0 °C: Eiswasser, 99,97 °C: Siedendes Wasser, alle Daten Normdaten nach Wärmetatlas 1994) und die dabei resultierende Thermo-spannung mittels eines Präzisionsmultimeters gemessen. Eine Abweichung von den in der Literatur genannten Referenzspannungen (0,0 mV für 0,0 °C, 4,095 mV für 100,0 °C) für Typ K – Thermolemente konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden. Auf eine Nachkalibrierung wird daher verzichtet.

Die verwendeten Druckaufnehmer liefern alle ein Ausgangssignal im Bereich von 0,0 V bis 10,0 V und weisen eine maximale Abweichung von 0,5 % des angegebenen Endwertes auf. Eine in die Druckaufnehmer integrierte Elektronik führt eine Temperaturkompensation durch. Referenzmessungen mit mehreren kalibrierten Anzeigegeräten und den verwendeten Druckaufnehmern bei verschiedenen Drücken zwischen 0,1 MPa und 2,0 MPa bestätigen die in den Datenblättern angegebenen Kalibrierfaktoren. Eine meßbare Abweichung konnte nicht festgestellt werden. Daher werden die angegebenen Kalibrierfaktoren zur Linearisierung und Umrechnung der Meßspannung in Absolutwerte verwendet.

Die eingesetzten MassFlowController und MassFlowMeter wurden mit Hilfe einer Gasblasensäule kalibriert, entsprechende Kalibrierfaktoren werden zur Einstellung des gewünschten Gasvolumenstroms verwendet. Eine Kalibrierung und Steuerung über einen PC erfolgt derzeit nicht.

Für die Flügelrad-Durchflußmesser des Kühlmittelkreislaufes wird eine Toleranz von 2,0 % Abweichung vom Endwert angegeben. Die angezeigten Meßwerte wurden mittels Auslitern überprüft. Die angegebene Toleranz konnte bestätigt werden.

Das verwendete Regelnetzteil weist laut Hersteller pro Eisenkerntrafo eine Restwelligkeit von 2,0 % auf. Die in das Regelnetzteil integrierten Anzeigegeräte wurden mit einem Präzisionsmultimeter überprüft, eine Abweichung von den angezeigten Werten konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden. Der Frequenzgehalt der Ausgangsspannung wurde mit einem Oszilloskop ermittelt, eine Restwelligkeit von 1,4 % wurde gemessen. Die von den in das Netzteil integrierten Anzeigegeräten angezeigten Werte werden daher zur Leistungsberechnung der eingekoppelten elektrischen Leistung verwendet.

Es werden ausschließlich Spannungssignale zur Messung der gewünschten Größen verwendet, auch die Regelung der Komponenten der Versuchsanlage erfolgt, wenn nicht gesondert mittels digitaler RS232- oder RS485-Kommunikation, mit Hilfe von Spannungssignalen.

Besonderes Augenmerk wird auf die Analog-Digital-Wandlung der Meßsignale gelegt. Die verwendete Multi-I/O-Karte weist bei einer Auflösung von 16 Bit einen relativen Fehler bei der Analog-Digital-Wandlung von 0,03 % des letzten relevanten Datenbitwertes auf. Dazu kommt ein Offset von maximal 13,0 μV sowie ein Rauschen von (gemittelten) 1,8 μV . Die Temperaturdrift liegt bei durchschnittlich 0,0006 % pro Grad Celsius. Es ergibt sich somit eine relative mittlere Abweichung der Digital-Analog-Wandlung der Karte von 2,4 μV für Thermoelemente und von 48,2 μV für Signale im Bereich 0,0 V bis 10,0 V. Da die verwendeten Thermoelemente allesamt Signale im Millivoltbereich liefern, erzielt man eine relative Genauigkeit von minimal 0,25 %.

Je nach eingestellter Abtastrate und verwendetem Modus sind die Toleranzen der einzelnen Meß- und Regelmodule zu beachten. Bei dem verwendeten Bandfilter mit 4 kHz Bandbreite lassen sich Signale im genannten Bereich mit einer Genauigkeit von 0,10 % des Anzeigewertes messen. Die Nichtlinearität der verwendeten Meßverstärker liegt bei 0,01 %. Es sind hierbei maximal 100 Meßwerte pro Sekunde und Kanal messbar.

Die Toleranz für die Regelsignale liegt bei absolut 0,05 % des Endwertes. Die Digital-Analog-Wandlung erfolgt zuvor mit einer maximalen Abweichung von 0,5 % des letzten relevanten Datenbitwertes bei einer Auflösung von 16 Bit. Das Rauschen liegt für Ausgangsspannungen im Bereich von 0,0 V bis 10,0 V bei 1,0 mV, die Temperaturdrift bei 6,0 ppm pro Grad Celsius im bipolaren Betrieb.

Alles in allem können die angegebenen Toleranzen und Abweichungen der Datenerfassungs- und Regelsysteme gegenüber den Toleranzen der verwendeten Thermoelemente und Drucksensoren sowie im Hinblick auf die durch das Zeitverhalten der *FTC-Reaktoren* und der Steuersoftware entstehenden Abweichungen vernachlässigt werden. Es wird daher nicht weiter auf diese systematischen Fehler eingegangen.

5.4.2 Infrarot-Thermographie

Zur Visualisierung des thermischen Verhaltens der verschiedenen Mikrostrukturapparate wird ein Gerät zur Infrarot-Thermographie vom Typ Goratec TVS-2000MKII verwendet. Mit diesem Gerät lassen sich sowohl stationäre Temperaturverteilungen als auch dynamische Veränderungen der Temperaturverteilung an der Oberfläche von Mikrostrukturapparaten bildhaft darstellen.

Da die Mikrostrukturapparate aus Edelstahl bestehen und daher im Normalfall eine reflektierende Oberfläche aufweisen, deren Emissionsfaktor im Infrarotbereich undefiniert ist, werden die zu messenden Oberflächen mit einer schwarzen Farbe (Pelikan Plaka-Farbe Nr.70) versehen. Mit dieser Farbe ist ein definierter Emissionsfaktor von 0,98 erzielbar. Die Farbe ist kurzzeitig bis etwa 400 °C stabil, für längere Versuche sollte eine Temperatur von etwa 200 °C nicht überschritten werden. Durch Kalibrationsmessungen mit einem Oberflächenthermometer konnte der Emissionsfaktor der zu messenden Oberfläche sowie die Sensitivität und die Temperaturauflösung des Thermographiegerätes eingestellt werden, so daß eine maximale Abweichung der angezeigten Temperatur von der Temperatur an der Oberfläche eines Mikrostrukturapparates von etwa 10 K erzielt werden konnte.

Brandner et al. (2001), Wenka et al. (2002) und Pfeifer et al. (2002) konnten zeigen, daß die tatsächliche, innerhalb eines Mikrostrukturapparates gemessene Temperatur mit den an der Oberfläche gemessenen Temperaturen mit einer Abweichung von wenigen Grad übereinstimmt. Die aufgezeichneten Oberflächentemperaturen liefern somit eine zuverlässige, wenn auch nicht sonderlich präzise, Wiedergabe der Temperaturverteilung innerhalb eines Mikrostrukturapparates.

Wichtiger ist jedoch, daß sich auf diese Weise auch „hot spots“ oder „cold spots“ mit jeweils erheblicher Abweichung von der mittleren Temperatur der Mikrostrukturapparate feststellen lassen, die eventuell eine Veränderung des Designs der Mikrostrukturapparate notwendig machen. In Abbildung 5-4 ist ein solches Thermographiebild eines *FTC-Reaktors Typ 1* während eines Abkühlteilzyklus dargestellt.

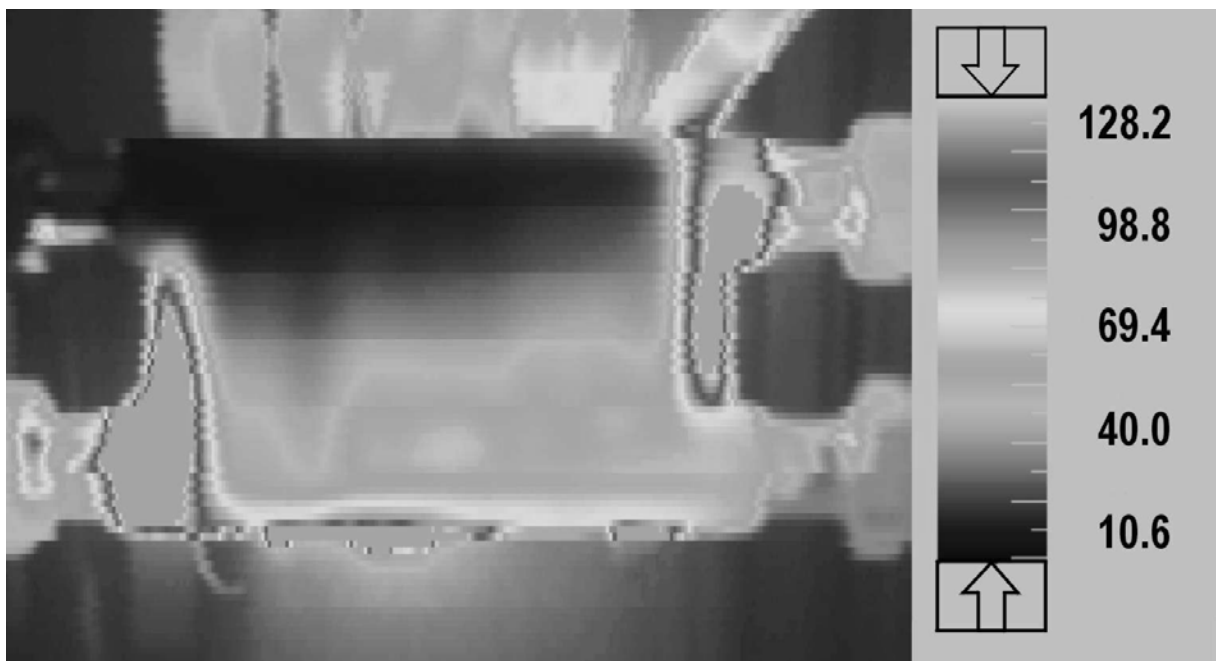


Abb. 5-4 Infrarot-Thermographiephoto eines *FTC-Reaktors Typ 1* während eines Abkühlteilzyklus. Das Kühlmedium tritt von oben links in den Mikrostrukturapparat ein und verläßt ihn unten rechts. Die beiden Anschlüsse unten links und oben rechts sind der Einlaß- und der Auslaßstutzen der Reaktionsgaspassage. Deutlich ist zu erkennen, daß diese Bereiche nicht durch strömendes Wärmeübertragerfluid gekühlt werden und daher eine höhere Temperatur aufweisen als die gekühlten Bereiche des Mikrostrukturapparates.

Von entscheidender Bedeutung bei der Verwendung eines Thermographiesystems ist es, daß auch schnelle Änderungen der Temperatur visualisiert werden können. Das Thermographiesystem wird dazu mit einem digitalen Videorecorder Sony GVD-900E verbunden und die schnellen Temperaturwechsel der *FTC-Mikrostrukturapparate* in Echtzeit und digitaler Form aufgezeichnet. Die so erhaltenen Videosequenzen können zur Auswertung der realen Zykluszeiten und zur Visualisierung des Temperaturverhaltens genutzt werden. Es ist somit möglich, das thermische Verhalten einzelner Mikrostrukturapparate aufzuzeichnen und miteinander zu vergleichen.

5.4.3 Analysegeräte

5.4.3.1 FTIR-Spektrometrie

In die Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten ist zur schnellen Analyse der Zusammensetzung des Reaktionsgasstromes ein FTIR-Spektrometer vom Typ VECTOR 22 der Firma Bruker Analytik GmbH integriert. Das Gerät ist mit einer Laser-Infrarotlichtquelle ausgestattet und arbeitet wahlweise mit einem LADTGS-Detektor (LADTGS: L-Alanin dotiertes deuteriertes Triglyzinsulfat) oder einem flüssigstickstoffgekühlten MCT-Detektor (MCT: Mercury Cadmium Tellurid).

Das mit Hilfe des Infrarotlasers erzeugte Interferogramm wird in einem Preprozessor mittels eines Analog-Digital-Wandler mit einer Auflösung von 16 Bit in ein digitales Signal umgewandelt, welches anschließend weiterverarbeitet werden kann. Ein Postprozessor erzeugt mittels Fourier-Transformation und inverser Fourier-Transformation aus dem Interferogramm das Spektrum der jeweiligen Messung.

Sowohl mit dem LADTGS-Detektor als auch mit dem MCT-Detektor sind Analysen des Reaktionsverlaufs während des *Fast Temperature Cycling* chemischer Reaktionen möglich, da innerhalb einer Taktperiode je nach Periodendauer mehrere komplette IR-Spektren des Reaktionsgasgemisches aufgezeichnet werden können.

Selbstverständlich ist die Analytik mittels FTIR-Spektrometrie auf Gase und Materialien beschränkt, die im entsprechenden Wellenlängenbereich optisch aktive Zentren aufweisen. Bei der verwendeten Testreaktion sind jedoch sowohl CO als auch CO₂ gut mittels FTIR-Spektrometrie zu erkennen.

An dieser Stelle soll nicht weiter auf die Prinzipien und Verfahren der IR-Spektrometrie eingegangen werden. Guenzler et al. (1996) sowie Gottwald et al. (1997) liefern gute Zusammenfassungen und ausführliche Erläuterungen zur IR-Spektroskopie und deren Anwendungen. Eine ausführliche Sammlung von FTIR-Spektren der verschiedensten Materialien findet sich z.B. bei Nyquist (1997).

Zur Messung der Gaszusammensetzung wird eine beheizte Edelstahl-Meßküvette TGC-S10 der Firma Harrick Scientific Corp. mit integrierten Fenstern aus KBr eingesetzt. Die KBr-Fenster sind mit Kalrez-Dichtungen eingedichtet, so daß eine maximale Dauertemperatur von 260 °C erzielt werden kann. Die optische Weglänge beträgt 10 cm bei einem Gasvolumen von 17 ml. Bei einem Reaktionsgasvolumenstrom von 200,0 ml · min⁻¹ (STP) wird das Gasvolumen der Küvette somit mehr als elfmal pro Minute ausgetauscht.

Grundlegende Messungen wurden sowohl mit kalter Küvette als auch bei verschiedenen Küvettemperaturen mit Prüfgasen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß eine Küvettemperatur von 50 °C zur vollständigen Analyse ausreichend ist. Die gewählte Temperatur führt nicht zu unerwünschten katalytischen Reaktionen an den Edelstahlwänden der Verbindungsrohre oder der Küvette, sorgt jedoch dafür, daß die Bedeckung der Wände der Rohre und der Meßküvette mit CO bzw. CO₂ vernachlässigt werden kann. In Abbildung 5-5 sind FTIR-Spektren von zwei unterschiedlichen Prüfgasen dargestellt. Die Messungen wurden mit einem Prüfgas, das neben N₂ 10,0 Vol-% CO enthält, sowie einem anderen Prüfgas, welches neben N₂ 10,0 Vol-% CO₂ enthält, durchgeführt. Es wurde jeweils ein Gasvolumenstrom von 200,0 ml · min⁻¹ (STP) bei einer Küvettemperatur von 50 °C eingestellt.

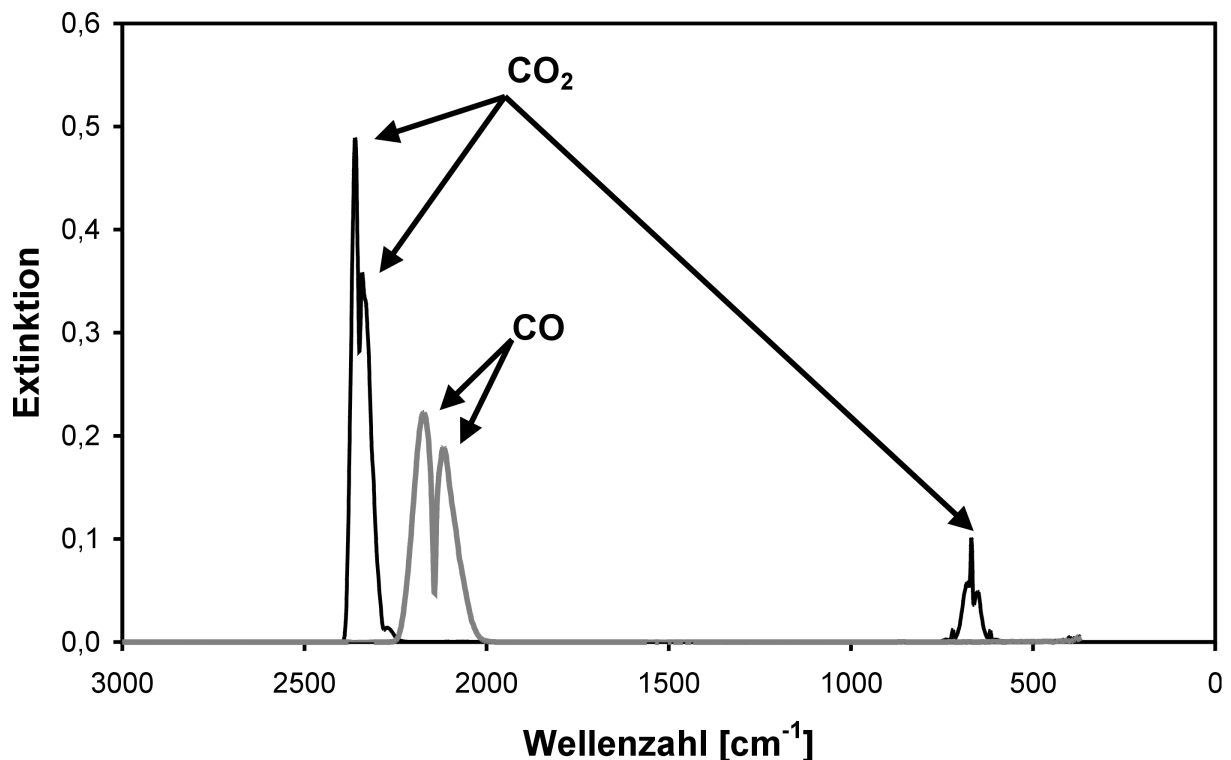


Abb. 5-5 FTIR-Spektren zweier Prüfgase. Prüfgas 1 bestand aus 10 Vol-% CO in N₂, Prüfgas 2 aus 10 Vol.-% CO₂ in N₂. Für beide Gase wurde ein Volumenstrom von 200 ml · min⁻¹ (STP) eingestellt. Die Temperatur der Meßküvette wurde bei 50 °C konstant gehalten. Deutlich ist zu erkennen, daß die Signale beider Gase sehr gut voneinander zu trennen sind.

5.4.3.2 Gaschromatographie

Zusätzlich zur Analytik mit Hilfe der FTIR-Spektrometrie ist in die Anlage zum *thermisch in-stationären Betrieb* chemischer Reaktionen die Möglichkeit der Gasanalytik mit Hilfe eines Gaschromatographen Agilent GC Series HP 6890 integriert. Die Analytik mit dem genannten Gaschromatographen eignet sich jedoch nicht zur fortlaufenden Überwachung der Gaszusammensetzung, da mit diesem Gerät ein kompletter Meßzyklus etwas mehr als 20 Minuten dauert.

Der Gaschromatograph ist für zwei unterschiedliche Trennmethode ausgerüstet und mit zwei Detektoren bestückt. Zur Trennung von polaren Substanzen wie z.B. CO₂, H₂O und Methanol wird eine Pora-Plot-Trennsäule verwendet, die auf einer Schichtkapillarsäule beruht. Zur Trennung von unpolaren Stoffen und Permanentgasen wie CO oder H₂ wird ein Molsieb verwendet. Dieses Molsieb besteht ebenfalls aus einer Schichtkapillarsäule mit einer Porengröße von nur 0,5 nm. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) sind in das Gerät integriert.

Zusätzlich ist eine Methanisierungseinheit im Gerät eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine Nickelkatalysatorschüttung, die unter Zugabe von H₂ CO und CO₂ in Methan umwandelt, welches anschließend mit Hilfe des FID analysiert werden kann. Die Prinzipreaktionen hierzu lauten

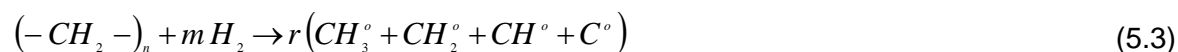


Der FID funktioniert nach dem Prinzip der Pyrolyse und Erzeugung von (angeregten) Radikalen. Er besteht aus einem Brenner, der als Brenngas Wasserstoff verwendet. Gemeinsam mit dem Wasserstoff wird ein Trägergas und die damit transportierten Substanzen zur Analyse verbrannt. Die elektrische Leitfähigkeit der verbrannten Gasmischung wird mittels zweier Elektroden bestimmt. Die Leitfähigkeit ist abhängig von den im Trägergas befindlichen Substanzen und proportional zu deren absoluter Masse.

Die Empfindlichkeit des FID bezüglich C-H-Verbindungen ist sehr hoch. Eine Detektion von CO und CO₂ ist jedoch schwierig, da diese Gase nicht genügend Elektronen freisetzen, um ein eindeutiges Signal zu erhalten. Daher wird für diese Substanzen in der Regel die Methanisierungseinheit verwendet.

Der Reaktionsablauf kann prinzipiell wie folgt dargestellt werden:

1. Pyrolyse (Beispiel)



2. Bildung von angeregten Radikalen aus Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Substanzen (Beispiel)



3. Ionisierung (Beispiel)



Der WLD arbeitet nach dem Prinzip der Wheatstone'schen Brückenschaltung. In den die zu messenden Substanzen enthaltenden Gasstrom wird ein Heizdraht eingebracht. Ein weiterer Heizdraht befindet sich in einem Referenzgasstrom. Beide Heizdrähte weisen einen genau bekannten Widerstand auf und sind zusammen mit zwei Präzisionswiderständen zu einer Brückenschaltung verkoppelt. Der sich ausbildende Gesamtwiderstand ist den jeweils im Meßgasstrom enthaltenen Substanzen proportional.

An dieser Stelle soll nicht weiter auf die Prinzipien und Meßmethoden der Gaschromatographie eingegangen werden. Weitergehende Informationen finden sich z.B. bei Gottwald (1995) oder Hübschmann (2001).

5.4.3.3 Toleranzen und Abweichungen der Analysegeräte

Im Folgenden sollen nur einige kurze Anmerkungen zur Präzision und den Toleranzen der Geräte gemacht werden.

Das FTIR-Spektrometer VECTOR 22 bietet innerhalb des Spektralbereichs von 7500 cm^{-1} bis 370 cm^{-1} eine maximale Auflösung von 1 cm^{-1} bei einer Wellenzahlgenauigkeit von $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Bei einer Meßzeit von 5 Sekunden ist das Signal-Rauschverhältnis laut Hersteller mit einem Wert besser als 4000:1 angegeben.

Mit dem VECTOR 22 können, bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} , maximal 2 Spektren pro Sekunde aufgezeichnet werden. Mit höherer Auflösung reduziert sich die Anzahl der möglichen Spektren je Sekunde entsprechend. Jedoch ist bei den voraussichtlichen Periodendauern des *Fast Temperature Cycling* die Aufnahme von zwei Spektren pro Sekunde ausreichend zur Detektion von temperaturabhängigen Veränderungen in der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemischs.

Da ein kompletter Meßzyklus mit dem GC etwa 20 Minuten dauert, eignet sich dieses Gerät nicht zur Online-Analyse der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemischs. Aufgrund der beiden Detektoren und der integrierten Methanisierungseinheit ist jedoch eine quantitative Analyse der Bestandteile eines Gasgemischs mit einer Abweichung von maximal 0,1 % möglich, so daß der Einsatz des GC zur integralen Analyse der Gaszusammensetzung und damit des Umsatzgrades der Reaktion sinnvoll sein kann. Für eine qualitative Untersuchung wird die GC-Analytik nicht benötigt.

5.5 Beschreibung des Meß- und Regelprogramms

Das Meß- und Regelprogramm für die Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen entstand innerhalb von nahezu drei Jahren Entwicklungsarbeit. Das Programm basiert auf dem Konzept der „state machine“ wie es z.B. von Jamal et al. (2001) beschrieben wird. Von einer zentralen Bedieneroberfläche aus lassen sich hiernach einzelne Unterprogramme direkt anwählen. Nach Beendigung der einzelnen Unterprogramme kehrt das System immer wieder zur Bedieneroberfläche zurück. In dieser Hinsicht ist das Programm vergleichbar zu Benutzeroberflächen wie z.B. „Windows“ der Firma Microsoft gestaltet. Das Programm ist jedoch bei weitem spezieller auf die eigentliche Anwendung, die Meßdatenerfassung und Regelung der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten, zugeschnitten und nicht für andere Anwendungen einsetzbar.

Es wurden insgesamt sieben einzelne Unterprogramme integriert, von denen fünf direkt zugänglich sind und ein sechstes (sog. Wartezustand) ständig aktiviert ist. Nach Ablauf eines der fünf Unterprogramme wird jeweils automatisch in den Wartezustand zurückgeschaltet. Das siebte Unterprogramm, das zur Datenerfassung nach einer Notfallabschaltung dient, wird, in Abhängigkeit des Betriebszustandes der Versuchsanlage, automatisiert angesteuert.

Grundsätzlich wird beim Start des Hauptprogramms ein kompletter Reset der Versuchsanlage durchgeführt. Darüber hinaus werden eine Reihe von physikalischen Konstanten und Kalibrierfaktoren geladen, die für alle Unterprogramme gleichermaßen verwendet werden. Für diese Werte ist eine Tabelle aus global definierten, d.h. für alle Programme des PC-Systems zugänglichen, Variablen angelegt. In dieser Tabelle sind alle Kalibrierfaktoren enthalten, die für die einzelnen Sensoren und Aktuatoren, die in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden, ermittelt werden konnten. Bei Austausch eines Sensors oder Aktuators ist es somit nur notwendig, die entsprechenden Kalibrierfaktoren der Liste zu ändern.

Alle Unterprogramme, die Meßwerte erfassen sollen, sind nach dem gleichen Muster und mit den gleichen Routinen zur Meßwerterfassung, Kalibrierung und Aufbereitung der Daten aufgebaut, was die Wartung und Pflege der Programme erheblich erleichtert. Die Meßwerte werden dabei immer von vier Adressen des Meßaufnehmersystems gleichzeitig abgefragt und bilden einen Datenblock. Ein Datenblock beinhaltet 40 einzelne Meßwerte jedes Sensors, die digitalisiert und anschließend gemittelt werden. Je Lesevorgang werden demnach 160 Meßwerte gleichzeitig erfaßt.

Die Anzahl von 40 Meßwerten je Sensor ist willkürlich gewählt und läßt sich gegebenenfalls an neue Erfordernisse anpassen. Zur Zeit erweisen sich 40 Meßwerte jedoch als zuverlässiger und tragbarer Kompromiß aus Geschwindigkeit und Präzision der Messung.

Die Signale der Thermoelemente werden mit Hilfe eines in den Meßverstärker integrierten Halbleitertemperatursensors mit einer Kaltstellenkompensation versehen. Referenztemperatur ist hierbei die Umgebungstemperatur. Die Umrechnung der gemessenen Thermospannungen in Temperaturen in °C erfolgt mit Hilfe zweier Linearisierungspolynome 11. Ordnung (Quelle: NIST Monograph 175). Diese Polynome führen zu einer maximalen Abweichung von 0,01 % des Endwertes und sind abschnittsweise für Temperaturen von - 200 °C bis 400 °C sowie von 400 °C bis 1373 °C definiert. Je nach gemessener Thermospannung wird automatisch das für den Temperaturbereich korrekte Linearisierungspolynom verwendet. Ein Polynom niedrigerer Ordnung verkürzt die aufgewendete Rechenzeit nicht, reduziert jedoch die Genauigkeit der Umrechnung.

Die in den Datenblättern der verwendeten Druckaufnehmer angegebenen Kalibrierfaktoren werden zur Linearisierung und Umrechnung der gemessenen Gleichspannungssignale in Druckwerte verwendet.

Die an die Beheizung des Mikrostrukturapparates angelegte Spannung wird von 0,0 V bis 230,0 V skaliert. Eine entsprechende linearisierte Umrechnung von diesen Werten auf die Steuerspannungswerte 0,0 V DC bis 10,0 V DC ist in das Regelprogramm integriert und wurde mit Hilfe eines Präzisionsmultimeters überprüft.

5.5.1 Unterprogramm „Datensatz erstellen“

In diesem Unterprogramm werden grundlegende Daten wie Versuchsnummer, Seriennummer und Art des Mikrostrukturapparates, Art des Versuchs, eingesetzte Gasmischung und verwendeter Katalysator sowie einige andere Daten eingetragen und gespeichert. Das Programm erzeugt anschließend einen Dateiheder, also eine Kopfzeile für eine später anzulegende Datentabelle, in welche die aufgenommenen Meßwerte eingetragen werden. Der Header kann leicht durch Änderung des Unterprogramms „Datensatz erstellen“ an veränderte Anforderungen oder Versuchsbedingungen angepaßt werden.

5.5.2 Unterprogramm „Manuelle Steuerung“

Das Unterprogramm zur manuellen Steuerung erlaubt eine Steuerung aller Funktionen der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten direkt von einer Benutzeroberfläche aus.

Es werden dabei die Drücke des Reaktionsgasgemischs und des Kühlmediums sowohl vor als auch hinter dem Mikrostrukturapparat gemessen und angezeigt (P4 bis P7 aus Abbildung 5-1). Darüber hinaus werden insgesamt sechs Temperaturen gemessen (T1, T2, T4, T6, T7 und T8 aus Abbildung 5-1). Die Leistung der elektrischen Heizelemente kann mittels Vorgabe einer Ausgangsspannung eingestellt werden. Die Magnetventile MV1 und MV2 können unabhängig voneinander gesteuert werden, MV3 wird in Abhängigkeit der Position von MV2 automatisch nachgeführt, eventuell mit einer einstellbaren Schaltverzögerungszeit. Eine Anzeige der aktuellen Position der Magnetventile ist ebenfalls integriert.

Die Frequenz, mit der das Programm Daten abfragt oder Steuerimpulse aussendet, kann eingestellt werden. Ein minimaler Takt von 0,31 s ist möglich. Es werden die reale Laufzeit (d.h. die Zeit, die das Programm zur Abarbeitung der Befehle tatsächlich benötigt) sowie eine eventuelle Wartezeit angezeigt.

Da nicht zwingend jeder Datensatz, der gemessen wurde, auch gespeichert werden muß, läßt sich einstellen, nach wie vielen Sekunden ein Datensatz jeweils gespeichert werden soll. Unabhängig davon werden alle Durchläufe des Programms sowie die tatsächlich aufgezeichneten Datensätze gezählt.

Für den korrekten Ablauf des Programms muß eine Maximaltemperatur für den Mikrostrukturapparat vorgegeben werden, die gemessenen Werte von T4, T6, T7 und T8 werden mit dieser Temperatur verglichen. Sollte einer der Meßwerte höher sein als die Vorgabe, wird die Versuchsanlage automatisch abgeschaltet und das Unterprogramm „Datenaufnahme nach Nothalt“ wird aktiviert (vgl. Abschnitt 5.5.5 und 5.7).

5.5.3 Unterprogramm „Automatische Steuerung – Zeitsteuerung“

Das Unterprogramm zur automatischen Steuerung mit Zeitsteuerung funktioniert prinzipiell wie das in Abschnitt 5.5.2 beschriebene manuelle Steuerprogramm, weist jedoch einige Besonderheiten auf. So wird in diesem Unterprogramm jeder aufgenommene Datensatz auch abgespeichert – eine Auswahl wie in Abschnitt 5.5.2 beschrieben ist zwar möglich, aber nicht sinnvoll, da die automatische Steuerung eine Taktung der Temperatur im Subsekundenbereich zuläßt und der Temperaturverlauf dabei kontinuierlich aufgezeichnet werden sollte.

Ein im Vergleich zum Unterprogramm zur manuellen Steuerung zusätzlicher Schalter startet die automatische Taktung. Die Öffnungsdauer der Kühlpassage und die Schlußdauer der Kühlpassage können unabhängig voneinander eingestellt werden. Damit kann ein Split der Periodendauer in unterschiedlich lange Teilintervalle erzielt werden (vgl. Abschnitt 6). Diese Verfahrensweise war bisher mit keiner konventionellen Steuerung über z.B. Zeitgeber oder Regler erreichbar.

Die jeweilige Zeit, die das Magnetventil MV2 geöffnet oder geschlossen wird, wird vorgegeben. Magnetventil MV3 folgt jeweils automatisch mit einem in Millisekunden einstellbaren Zeitabstand. Standardmäßig ist dieser Zeitabstand auf 10 ms gesetzt, so daß keine relevante Schaltverzögerung auftreten sollte.

Mit dem Schaltvorgang eines Ventils wird ein Startzeitwert ermittelt und zwischengespeichert. Im Takt des Programmablaufs, also minimal alle 0,31 s, wird die Differenz aus aktueller Zeit und gespeichertem Schaltzeitpunkt ermittelt. Ist diese Differenz größer oder gleich der voreingestellten Öffnungsdauer oder Schlußdauer (Teilperiodendauer oder voreingestellter Split), wird ein Schaltimpuls initiiert und das Heiz-/Kühlverhalten umgekehrt. Die reale Öffnungs- oder Schlußdauer wird gemessen und angezeigt.

Das Unterprogramm arbeitet wie eine klassische Steuerung, weist also keinen Regelkreis auf und wird nicht auf die Messung eines Regelsignals hin abgestimmt.

Aus den bei Versuchen zum thermischen Verhalten von *FTC*-Mikrostrukturapparaten gewonnenen Daten (vgl. Abschnitt 6) läßt sich erkennen, daß die voreingestellten und die gemessenen Zeiten nicht übereinstimmen – in der Regel ist die reale Teilperiodendauer länger als die voreingestellte. Die Abweichung kann maximal den Wert der eingestellten Taktzeit des gesamten Unterprogramms annehmen – wenn nämlich im aktuell laufenden Zyklus die voreingestellte Teilperiodendauer gerade noch nicht erreicht war, im nächsten Zyklus jedoch überschritten wird. Dazu kommt noch die eingestellte Schaltverzögerungszeit je Magnetventil. Die Schaltdauer der Ventile selber liegt, laut Herstellerangaben, im Bereich von 3 ms bis 5 ms und ist daher nicht relevant. Die Erfahrung zeigt, daß im Mittel die Abweichung der tatsächlich gemessenen Teilperiodendauer von der voreingestellten Teilperiodendauer etwa 0,1 s bis 0,2 s beträgt. Dieser Wert kann für Teilperiodendauern von mehreren Sekunden vernachlässigt werden, während er bei Teilperiodendauern im Subsekundenbereich selbstverständlich berücksichtigt werden muß.

Zusätzlich zur automatischen Zeitsteuerung der Magnetventile MV2 und MV3 kann das Magnetventil MV1 manuell geöffnet und geschlossen werden oder automatisch für eine einstellbare Dauer geöffnet werden. Die automatische Öffnung erfolgt 10 ms nach dem Schließen des Magnetventils MV2.

Mit Öffnen des Ventils MV1 wird ein Pressluftpuls mit einem Druck von etwa 1,0 MPa durch die Kühlpassage des Mikrostrukturapparates geleitet. Dieser Puls reinigt die Mikrokanäle vom verbleibenden Kühlmedium und minimiert so den Holdup sehr effizient. Dadurch wird die thermische Masse des Mikrostrukturapparates wirksam vermindert und die Aufheizrate erhöht (vgl. Abschnitt 4.1.1). Eine Dauer von etwa 200 ms für diesen Pressluftpuls hat sich in zahlreichen Versuchen bewährt.

5.5.4 Unterprogramm „Automatische Steuerung – Temperatursteuerung“

Dieses Unterprogramm arbeitet ähnlich wie das Unterprogramm zur Zeitsteuerung. Im Unterschied zu dem in Abschnitt 5.5.3 beschriebenen Unterprogramm wurde jedoch ein Regelkreis integriert, wenn auch mit beträchtlicher Regelabweichung.

Als Regelsignal kann entweder die an T3 oder die an T5 gemessene Temperatur oder der arithmetische Mittelwert aus den Temperaturen T3 und T5 verwendet werden. Wie aus Abbildung 5-1 zu erkennen ist, werden beide Temperaturen innerhalb des Mikrostrukturapparates gemessen.

Der gewählte Meßwert wird mit einem vorgegebenen oberen und unteren Grenzwert verglichen. Übersteigt der Meßwert den oberen Grenzwert, wird das Magnetventil MV2 geöffnet und ein Kühlvorgang eingeleitet. Unterschreitet der Meßwert den unteren Grenzwert, wird MV2 geschlossen und ein Aufheizvorgang eingeleitet.

Die jeweilige Aufheiz- oder Abkühlzeit sowie die tatsächlich erzielte Maximal- oder Minimaltemperatur wird gemessen und aufgezeichnet. Das Magnetventil MV3 folgt MV2 analog zu dem schon in Abschnitt 5.5.3 beschriebenen Verhalten, ebenso das Magnetventil MV1, welches für den Pressluftpuls verwendet wird.

Das Verfahren hat den Vorteil, eine beliebige Temperaturdifferenz zwischen Maximal- und Minimalwert einstellen zu können, ohne sich auf Temperaturkennlinien verlassen zu müssen, die für jeden neuen Typ von Mikrostrukturapparat neu erstellt werden müssen. Unabhängig vom eingesetzten Mikrostrukturapparat wird immer mindestens die gewünschte Temperaturdifferenz erreicht – im Regelfall erzielt man eine höhere Temperaturdifferenz, da im schlechtesten möglichen Fall eine Taktperiode des Gesamtprogramms, also minimal 0,31 s, zu lange gekühlt oder beheizt wird.

Aus den in Abschnitt 6 gezeigten Ergebnissen läßt sich jedoch erkennen, daß die Abweichungen nur wenige Grad betragen und daher bei den in der vorliegenden Arbeit vorgenommenen qualitativen Grundlagenuntersuchungen nicht ins Gewicht fallen. Für präzisere Messungen, die auch genaue Temperaturverläufe einbeziehen sollten, muß allerdings die Meß- und Regelhardware dahingehend optimiert werden, daß schnellere Regelkreise aufzubauen sind. Eine Möglichkeit wäre z.B. die Integration eines schnellen, auf das spezielle thermische Verhalten von Mikrostrukturapparaten abgestimmten Leistungsreglers, wie er von Li (2002) beschrieben wird.

Grenzen sind diesem Verfahren auch bezüglich der voreingestellten Versorgungsspannung der Heizelemente gesetzt. Bei sehr hohen Spannungswerten wird die untere Grenztemperatur möglicherweise nicht mehr erreicht, was zu einem ständigen Verbleib in der Abkühlphase führt. Eine Anpassung der Versorgungsspannung muß vorgenommen werden. Auch hierfür könnte die Integration eines schnellen Regelkreises für die Versorgungsspannung sowie die Verwendung von schnellen, regelbaren Leistungsthyristoren in der Spannungsversorgung Abhilfe schaffen. An dieser Stelle soll auf die genannten Möglichkeiten nicht weiter eingegangen werden.

5.5.5 Unterprogramm „Datenaufnahme nach Nothalt“

Alle bisher beschriebenen Unterprogramme enthalten einen Temperaturvergleich der gemessenen Temperatur des eingesetzten Mikrostrukturapparates mit einem vorgegebenen oberen Grenzwert. Sollte dieser Grenzwert erreicht oder überschritten werden, wird das entsprechende Unterprogramm automatisch beendet, die Ausgabewerte, z.B. die Steuerspannung für die Stromversorgung der Heizelemente, auf die Grundwerte initiiert und das Unterprogramm „Datenaufnahme nach Nothalt“ gestartet.

Dieses Programm dient ausschließlich zur Datensicherung und dem kontrollierten Abkühlen des Mikrostrukturapparates, es können keinerlei Steuerungen oder Regelungen vorgenommen werden. Die Magnetventile MV1 bis MV3 werden automatisch in ihre Grundstellung geschaltet und in diesem Zustand gehalten, die Steuerspannung für die Stromversorgung der Heizelemente wird auf konstant 0,0 V gehalten und ist für die Bedienung gesperrt. Temperaturen und Drücke werden weiterhin wie bisher gemessen und aufgezeichnet, im vorliegenden Fall jedoch nur noch mit einer Programmtaktrate von 1,0 Hz. Jeder dreißigste Datensatz wird aufgezeichnet. Optische und akustische Warnsignale zeigen an, daß ein Notfall eingetreten ist und die Versuchsanlage in einen kontrollierten Zustand gebracht wird.

5.5.6 Unterprogramm „Datenscreening“

Das Unterprogramm „Datenscreening“ dient zur schnellen Übersicht der aufgenommenen Temperaturdaten. Die Signalverläufe der Temperaturen T3, T7 und T8 (vgl. Abbildung 5-1) eines beliebig auswählbaren, zuvor gespeicherten Datensatzes werden auf dem Bildschirm dargestellt.

5.6 Funktionsweise der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten

Die Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten wird in der Regel halbautomatisch betrieben. Während sowohl der Volumenstrom des Reaktionsgasgemischs als auch der Volumenstrom des Kühlmediums manuell eingestellt werden müssen, erfolgt die Steuerung der übrigen Anlagenteile mit Hilfe der in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Programmteile, die, nach einmaligem Start, auch vollautomatisch ablaufen können. Es ist zur Zeit jedoch nicht zu empfehlen, die Anlage ohne Aufsicht zu betreiben.

Zunächst werden beim Betrieb die Magnetventile MV1 bis MV3 in die korrekten Positionen geschaltet, so daß das Reaktionsgasgemisch durch den Mikrostrukturapparat strömt und das Kühlmedium durch die Bypassleitung am Mikrostrukturapparat vorbei fließen kann. Anschließend kann mit Hilfe der Steuerspannung die Leistung der in den Mikrostrukturapparat integrierten Heizelemente auf einen konstanten Wert eingestellt werden. Infolge dessen steigt die Temperatur des Mikrostrukturapparates, ein Aufheizteilzyklus beginnt.

Während des gesamten weiteren Versuchs wird die gewählte elektrische Heizleistung konstant gehalten.

Um nun den Abkühlteilzyklus zu starten, wird entweder manuell, in Abhängigkeit der voreingestellten Zeit oder in Abhängigkeit der Temperatur, wie in den Abschnitten 5.5.2, 5.5.3 und 5.5.4 beschrieben, zunächst das Magnetventil MV2 geöffnet und damit die Kühlpassage des Mikrostrukturapparates mit einem Wärmeübertragerfluidstrom beaufschlagt. 10 ms nach dem Öffnen von MV2 wird das Magnetventil MV3 und damit die Bypassleitung geschlossen. Das Wärmeübertragerfluid strömt durch die Kühlpassage des Mikrostrukturapparates und die Temperatur des Mikrostrukturapparates sinkt.

Zum Start eines neuen Aufheizteilzyklus wird, wiederum in Abhängigkeit der genannten Werte, zunächst das Magnetventil MV3 und damit die Bypassleitung geöffnet, 10 ms danach wird MV2 geschlossen. Das Wärmeübertragerfluid strömt durch den Bypass am Mikrostrukturapparat vorbei, die Temperatur des Mikrostrukturapparates beginnt wiederum zu steigen.

In verschiedenen Experimenten zeigte sich, daß der - wenn auch geringe - Holdup an Wärmeübertragerfluid innerhalb des Mikrostrukturapparates das Aufheizverhalten des Mikrostrukturapparates verlangsamt, da der Holdup mitgeheizt werden muß und dabei, je nach Temperaturbereich, eventuell verdampft wird.

Das Aufheizverhalten des Mikrostrukturapparates in den Aufheizteilzyklen wird daher, wie schon zuvor beschrieben, durch Einbeziehen des Magnetventils MV1 verbessert: 10 ms nach dem Schließen von MV2 wird MV1 für eine voreinstellbare Zeitspanne geöffnet. Ein Pressluftpuls mit einem Druck von etwa 1,0 MPa reinigt den Mikrostrukturapparat von noch verbliebenen Resten des Wärmeübertragerfluids und reduziert somit effizient die thermische Masse (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Eine periodische Wiederholung der beschriebenen Vorgänge führt zu einer zyklischen, sehr gut steuerbaren Temperaturänderung des Mikrostrukturapparates zwischen zwei einstellbaren Extremwerten oder mit einstellbaren Teilperiodendauern. Maximal kann eine Frequenz der Abfolge aus Aufheizen und Abkühlen von 1,6 Hz erzielt werden – höhere Frequenzen lassen die verwendeten Hardwarekomponenten des Meß- und Regelsystems nicht zu. Die sich dabei einstellende Temperaturerhöhung bzw. Abkühlung ist eine Funktion der an die Heizelemente angelegten Versorgungsspannung.

In Abhängigkeit des zu untersuchenden Reaktionssystems stellt sich jedoch die Frage, ob es sinnvoll ist, die angegebene Maximalfrequenz anzuwenden, oder ob eine niedrigere Frequenz nicht ausreichend ist.

5.7 Sicherheitseinrichtungen

Die Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten ist mit mehreren unabhängigen Sicherheitssystemen ausgestattet.

Zunächst läßt sich die Versuchsanlage nur dann vollständig in Betrieb setzen, wenn verschiedene Voraussetzungen erfüllt sind. So muß der Förderdruck des Kühlmediums kleiner als 1,4 MPa sein, wobei die Durchflußmenge mindestens $5,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ betragen muß. Ein Drucksensor P2 und ein Durchflußmesser MFM3 dienen der Überwachung.

Ein Durchflußmesser MFM2 mißt das Strömungsvolumen des Wärmeübertragerfluids zwischen mobiler Kühleinheit und Pumpe, welches immer zwischen minimal $0,5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ und maximal $72,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ liegen muß.

Die Temperaturen T4 und T6 des Mikrostrukturapparates müssen unterhalb einer vorgegebenen Grenztemperatur liegen. Der Wert dieser Grenztemperatur ist standardmäßig auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt, kann aber beliebig variiert werden, um diese Sicherheitseinrichtung an die Gegebenheiten des gerade untersuchten Prozesses anzupassen.

Die Eintrittstemperatur des Reaktionsgasgemischs T2 und die Eintrittstemperatur des Wärmeübertragerfluids T1 dürfen nur innerhalb eines genau definierten Temperaturbereichs liegen.

Die Meßsignale aller soeben beschriebenen Sensoren werden an jeweils ein von der Anlage zum *thermisch instationären Betrieb* unabhängiges externes Anzeigergerät geleitet, das über mindestens ein Alarmrelais verfügt. An die Alarmrelais ist eine Durchgangsleitung angeschlossen, die die Steuerspannung für Lastrelais zur Ansteuerung sowohl der Sicherheits-Magnetventile der Gasversorgung als auch der Stromversorgung der Heizelemente des Mikrostrukturapparates liefert.

Sollte auch nur einer der genannten Sensoren ausfallen oder ein Meßwert nicht im definierten Bereich liegen, wird automatisch sowohl die elektrische Beheizung des Mikrostrukturapparates als auch die Zufuhr der Reaktionsgase abgeschaltet und verriegelt – eine Behebung des Fehlers und ein manuelles Anfahren der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten in einem genau überwachten Zustand ist dann erforderlich.

Alle Stromkreise, die zur Versorgung irgendwelcher Komponenten der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten verwendet werden, sind mit Hilfe von Fehlerstromschutzschaltungen gegen elektrische Fehler geschützt – der maximal mögliche Fehlerstrom wurde zu 12 mA bei 15,3 V gemessen, die Abschaltzeit beträgt im Durchschnitt 24 ms.

Wie schon in den vorhergehenden Abschnitten angesprochen, weist auch das Meß- und Regelprogramm selbst zahlreiche Sicherheitsabfragen wie z.B. die Abfrage von zu hohen Temperaturen oder zu hohen Drücken, zu niedrigen Durchflußwerten usw. auf. Alle Sicherheitsabfragen innerhalb des Meß- und Regelprogramms führen im Fehlerfall zu einer automatischen Abschaltung und dem Start des Unterprogramms „Datenaufnahme nach Nothalt“ (vgl. Abschnitt 5.5.5).

6 Simulation und experimentelle Ergebnisse zum thermischen Verhalten

Um die Leistungsfähigkeit der *FTC-Reaktoren* einschätzen zu können, war es notwendig, ein Modell für das thermische Verhalten aufzustellen, auf diesem Modell basierende Simulationen zu berechnen sowie grundlegende thermische Experimente durchzuführen.

Die Simulation des thermischen Verhaltens kann Daten für eine eventuell notwendige Designänderung schon vor der Herstellung von Mikrostrukturapparaten liefern. Sie ist somit in der Zwischenzeit ein allgemein anerkanntes und nahezu unabdingbares Werkzeug der Prozessentwicklung geworden. Da die Modellbildung insbesondere im Bereich der Mikrosystemtechnik jedoch noch mit großen Unsicherheiten behaftet ist, kann eine Simulationsrechnung nicht allein bestehen und muß grundsätzlich durch vergleichende Experimente bestätigt werden. Ziel der Simulationsrechnungen in der vorliegenden Arbeit ist es, schon möglichst frühzeitig zu klären, ob der Aufbau eines Mikrostrukturapparates nach den in Abschnitt 4 getroffenen Annahmen zumindest näherungsweise zu den angestrebten Ergebnissen führen kann oder nicht. Die experimentellen Untersuchungen der Mikrostrukturapparate werden zunächst zur Bestätigung des Simulationsmodells verwendet. Darüberhinaus vermitteln die Experimente zum thermischen Verhalten jedoch einen guten Eindruck von der Leistungsfähigkeit, der Effizienz sowie den Einsatzgrenzen der entwickelten Mikrostrukturapparate.

Die Experimente wurden sowohl rein manuell gesteuert als auch zeitgesteuert und temperaturgesteuert durchgeführt. Dazu wurden jeweils die in den Abschnitten 5.5.3, 5.5.4 und 5.5.5 beschriebenen Unterprogramme genutzt.

Mit Hilfe der thermischen Tests wurden die kürzest möglichen Teilperiodendauern, die derzeit maximal möglichen Temperatursprünge sowie das Totzeit- und Regelverhalten der *FTC-Reaktoren Typ 1* und der einzelnen Unterprogramme des Steuerungssystems der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* untersucht. Die Ergebnisse wurden manuell ausgewertet und analysiert.

6.1 Modell und Simulation des thermischen Verhaltens

Um das thermische Verhalten der Mikrostrukturapparate zu simulieren, wurde ein schmaler Bereich eines *FTC-Reaktors* mit Hilfe des CFD-Programms FLUENT modelliert und anschließend die Temperaturverteilung innerhalb dieses Ausschnittes des Mikrostrukturapparates im instationären Betrieb berechnet. Entsprechende Modellierungen und Berechnungen für den *thermisch stationären Betrieb* anderer Mikrostrukturapparate wurden von Brandner et al. /2/ (2000), Schubert et al. (2001) und Wenka et al. (2002) vorgestellt. Instationäre Vorgänge wurden von Stief et al. (2001), Stief /2/ (2001) sowie Erickson et al. (2002) beschrieben.

Es erwies sich als außergewöhnlich aufwendig, einen der zum *Fast Temperature Cycling* verwendeten Mikrostrukturapparate komplett zu modellieren und an dem dargestellten Modell entsprechende Simulationsrechnungen bezüglich des thermischen Verhaltens durchzuführen. Der Grund hierfür ist in der Komplexität der Mikrostruktur zu finden. Um eine räumliche Auflösung der Temperaturverteilung innerhalb der Mikrostrukturapparate mit ausreichender Genauigkeit durchführen zu können, hätten insgesamt mehr als drei Milliarden Simulationspunkte berechnet werden müssen. Dies hätte jedoch den zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt.

Auch konnte kein Phasenübergang (Verdampfen) innerhalb der Mikrokanäle simuliert werden. Die Simulationstechnik für Phasenübergänge befindet sich noch im Versuchsstadium. Es gibt keine verlässlichen Aussagen darüber, nach welchem Mechanismus ein Fluid innerhalb von Mikrostrukturapparaten verdampft. Zwei mögliche Verdampfungsszenarien werden seit einiger Zeit kontrovers diskutiert, das Blasensieden und das Filmsieden (vgl. z.B. Peng et al. (1993), Peng et al. (1998), Peng et al. /2/ (1998), Kandlikar (2002)).

Zur weiteren Vereinfachung wurde ein Bereich aus einem *FTC-Reaktor Typ 2* simuliert. Ein Reaktor des Typs 1 konnte nicht zur Simulation verwendet werden, da für das Strömungsverhalten innerhalb der winklig verlaufenden Kanalstrukturen der Reaktionsgaspassage kein bestätigbares Simulationsmodell gefunden oder entwickelt werden konnte.

Auch die Simulation der Kühlmediumpassage war deutlich schwieriger aufgrund der ungewöhnlichen Winkelanordnung der Kanäle sowie der Reduzierung der Kanalzahl beim Übergang von der inneren Kühlzone zu den Anströmbereichen (vgl. Abbildung 4-6). Die Modellrechnungen sollen jedoch nur einen Anhaltspunkt dafür liefern, ob das angestrebte Temperaturverhalten überhaupt möglich ist oder nicht. Daher ist es sinnvoll und zulässig, das Simulationsproblem zu vereinfachen.

Die Modellierung wurde auf einen zentralen Bereich eines *FTC-Reaktors Typ 2* beschränkt. Es wurde eine Doppelschleife der Mäanderstruktur und eine ausschließlich lineare Anordnung der Kühlkanäle mit einer direkt darunter liegenden Heizpatrone ausgewählt und modelliert. In Abbildung 6-1 ist eine Prinzipskizze des modellierten Mikrostruktursystems dargestellt.

Der größte auftretende Fehler, der bei dieser Art der Modellierung in Betracht zu ziehen ist, betrifft die Randgebiete des Mikrostrukturapparates, die im oben beschriebenen Modell selbstverständlich nicht erfaßt werden. Insbesondere kann das berechnete Temperaturverhalten des Gasstromes nicht experimentell bestätigt werden, da bei hinreichend schneller Taktrate im instationären Betrieb die nicht gekühlten Randbezirke der Gaspassage für eine Mittelwertbildung der Gastemperatur sorgen (Verhalten eines Temperaturtießpaßfilters, vgl. Abb. 6-16 sowie Abschnitt 6.2.4). Die Messung der Gastemperatur innerhalb der Reaktionskanäle ist zur Zeit nicht möglich.

Für eine erste, grundlegende Modellierung des prinzipiellen thermischen Verhaltens des Mikrostrukturapparates können die Randeffekte jedoch vernachlässigt werden, sofern man annimmt, daß das Gas innerhalb des Mikrostrukturapparates die Temperatur des umgebenden Metalls erhält und daß bei konstanter elektrischer Beheizung eine konstante Wärmestromdichte von der Heizpatrone an den Mikrostrukturapparat übergeht. Aufgrund der geringen spezifischen Wärmekapazitäten von Gasen und des geringen Massenstroms ist diese Annahme zulässig und sinnvoll. Zu einem späteren Zeitpunkt sollte eine präzisere Modellierung eines kompletten Mikrostrukturapparates durchgeführt werden.

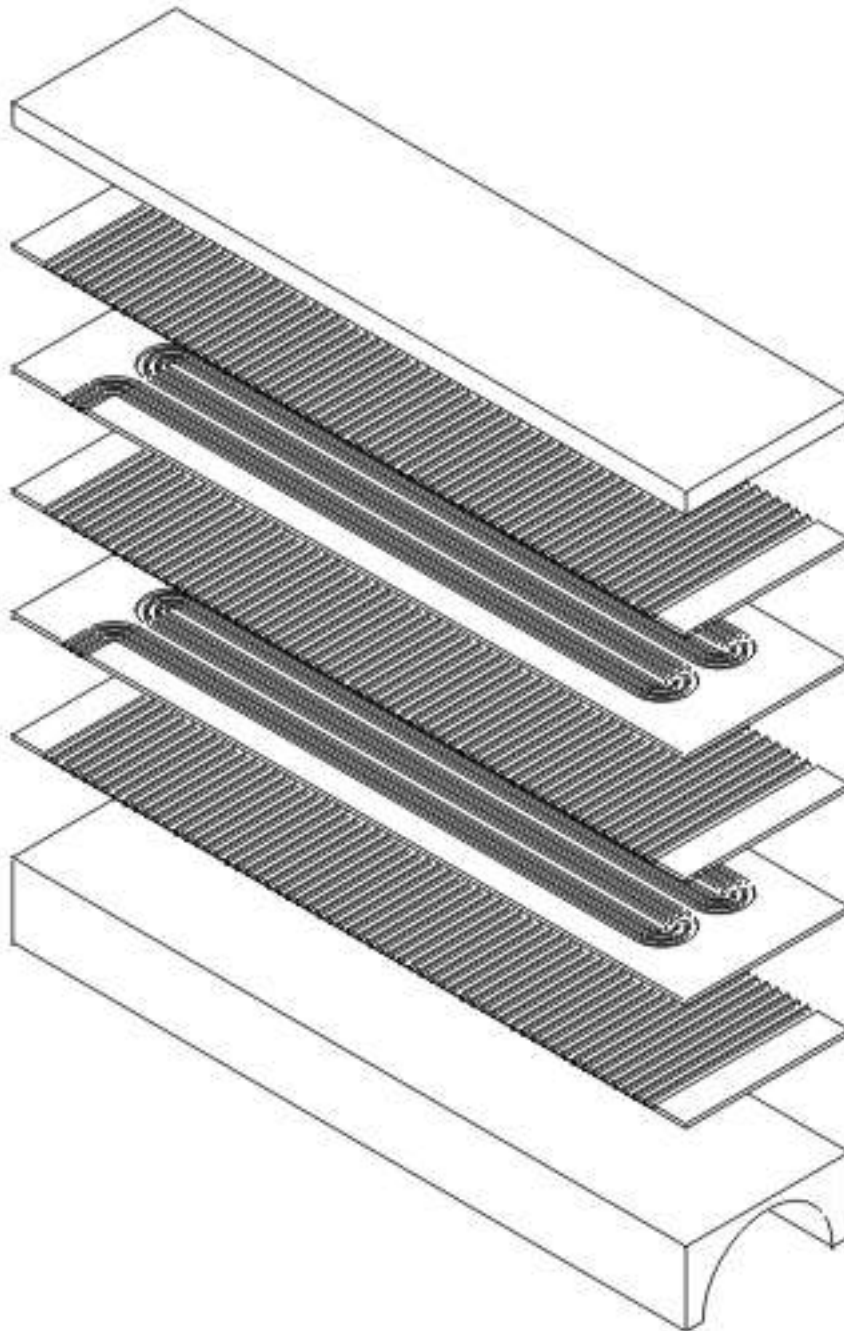


Abb. 6-1 Skizze des mit Hilfe des CFD-Programms FLUENT simulierten Bereichs eines *FTC-Reaktors Typ 2*. Über einer einzelnen Heizpatrone wurde eine abwechselnde Schichtung von Kühlpassagenfolien und Reaktionspassagenfolien simuliert.

Zur Simulation des thermischen Verhaltens während des *thermisch instationären Betriebs* wurden die in Tabelle 6-1 angegebenen Parameter verwendet. Die Temperatur des ausgewählten Simulationsbereichs wurde für sechs Punkte unabhängig voneinander berechnet. In Abbildung 6-2 sind die Berechnungspunkte markiert. In dieser Abbildung kann jedoch nur die ungefähre Lage angegeben werden, die tatsächlichen Berechnungspunkte wurden in einem Simulationsgitter dreidimensional festgelegt. Die Lage des jeweiligen Punkts wurde so gewählt, daß er im Zentrum eines Kanals der Reaktionsgaspassage zu liegen kam. Abbildung 6-3 zeigt ein Bild des dreidimensionalen Modells. Die eingezeichneten Linien begrenzen die Gitterzellen der simulierten Oberflächenelemente. Die Temperatur jeder Gitterzelle wurde berechnet.

Das stationäre Verhalten des *FTC-Reaktors Typ 2* wurde nicht eingehend untersucht – Temperatursimulationen von stationär betriebenen, elektrisch beheizten Mikrostrukturapparaten finden sich z.B. bei Wenka et al. (2002).

Mit den in Tabelle 6-1 angegebenen Parametern wurden die Temperaturen an den in Abbildung 6-2 angedeuteten Punkten für insgesamt drei Temperaturzyklen berechnet. Der berechnete Temperaturverlauf ist in Abbildung 6-4 dargestellt. Auffallend ist hier, daß die für Punkt 1 berechnete Temperatur deutlich niedriger liegt als die für die übrigen Punkte berechneten Temperaturwerte. Punkt 1 liegt relativ nahe am simulierten Eintritt des Kühlmediums und relativ weit weg von der simulierten Wärmequelle, so daß hier für die Temperatur insgesamt niedrigere Werte berechnet wurden als für die übrigen fünf Punkte.

In Abbildung 6-5 ist der zeitliche Verlauf des Mittelwerts aus den berechneten Temperaturwerte der einzelnen Simulationspunkte dargestellt. Zum Vergleich wurden die Meßwerte eines Experiments mit vergleichbaren Prozeßparametern ebenfalls dargestellt.

Parameter	Werte
Eintritts- / Austrittstemperatur des Kühlmediums [°C] (Wasser)	18,0 / berechnet
Massenstrom des Kühlmediums [kg · h ⁻¹] (Wasser)	28,0
Eintritts- / Austrittstemperatur der Reaktionsgasmischung [°C] (CO / O ₂ / N ₂)	26,0 / berechnet
Eintritts- / Austrittsdruck der Reaktionsgasmischung [MPa] (CO / O ₂ / N ₂)	0,25 / 0,10
Reaktionsgasvolumenstrom [ml · min ⁻¹ (STP)]	100,0
Applizierte elektrische Leistung (Gesamt / simulierter Bereich) [W]	1080 / 180
Aufheizdauer / Abkühldauer [s]	3,0 / 3,0

Tab. 6-1: Parameter und Rechenwerte für die CFD-Simulationsrechnungen mit FLUENT.

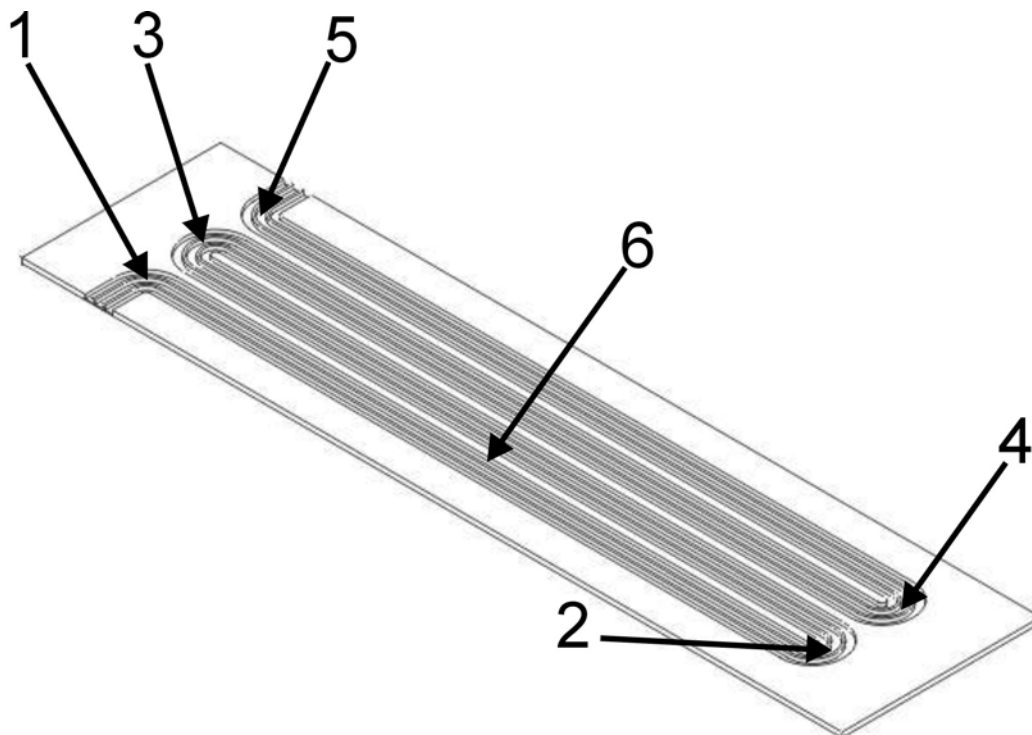


Abb. 6-2 Ungefähre Lage der Punkte der Temperatursimulation. Die Punkte 1 bis 6 wurden für das Simulationsprogramm jeweils in das Zentrum des mittleren Reaktionsgaskanals der Reaktionspassage gelegt.

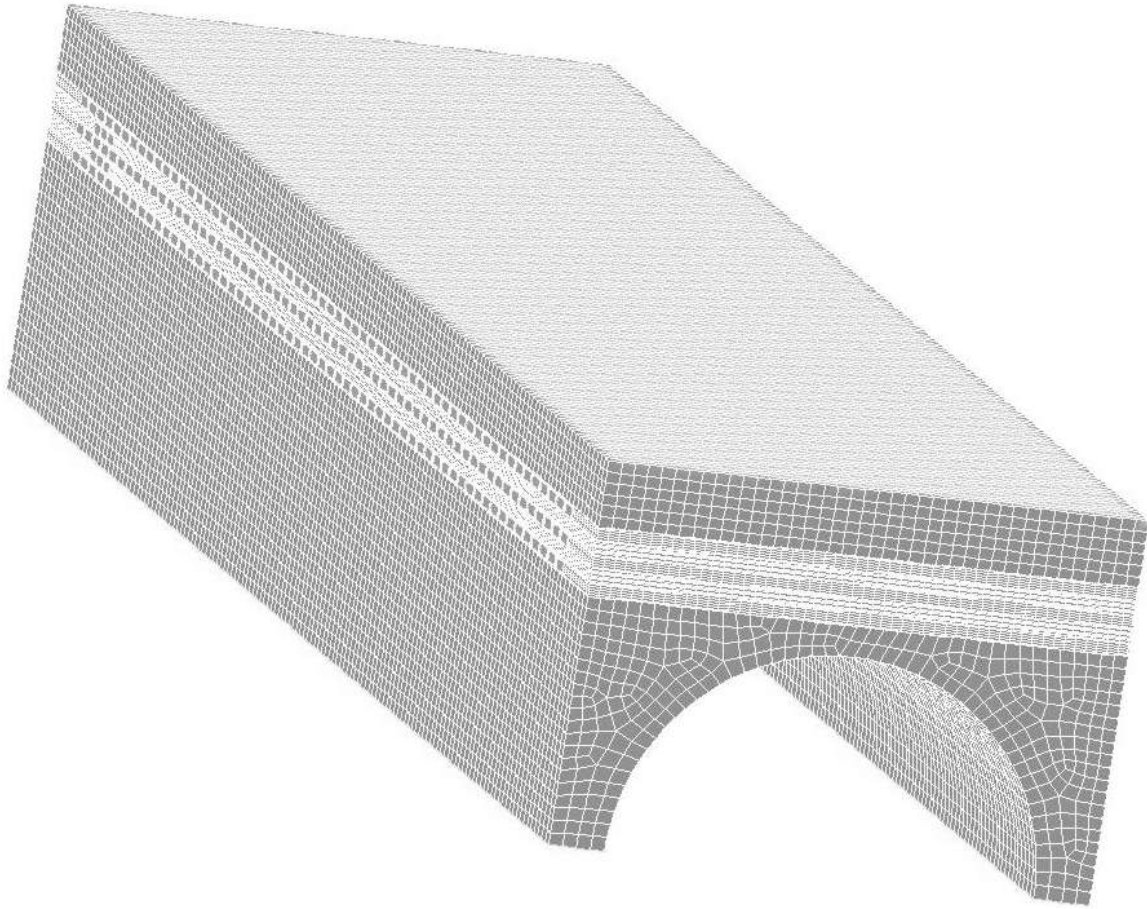


Abb. 6-3 Solidmodell des simulierten Bereichs eines *FTC-Reaktors Typ 2*. Die aufgezzeichneten Gitterlinien begrenzen die Berechnungszellen an der Oberfläche. Nicht dargestellt sind die Gitterlinien im Inneren des Modells.

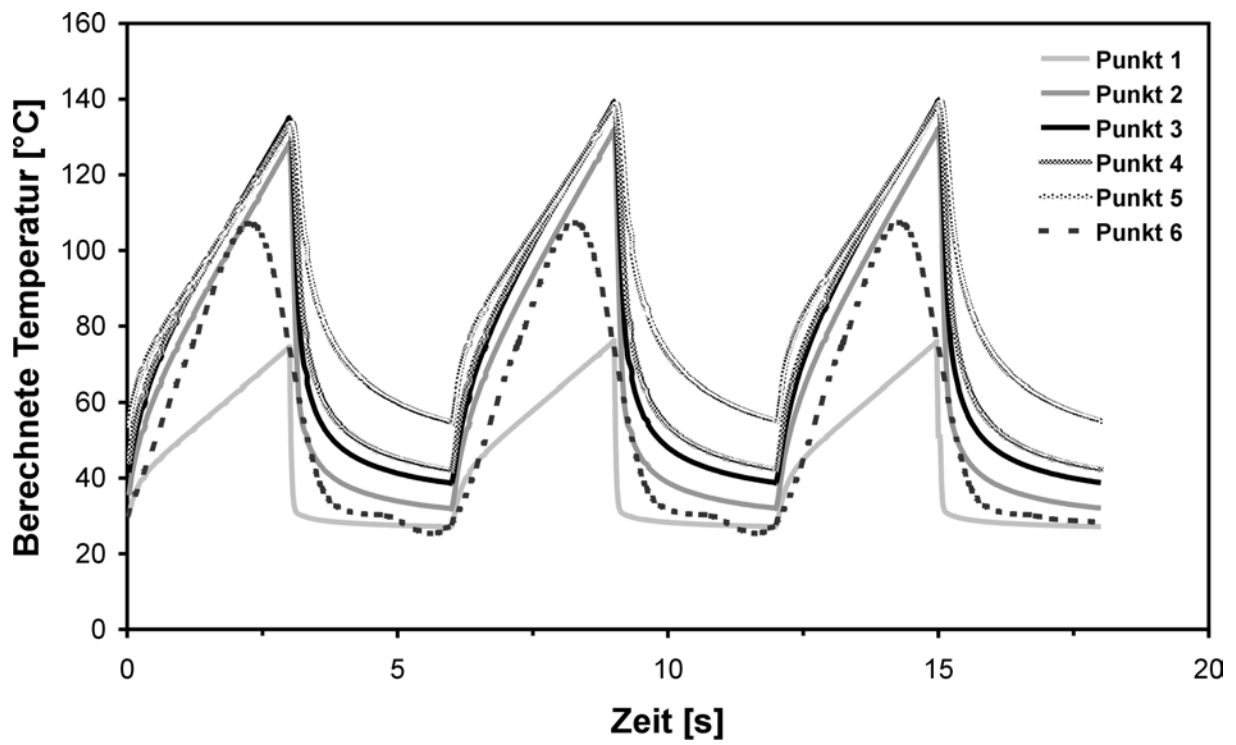


Abb. 6-4 Temperaturverläufe für die sechs angegebenen Simulationspunkte.

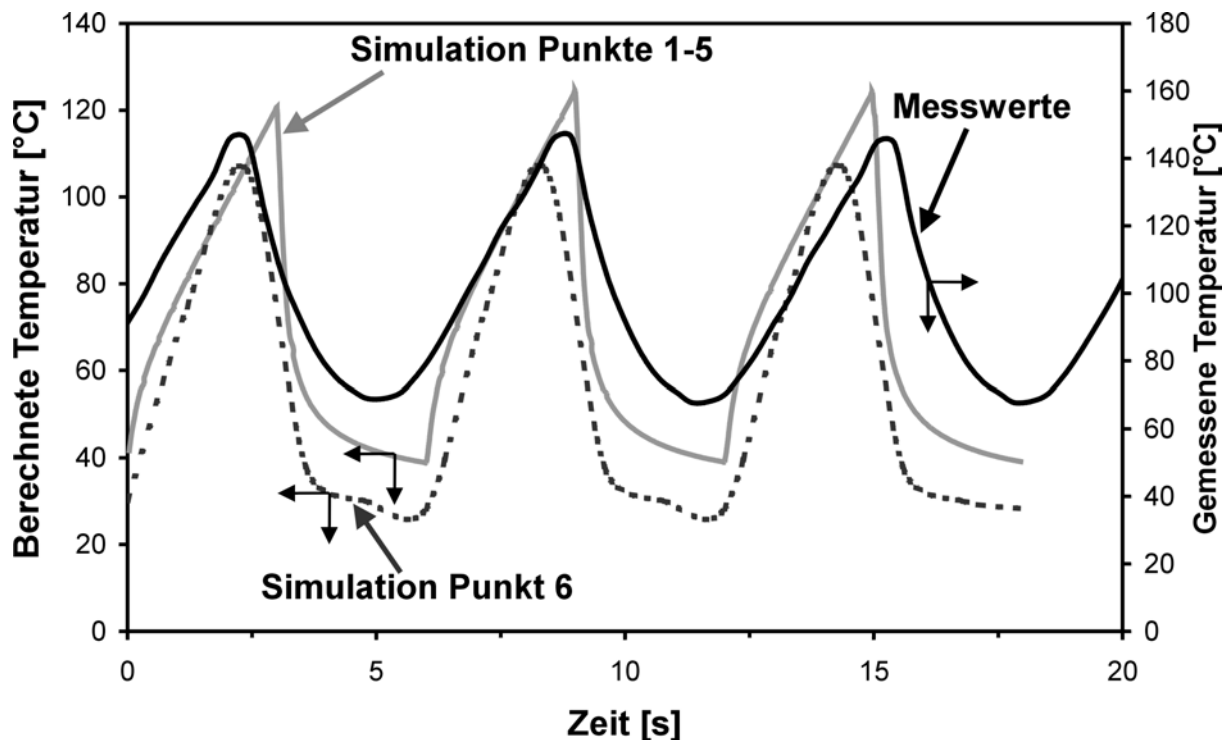


Abb. 6-5 Vergleich zwischen dem Mittelwert des simulierten Temperaturverlaufs, den simulierten Temperaturwerten am Punkt 6 und dem Mittelwert eines experimentell ermittelten Temperaturverlaufs. Für das Experiment wurden die gleichen Parameter verwendet, die auch als Grundlage zur Berechnung der Temperaturwerte dienten.

Aus Abbildung 6-5 ist zu erkennen, daß zwischen Simulation und Experiment doch Abweichungen bestehen. Dies ist jedoch vermutlich zu einem großen Teil auf die unterschiedlichen Mikrostrukturen zurückzuführen, die für Simulation und Experiment verwendet wurden. Wie bereits erwähnt, wurde zur Simulation ein vereinfachtes Teilstück eines *FTC-Reaktors Typ 2* verwendet. Auch wurden keine Randeffekte oder Wärmeleitung an die Umgebung betrachtet. Die Position der Simulationspunkte wurde genau ins Zentrum eines Reaktionsgaskanals gelegt.

Die experimentellen Daten wurden mit einem *FTC-Reaktor Typ 1* ermittelt. Die Meßpunkte der Temperaturen, deren Meßwerte anschließend gemittelt wurden, lagen innerhalb des Heizpatronenaufnahmeblocks, direkt unterhalb der ersten Kühlungsschicht und relativ nahe am Rand des Reaktors. Zudem wurde im Experiment vermutlich ein Teil der eingekoppelten Wärme an die Anschlußleitungen abgegeben, so daß der niedrigere Temperaturhub in Abbildung 6.5 erklärbar ist. Insgesamt stimmen die Temperaturverläufe recht gut überein. Die im Vergleich zur Simulation verlängerte Periodendauer erklärt sich aus den in Abschnitt 5.5.3 und 5.5.4 erläuterten Ungenauigkeiten der experimentellen Bestimmung der Periodendauer.

Insgesamt läßt sich aus den Ergebnissen der Simulationsrechnungen schließen, daß ein *thermisch instationärer Betrieb* von Mikrostrukturapparaten mit kurzen Teilperiodendauern (*Fast Temperature Cycling*) möglich sein sollte. Diese Annahme konnte anschließend experimentell vollständig bestätigt werden.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß ganz offensichtlich im *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten Rand- und Designeffekte eine größere Rolle spielen als zunächst vermutet. So zeigen sich anhand des Vergleichs der Ergebnisse der Simulationsrechnungen und der experimentellen Ergebnisse deutliche Abweichungen in Kurvenform und Temperaturhub. Für eingehendere Untersuchungen sollte daher sowohl die Modellbildung verbessert als auch die Auflösung (Anzahl der berechneten Zellen) erhöht werden. Nur auf diese Weise lassen sich Simulationsergebnisse erstellen, die ein meßbares thermisches Verhalten annähernd genau wiedergeben und somit als Designhilfe zum Entwurf neuer Mikrostrukturapparate zum *thermisch instationären Betrieb* dienen können.

6.2 Durchführung der Experimente

Experimente zur Feststellung des thermischen Verhaltens der Mikrostrukturapparate zum *Fast Temperature Cycling* wurden grundsätzlich in drei Stufen durchgeführt.

Zunächst wurde ein *FTC-Reaktor Typ 1* in die Versuchsanlage eingebaut. Je nach gewünschtem Versuchsablauf wurde ein konstanter Stickstoffvolumenstrom zwischen $0,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) und $500,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) zur Simulation des Reaktionsgasvolumenstroms eingestellt. Es zeigte sich jedoch schon bei den ersten Versuchen, daß der Gasstrom aufgrund der geringen spezifischen Wärmekapazität der verwendeten Gase keinen messbaren Einfluß auf das thermische Verhalten der Mikrostrukturapparate hat. Daher wurden nahezu alle Versuche zur Ermittlung des thermischen Verhaltens mit einem Gasvolumenstrom von $200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) durchgeführt. Der Vordruck ergab sich hierbei zu etwa $0,25 \text{ MPa}$, der Druckverlust zu ungefähr $0,15 \text{ MPa}$.

Mit Hilfe des Unterprogramms zur manuellen Steuerung (vgl. Abschnitt 5.5.2) wurde eine grundlegende Spannungs-Temperaturkennlinie sowohl mit als auch ohne Kühlmediestrom sowie (simuliertem) Reaktionsgasstrom aufgestellt. Für die Versuche wurde eine bestimmte Durchflußmenge des Kühlmediums festgelegt und konstant gehalten. Anschließend wurde die Ausgangsspannung des Regelnetzteils schrittweise erhöht. 5 Minuten nach jeder Spannungserhöhung wurde die Temperatur der Thermoelemente T3 und T5 gemessen und aufgezeichnet, bis die aus Sicherheitsgründen vorgegebene Maximaltemperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt war oder aus einem anderen Grund eine Abschaltung der Anlage erforderlich wurde.

Bei diesen Versuchen stellte sich ein Kühlmediumstrom von $28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ als sinnvoll heraus. Bei diesem Volumenstrom wurde ein Druckverlust von etwa $0,9 \text{ MPa}$ über der Kühlpassage erzielt. Ein Vordruck von ca. $1,0 \text{ MPa}$ stellte sich ein. Bei diesen Werten ergeben sich genügend große Reserven bis zum Ansprechen der Sicherheitseinrichtungen.

Als zweite Stufe wurden in weiteren Experimenten Messungen des Temperaturverhaltens mit der in Abschnitt 5.5.3 beschriebenen Zeitsteuerung der Versuchsanlage durchgeführt. Dabei wurde, wie oben bereits erwähnt, jeweils ein Stickstoffvolumenstrom von $200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) verwendet, um einen Reaktionsgasstrom zu simulieren. Der Volumenstrom des Kühlmediums wurde bei $28,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ konstant gehalten.

Es wurden hauptsächlich Experimente mit konstanter Ausgangsspannung des Regelnetzteils bei kürzer werdender Periodendauer durchgeführt. Daneben wurden jedoch auch Experimente durchgeführt, bei denen eine möglichst gleiche Differenz zwischen Maximal- und Minimaltemperatur der einzelnen Teilperioden erzielt werden sollte. Dazu wurden die Volumenströme wie im ersten Fall eingestellt und die Ausgangsspannung des Regelnetzteils so variiert, daß bei kürzer werdender Periodendauer immer eine Temperaturdifferenz von 100 K erzielt werden konnte.

Auch das thermische Verhalten der Mikrostrukturapparate bezüglich des Splits der Teilperiodendauer wurde untersucht. Dazu wurde ein konstanter Kühlmediumvolumenstrom und ein konstanter Stickstoffvolumenstrom eingestellt. Anschließend wurde, bei konstanter Ausgangsspannung des Regelnetzteils, die Dauer der Abkühlteilperiode konstant gehalten und die Dauer der Aufheizteilperiode langsam erhöht, bis beide Teilperioden gleich lang waren. Danach wurde die Dauer der Abkühlteilperiode verkürzt und die Dauer der Aufheizteilperiode konstant gehalten. Meßkurven der beschriebenen Experimente sind in Abbildung 6-20 und 6-21 dargestellt.

Schließlich wurde als dritte Stufe der Untersuchungen zum thermischen Verhalten der Mikrostrukturapparate das in Abschnitt 5.5.4 beschriebene Unterprogramm zur Temperatursteuerung verwendet. Hierzu wurde sowohl ein konstanter Kühlmediumvolumenstrom von $28,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ als auch ein konstanter Stickstoffstrom von $200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) eingestellt. Anschließend wurden verschiedene Grenztemperaturen vorgegeben und die benötigte Teilperiodendauer zum Erreichen der jeweiligen Grenzen gemessen.

Getestet wurden sowohl *FTC-Reaktoren Typ 1*, die diffusionsgeschweißt waren, als auch *FTC—Reaktoren Typ 1*, bei denen die einzelnen Komponenten mittels Elektronenstrahlschweißen verbunden worden waren. Da die Ergebnisse für die unterschiedlich hergestellten Mikrostrukturreaktoren keine signifikanten Unterschiede aufweisen, wird im Folgenden auf eine getrennte Diskussion verzichtet.

In Anhang A ist eine Aufstellung der verwendeten experimentellen Parameter zu finden.

6.2.1 Thermische Tests mit manueller Steuerung

In Abbildung 6-6 ist eine Temperaturkennlinie eines *FTC-Reaktors Typ 1* und die zugehörige Austrittstemperatur des Gasstroms in Abhängigkeit der angelegten Spannung für einen Versuch ohne Kühlmediumstrom sowie die entsprechenden Temperaturkennlinien für den gleichen Reaktor mit einem Kühlmediumstrom von $28,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ Wasser dargestellt. Es wurde eine Abweichung von $\pm 5 \%$ in der Grafik mit eingetragen. Diese Abweichung stellt einen Erfahrungswert dar, der durch zahlreiche Experimente gewonnenen wurde und in dem auch die in Abschnitt 5 genannten Fehler der Meßdatenerfassungsgeräte einbezogen wurden.

Wie in Abbildung 6-6 zu erkennen, steigt die Temperatur des Reaktors ohne Kühlmittelstrom schon bei relativ geringen Spannungen steil an, während mit Kühlmittelstrom ein deutlich langsamerer Temperaturanstieg vorliegt.

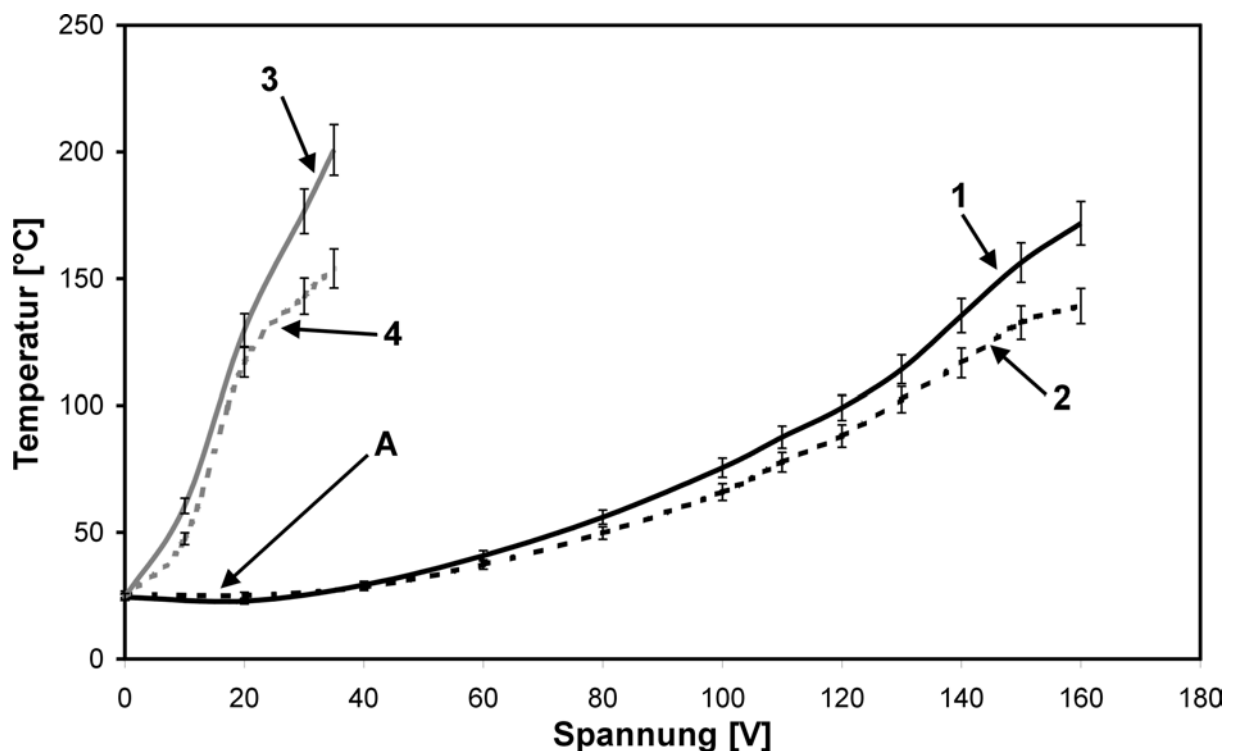


Abb. 6-6 Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* nahe am Austritt des Kühlmediums aus dem Mikrostrukturapparat (Kurve 1 & 3) sowie Austrittstemperatur eines Stickstoffvolumenstroms von $200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) (Kurve 2 & 4) als Funktion der Versorgungsspannung der Heizwiderstände mit Kühlung durch einen Wärmeübertragerfluidstrom von $28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ (Kurve 1 & 2) sowie ohne Kühlung (Kurve 3 & 4). Ein Fehler von $\pm 5 \%$ ist an den Meßpunkten angefügt. Der mit A markierte Punkt zeigt eine Temperaturüberhöhung durch die Veränderung der Umgebungstemperatur an.

In beiden Fällen erreicht die Austrittstemperatur des Stickstoffstroms nicht die Temperatur des Reaktors. Dies liegt an der geringen Wärmekapazität des Gases, welches schon innerhalb kurzer Weglängen einen Teil seiner Wärme an die Umgebung abgibt und sich somit deutlich abkühlt. Zudem ist es nicht trivial, die Temperatur eines Gasstroms exakt zu messen, wie schon in Abschnitt 5 erwähnt.

Derselbe Effekt ist verantwortlich für die in Abbildung 6-6 sichtbare Temperaturüberhöhung der Temperatur des Gasstroms bei niedrigen Spannungen für den Versuch mit Kühlmediumstrom (Markierung A). Die spezifische Wärmekapazität des Gases ist so niedrig, daß schon eine wärmere Umgebung aufgrund einer hohen Außentemperatur während der Versuchsdurchführung ausreicht, um den Stickstoff auf Temperaturen oberhalb der Temperatur des kühlmitteldurchströmten Reaktors aufzuheizen.

6.2.2 Thermische Tests mit Zeitsteuerung

Die Zeitsteuerung bietet die einfachste Möglichkeit, gezielt und möglichst schnell Mikrostrukturapparate thermisch instationär zu betreiben. Ein Beispiel für das thermische Verhalten eines *FTC-Reaktors Typ 1* bei konstanter Ausgangsspannung des Regelnetzteils und kürzer werdender Periodendauer ist in Abbildung 6-7 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß sich die minimale Temperatur des Mikrostrukturapparates nicht verändert, der Temperaturhub jedoch mit abnehmender Periodendauer drastisch vermindert. Insgesamt sinkt die mittlere Temperatur des Mikrostrukturapparates deutlich.

Abbildung 6-8 zeigt Ergebnisse von Experimenten, bei denen die Differenz zwischen Maximaltemperatur und Minimaltemperatur bei etwa 100 K konstant gehalten wurde. Dazu wurde sowohl die Ausgangsspannung des Regelnetzteils erhöht als auch simultan die Periodendauer verkürzt. Wie in Abbildung 6-8 zu erkennen ist, erhöht sich dadurch das Niveau der mittleren Temperatur, die im Mikrostrukturapparat gemessen werden kann.

Aus den in Abbildung 6-7 und 6-8 dargestellten Ergebnissen wird deutlich, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, ein beliebiges mittleres Temperaturniveau als Fixwert anzunehmen und um diesen Temperaturwert beliebige Temperaturänderungen periodisch anzusteuern. Vielmehr handelt es sich bei den vorgestellten Mikrostrukturapparaten zum *thermisch instationären Betrieb* und die erstellte Versuchsanlage um höchst diffizile Systeme, deren Betriebsparameter genau aufeinander abgestimmt werden müssen. Nur so kann der gewünschte Effekt der periodischen Änderung der Temperatur mit entsprechender Reproduzierbarkeit gewährleistet werden. Offensichtlich gibt es auch Parameterkombinationen, bei denen die vorgestellten Mikrostrukturapparate nicht mehr zuverlässig funktionieren oder den gewünschten Effekt nur noch unzureichend bzw. gar nicht mehr aufweisen. In Abbildung 6-7 ist zu erkennen, daß bei schneller Taktrate, also kurzen Periodendauern, nahezu kein Temperaturhub mehr festzustellen ist. Dies ist ein quasistationärer Zustand, zu dessen Erreichen der Aufwand des *thermisch instationären Betriebs* von Mikrostrukturapparaten nicht notwendig ist.

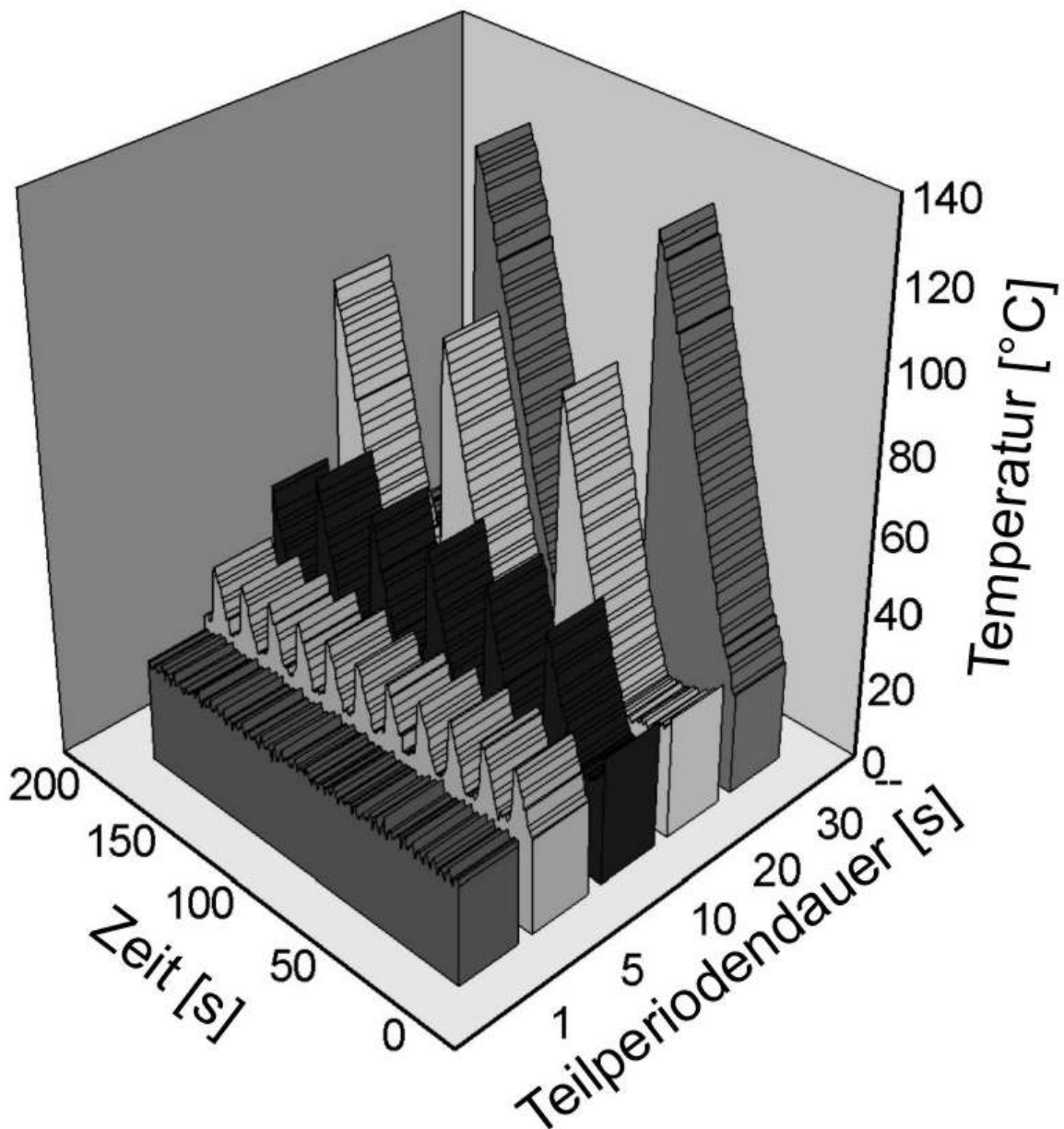


Abb. 6-7 Ergebnisse von Versuchen mit einem *FTC-Reaktor Typ 1* bei konstantem Kühlmediumvolumenstrom von $28,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, konstantem Stickstoffstrom von $200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) durch die Reaktionspassage sowie konstanter Ausgangsspannung des Regelnetzteils von $42,0 \text{ V}$. Die Periodendauer wurde stufenweise von 60 Sekunden auf 2 Sekunden verkürzt. Deutlich ist der durch die kürzere Aufheizzeit bedingte geringere Temperaturhub zu erkennen.

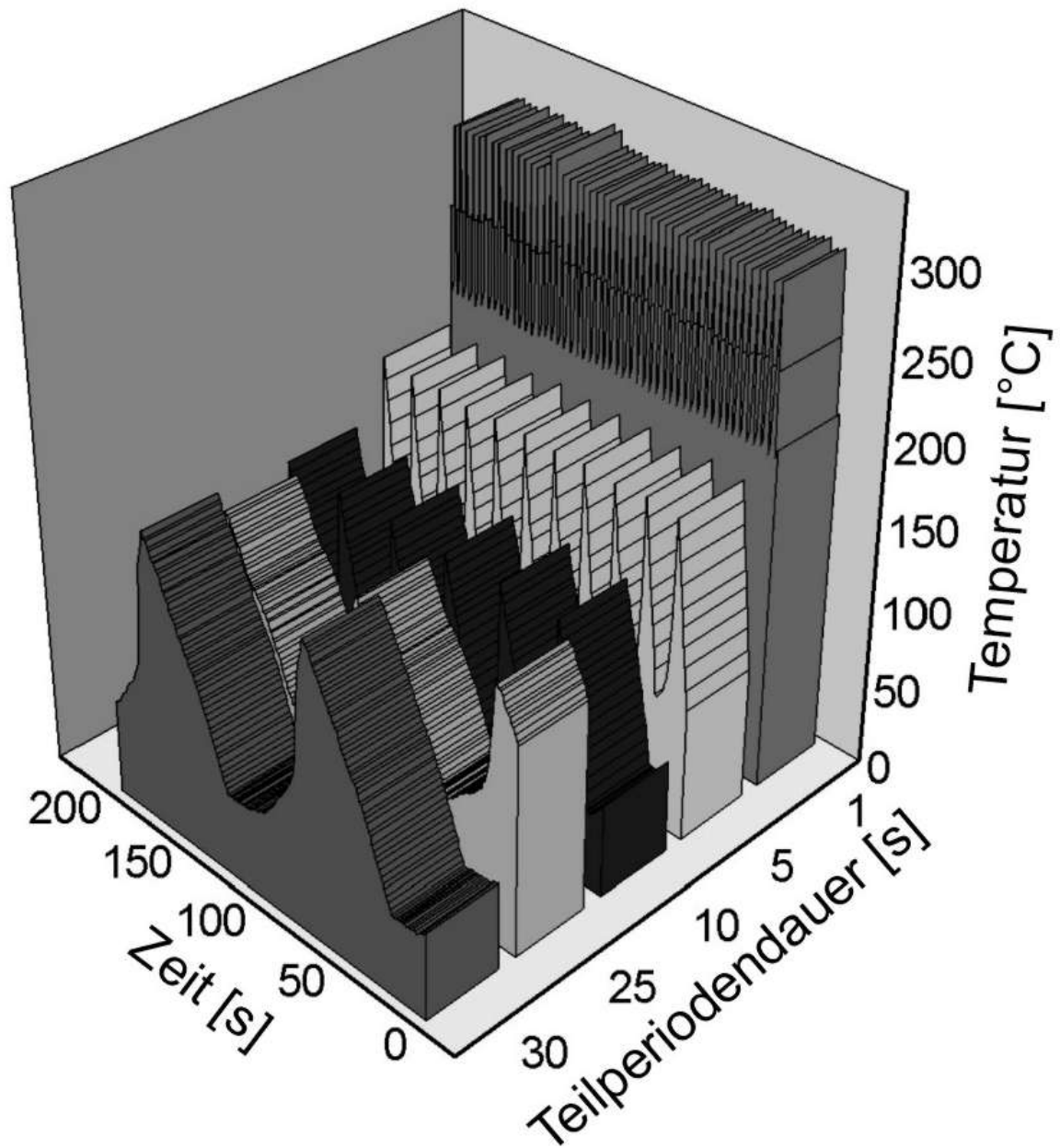


Abb. 6-8 Ergebnisse von Versuchen mit einem *FTC-Reaktor Typ 1* bei konstantem Kühlmediumvolumenstrom von $28,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ und konstantem Stickstoffstrom von $200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP). Die Periodendauer wurde stufenweise von 60 Sekunden auf 2 Sekunden verkürzt. Gleichzeitig wurde die Ausgangsspannung des Regelnetzteils stufenweise von 42,0 V auf 128,0 V angehoben. Dadurch konnte ein konstanter Temperaturhub von ca. 100 K erzielt werden. Die mittlere Temperatur des Mikrostrukturapparates steigt parallel deutlich von etwa $80 \text{ }^\circ\text{C}$ auf ungefähr $250 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Bei höheren Versorgungsspannungen würde in absehbarer Zeit das obere Temperaturlimit der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* erreicht.

Mit Hilfe von Periodendauern im Bereich von einigen zehn Sekunden konnten verschiedene grundlegende Kennwerte der Mikrostrukturapparate zum *Fast Temperature Cycling* ermittelt werden. In Abbildung 6-9 ist die Temperatur innerhalb eines *FTC-Reaktors Typ 1* während einer vollen Periode von 60 Sekunden dargestellt.

In Diagramm 6-9 sind sowohl die erzielten Maximal- und Minimaltemperaturen als auch die jeweiligen Werte bei 10 % und bei 90 % der Maximaltemperatur und der Minimaltemperatur sowie die jeweils zugehörigen Zeiten dargestellt. Mittels solcher Versuchsauswertungen lassen sich auf einfache Weise neue Temperaturkennlinien voraussagen.

Abbildung 6-10 zeigt den Verlauf der Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* und des durch einen N_2 -Strom von $200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) simulierten Reaktionsgasstroms. Der hier gezeigte Temperaturverlauf des Stickstoffvolumenstroms wurde, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, mittels eines Thermoelements gemessen, das etwa 1,0 mm hinter dem Auslass des Reaktionsgases aus der Reaktionspassage des Mikrostrukturapparates im Zentrum des Gasstroms angebracht ist.

Aus der Grafik 6-11 ist zu entnehmen, daß die Temperatur des Gasstromes recht gut dem Periodenverlauf der Temperatur des Mikrostrukturapparates folgt, allerdings mit einer Laufzeitverzögerung von ca. $t_{D1} = 5,5$ Sekunden gegenüber der nahe dem Kühlmedieneintritt gemessenen Temperatur des Mikrostrukturapparates und etwa $t_{D2} = 4,5$ Sekunden gegenüber der nahe am Kühlmediumaustritt gemessenen Temperatur des Mikrostrukturapparates. Abbildung 6-12 zeigt den Verlauf des Drucks des zum Kühlen verwendeten Wärmeübertragerfluids innerhalb der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb*, gemessen in der Kühlmediumpassage vor und hinter dem *FTC-Reaktor Typ 1*. Es wurde eine Spannung von 60,0 V und ein Kühlmediumvolumenstrom von $12,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ für den Versuch verwendet. Aufgrund des geringen Massenstroms des Kühlmediums traten in diesem Experiment Verdampfungsvorgänge auf, die zu einer periodischen Druckerhöhung am Ausgang der Kühlpassage führten (vgl. Abb. 6-12).

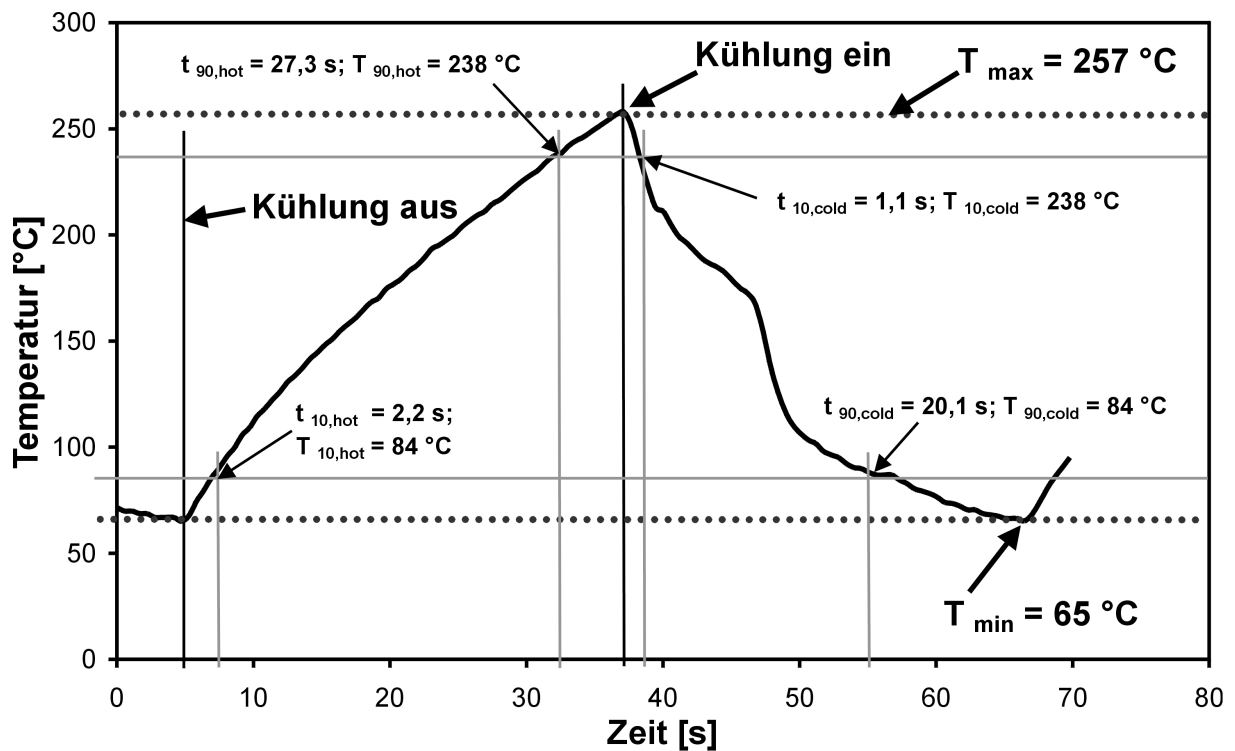


Abb. 6-9 Gemessene Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* nahe am Eintritt der Kühlpassage. Bei einer Spannung von 60 V und einem Kühlmittelvolumenstrom von $12 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ konnte mit einer Periodendauer von 60 s ein maximaler Temperaturhub von 173 °C erzielt werden. Der Kühlmediumdruck betrug 0,27 MPa.

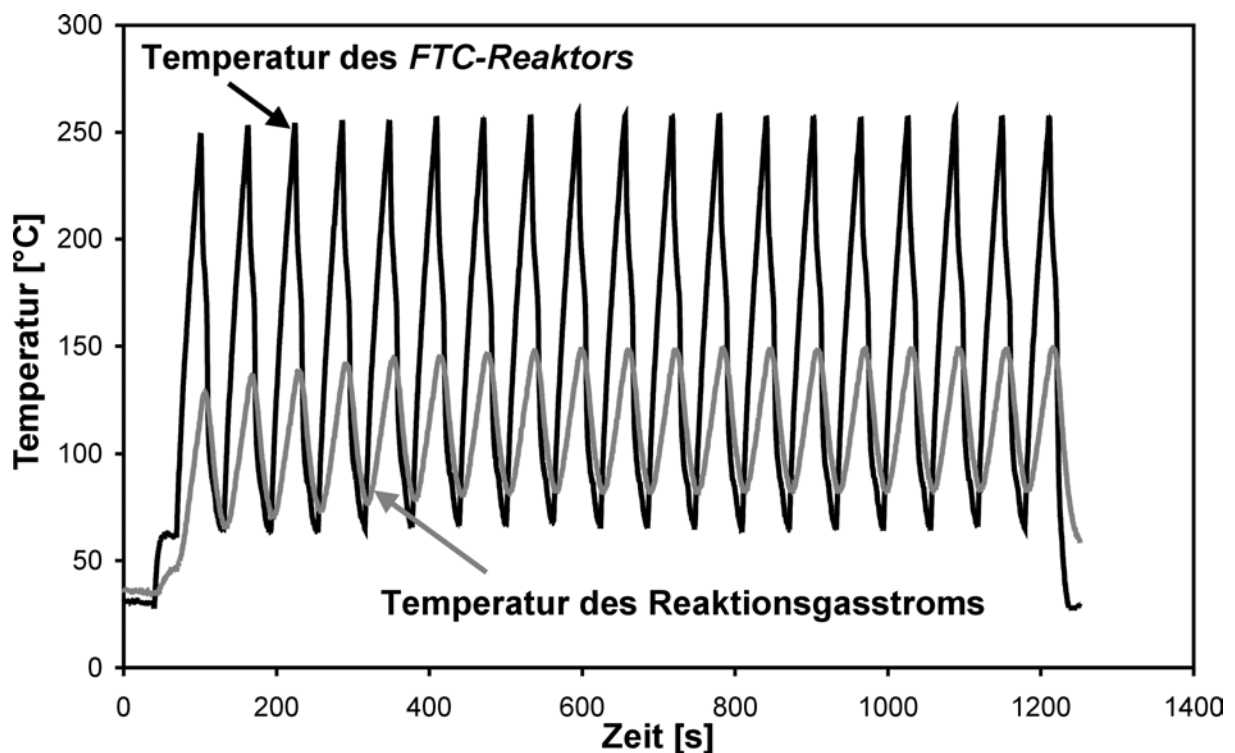


Abb. 6-10 Temperaturen eines *FTC-Reaktors Typ 1*, gemessen nahe am Eintritt des Kühlmediums in die Kühlpassage, sowie Temperatur des durch einen N_2 -Strom simulierten Reaktionsgasstroms, gemessen etwa 1 mm hinter dem Austritt aus der Reaktionspassage. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Temperatur des Reaktionsgasstromes den Temperaturänderungen des *FTC-Reaktors* mit einer gewissen Totzeit folgt.

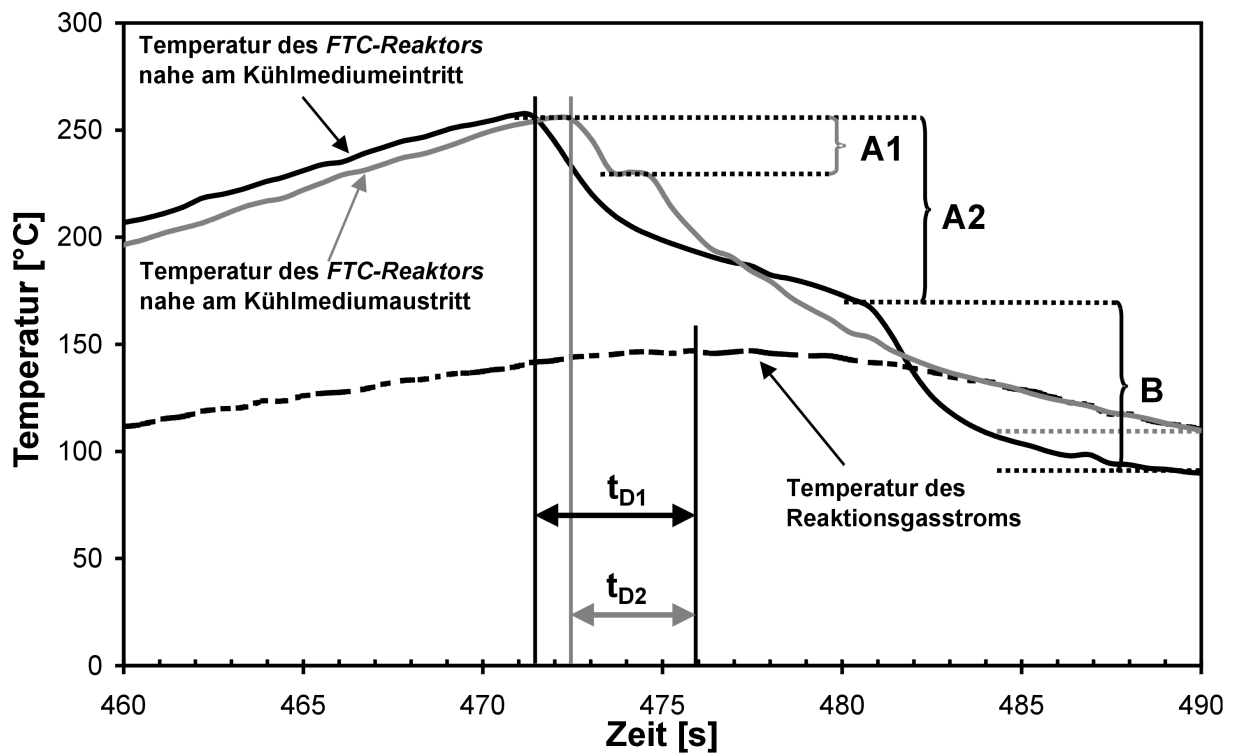


Abb. 6-11 Temperaturen eines *FTC-Reaktors Typ 1* am Eintritt des Kühlmediums in den Reaktor, am Austritt des Kühlmediums aus dem Reaktor sowie Temperatur des durch einen N_2 -Strom simulierten Reaktionsgasstromes 1 mm hinter dem Austritt aus dem *FTC-Reaktor*. Deutlich zu erkennen sind die beiden Totzeiten t_{D1} und t_{D2} der Gastemperatur gegenüber der Reaktortemperatur.

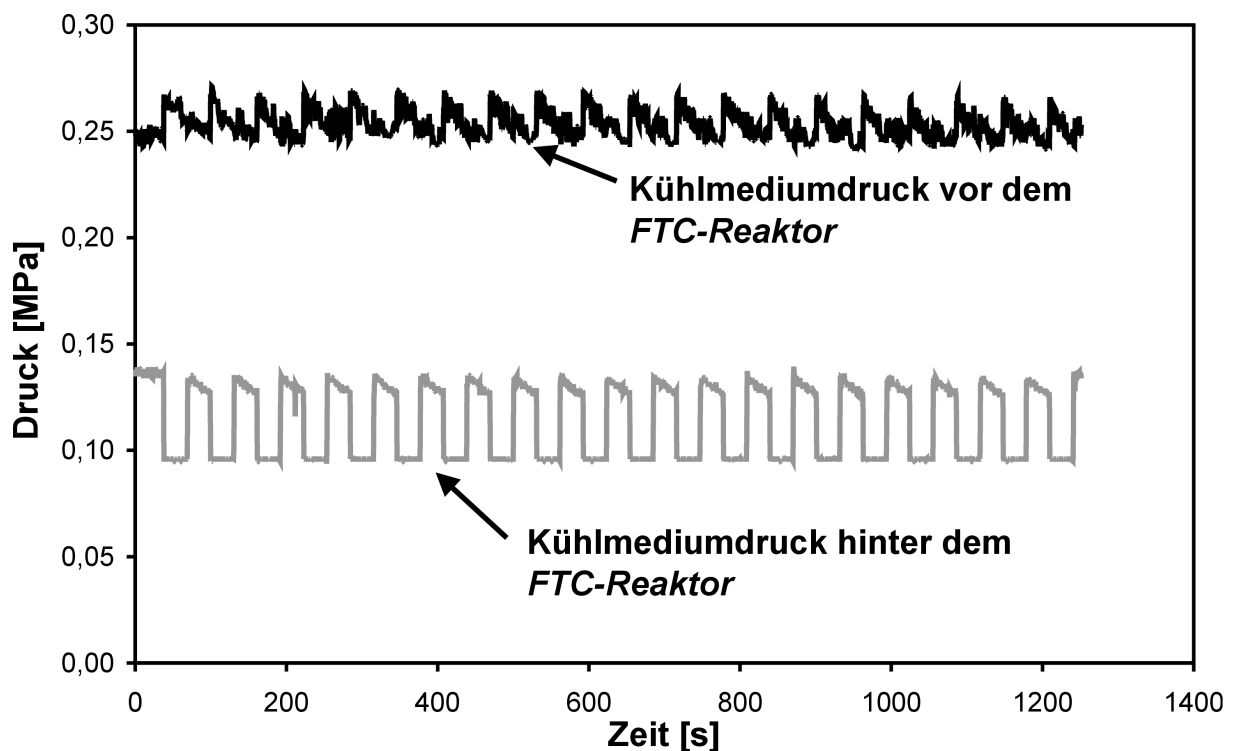


Abb. 6-12 Verlauf des Druck des Kühlmediums vor und hinter einem *FTC-Reaktor Typ 1* während eines Versuchsverlaufs.

Interessant ist vor allem die fallende Flanke der Temperaturverlaufskurven in Abbildung 6-11, also der Temperaturverlauf während einer Abkühlteilperiode. Dieser verläuft offensichtlich in mehreren Phasen. In den mit A1 und A2 gekennzeichneten Abschnitten der Temperaturkurven (A1: Temperatur am Kühlmediumaustritt, A2: Temperatur am Kühlmedium Eintritt) erfolgt aufgrund der Steilheit des Temperaturabfalls vermutlich Kühlung durch schlagartiges Verdampfen. Beim Verdampfen in Mikrostrukturapparaten bildet sich nahe des Austritts aus der Kühlpassage eine Verdampfungsfront, die schnell durch den Mikrostrukturapparat in Richtung des Eintritts des Kühlmediums in die Kühlpassage wandert. Ähnliche Effekte wurden von Brandner /3/ (2000) bezüglich des Verdampfens von Wasser in elektrisch beheizten Mikrostrukturapparaten beschrieben. Es bildet sich aus diesem Grund ein Temperaturplateau aus, das für eine gewisse Zeit bestehen bleibt. Besonders deutlich ist dies in der Temperaturkurve zu erkennen, die nahe des Kühlmediumaustritts aus dem Reaktor gemessen wurde.

Unterhalb einer Temperatur von etwa 200 °C bis etwa zum unteren Rand der Markierung A2 in Abbildung 6-11 wird der *FTC-Reaktor* vermutlich ausschließlich mit Wasserdampf gekühlt. Zu diesem Zeitpunkt müsste die oben erwähnte Verdampfungsfront durch den Mikrostrukturapparat hindurchgewandert sein und nahe am Eintritt des Kühlmediums in die Kühlpassage liegen. Der flachere Verlauf der Temperaturkurven legt eine Kühlung durch Dampf, also ein Medium mit geringerer spezifischer Wärmekapazität, nahe.

Unterhalb einer Temperatur von etwa 168°C (Markierung B in Abbildung 6-11, entspricht nach Wärmeatlas (1994) einem Druck von etwa 0,75 MPa) kann angenommen werden, daß eine Abkühlung durch flüssiges Wasser mit geringer werdendem Dampfanteil erfolgt. Dies ist anhand des steilen Abfalls der nahe am Eintritt der Kühlpassage in den *FTC-Reaktor* gemessenen Temperatur zu erkennen. Der Abfall der Temperatur ist aufgrund der hohen spezifischen Wärmekapazität von flüssigem Wasser so steil.

Der Dampfanteil sollte größer werden, je näher der Temperaturmeßpunkt am Austritt des Kühlmediums aus dem *FTC-Reaktor* liegt. Dies bestätigt der flache Verlauf der Temperaturkurve, die nahe des Austritts des Kühlmediums aus dem Reaktor aufgezeichnet wurde (vgl. Abb. 6-11).

Der gemessene Temperaturverlauf wird, wie in Abbildung 6-11 zu erkennen ist, immer flacher, die gemessenen Temperaturen nähern sich asymptotisch einem Wert, der das Gleichgewicht zwischen stetiger elektrischer Beheizung und stetiger Wärmeabfuhr durch das Wärmeübertragerfluid anzeigt. Der hier beschriebene Temperaturverlauf läßt sich bei allen Versuchen zum thermischen Verhalten mehr oder minder stark wiederfinden.

Um die minimal mögliche Periodendauer bei einem konstanten Temperaturhub festzustellen, wurde eine Temperaturdifferenz zwischen Maximaltemperatur und Minimaltemperatur festgelegt und anschließend ein Parametersatz gesucht, mit dem sich dieser Temperaturhub in kürzestmöglicher Zeit mit der automatischen Zeitsteuerung (vgl. Abschnitt 5.5.3) realisieren läßt. Als Temperaturdifferenz wurde, den Ausführungen von van Neer et al. (1996) folgend, ein Wert von 100 K gewählt. Abbildung 6-13 zeigt, wie aus der in Abbildung 6-9 dargestellten Grafik neue Werte für die Aufheiz- und Abkühlteilperiode bezogen werden konnten. Ausgehend von einer Minimaltemperatur von ca. 158 °C konnte eine Zielzeit $t_{\text{target},1} = 19,8$ s für einen Temperaturhub von 100 K in der Aufheizteilperiode und eine Zielzeit $t_{\text{target},2} = 10,7$ s für einen Temperaturhub von ca. 100 K in der Abkühlteilperiode vorhergesagt werden.

Ein erneuter Versuch mit den vorausberechneten Werten wurde anschließend durchgeführt und wiederum ausgewertet. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis die Maximaltemperatur den (willkürlich) vorgegebenen zulässigen Höchstwert von 300 °C erreicht hatte. Es ergab sich somit eine Sammlung von mehr als 120 Versuchen und deren Ergebnissen, aus deren Meßdaten die entsprechenden Werte für die später durchzuführenden Versuche zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen gewonnen werden konnten.

Der Minimalwert für die Periodendauer ergab sich aus diesen Versuchen zu 1,4 Sekunden, die maximal mögliche Aufheiz- bzw. Abkühlrate beträgt daher etwa $143 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Das thermische Verhalten des Mikrostrukturapparates bei so kurzen Periodendauern war allerdings nicht mehr stabil, es ergaben sich „hot spots“ innerhalb der Mikrostrukturen, die zu einer Notabschaltung der Versuchsanlage führten. Als Grenzwert für einen sicheren Betrieb der Versuchsanlage sollte daher mindestens eine Periodendauer von ungefähr 4 Sekunden angesehen werden. Dies entspricht einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von etwa $50 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

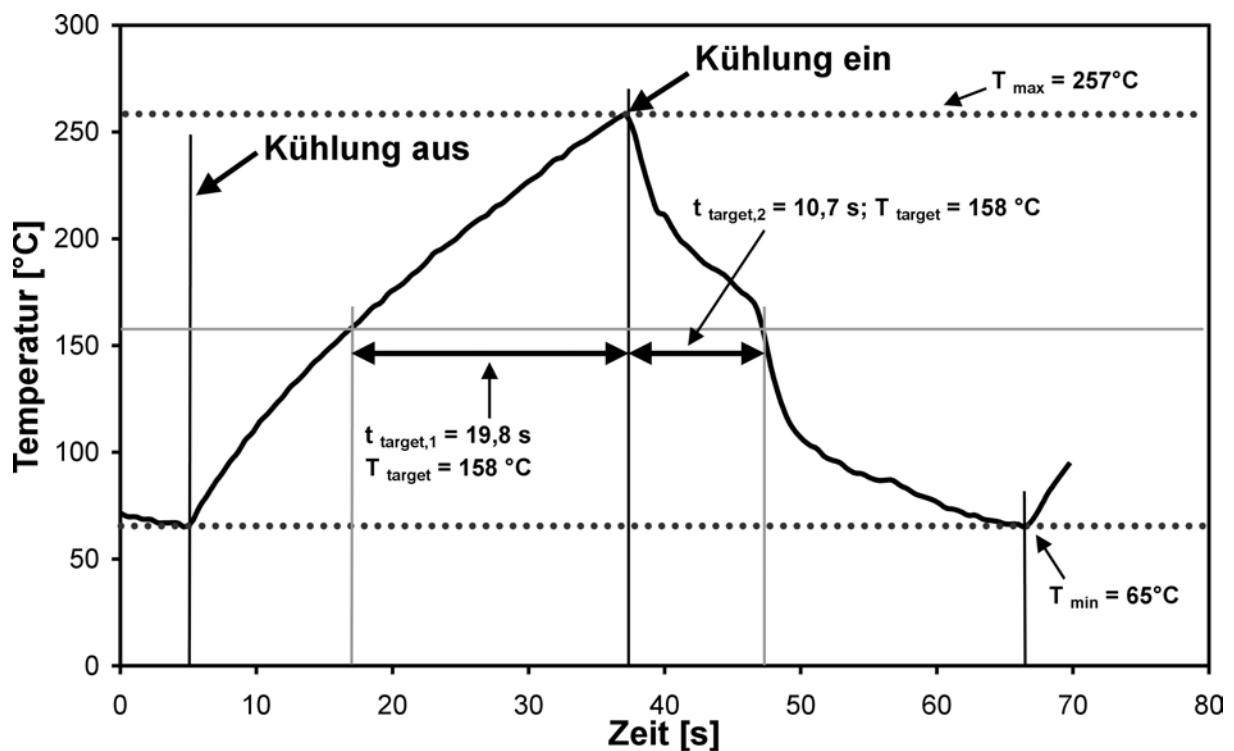


Abb. 6-13 Vorhersage der neuen Teilperiodendauer für einen Temperaturhub von 100 K aus den Meßwerten des Versuchs aus Abbildung 6-9.

Als Beispiele für die erzielten Versuchsergebnisse sind in Abbildung 6-14 und 6-15 Temperaturverläufe mit kurzen Periodendauern von etwa 5 bzw. etwa 3 Sekunden gezeigt. In Abbildung 6-16 ist ein Vergleich zwischen der nahe am Eintritt der Kühlpassage in einen *FTC-Reaktor Typ 1* gemessenen Temperatur und der Austrittstemperatur des durch einen N_2 -Gasstrom simulierten Reaktionsgasgemischs gezeigt.

Von besonderem Interesse ist hier, daß die Temperatur des Gasstroms nahezu konstant bleibt, obwohl die Temperatur des *FTC-Reaktors* periodisch wechselt. Der Grund dafür ist in Abbildung 6-17 zu erkennen. Hier ist nochmals ein IR-Thermographiebild eines *FTC-Reaktors Typ 1* während einer Abkühlteilperiode dargestellt. Dabei ist zu erkennen, daß die Eintritts- und Austrittsbereiche der Gaspassage nicht aktiv mit abgekühlt werden. Diese Bereiche werden offensichtlich nur mittels Wärmeleitung gekühlt. Dabei tritt jedoch eine Totzeit auf, die größer ist als die Teilperiodendauer des dargestellten Versuchsablaufs. Diese Bereiche können daher dem schnellen Temperaturwechsel des Reaktors nicht folgen und wirken bezüglich der Austrittstemperatur des Reaktionsgasgemischs wie ein Temperaturtiefpass.

Abbildung 6-18 zeigt den Verlauf des Drucks im Kühlkreislauf vor und hinter einem *FTC-Reaktor Typ 1* bei einer Periodendauer von etwa 5 Sekunden. In Abbildung 6-19 ist zusätzlich ein Vergleich zwischen Temperaturverlauf und Verlauf des Drucksignals während eines zeitgesteuerten Versuchs mit einer Periodendauer von 5 Sekunden dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß Temperatur und Druck nahezu gegenphasig verlaufen. In dieser Abbildung ist auch die Temperatur des Kühlmediums nach Verlassen des Reaktors dargestellt. Hier ist zu erkennen, daß die Temperatur nur wenig über 100 °C ansteigt (Verdampfen von Wasser bei geringfügig erhöhtem Druck). Es ist somit zu erwarten, daß bei den kurzen Periodendauern höchstens ein teilweises Verdampfen des Kühlmediums zur Kühlung beiträgt.

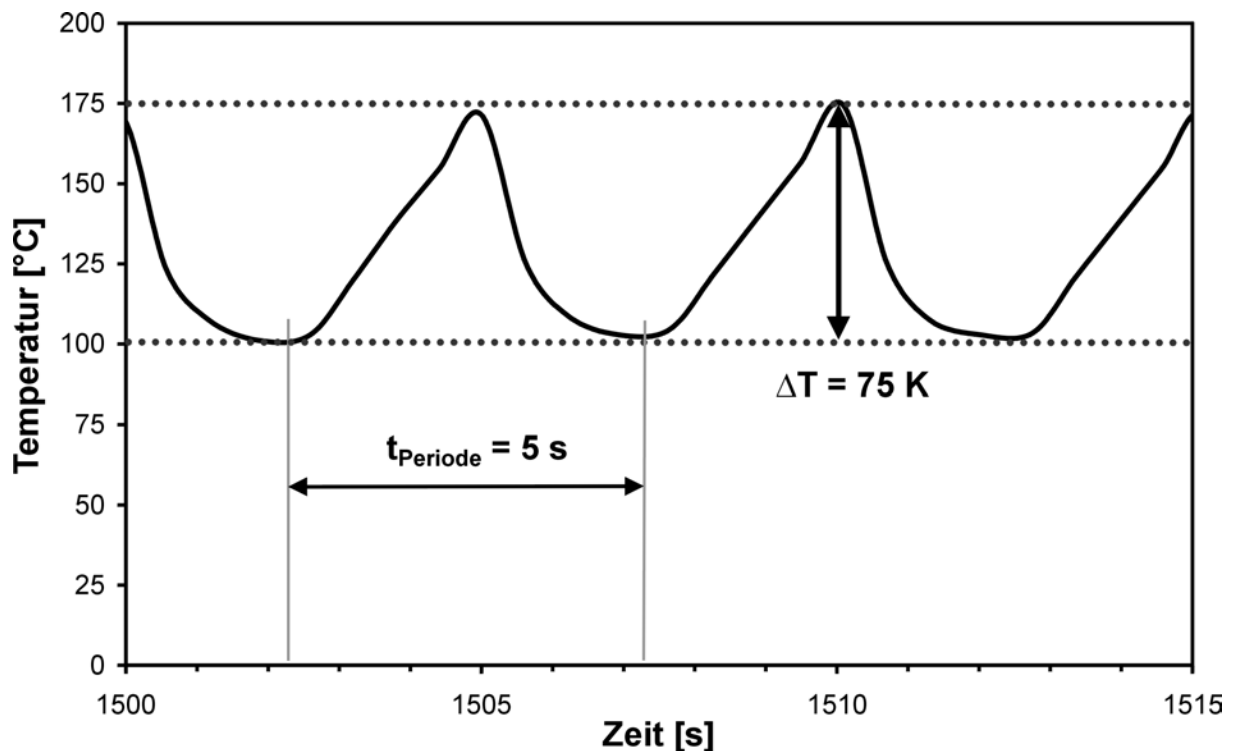


Abb. 6-14 Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* während eines zeitgesteuerten Versuchs mit einer Periodendauer von 5 Sekunden.

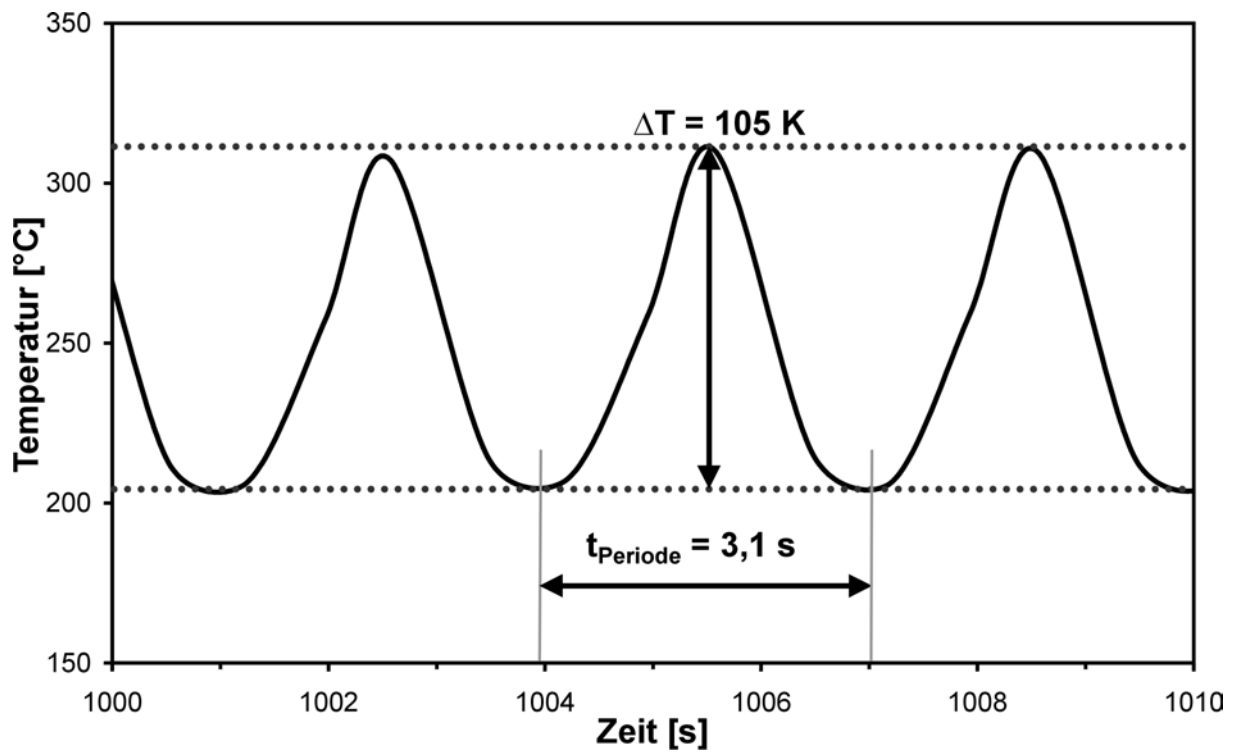


Abb. 6-15 Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* während eines zeitgesteuerten Versuchs mit einer Periodendauer von etwa 3 Sekunden.

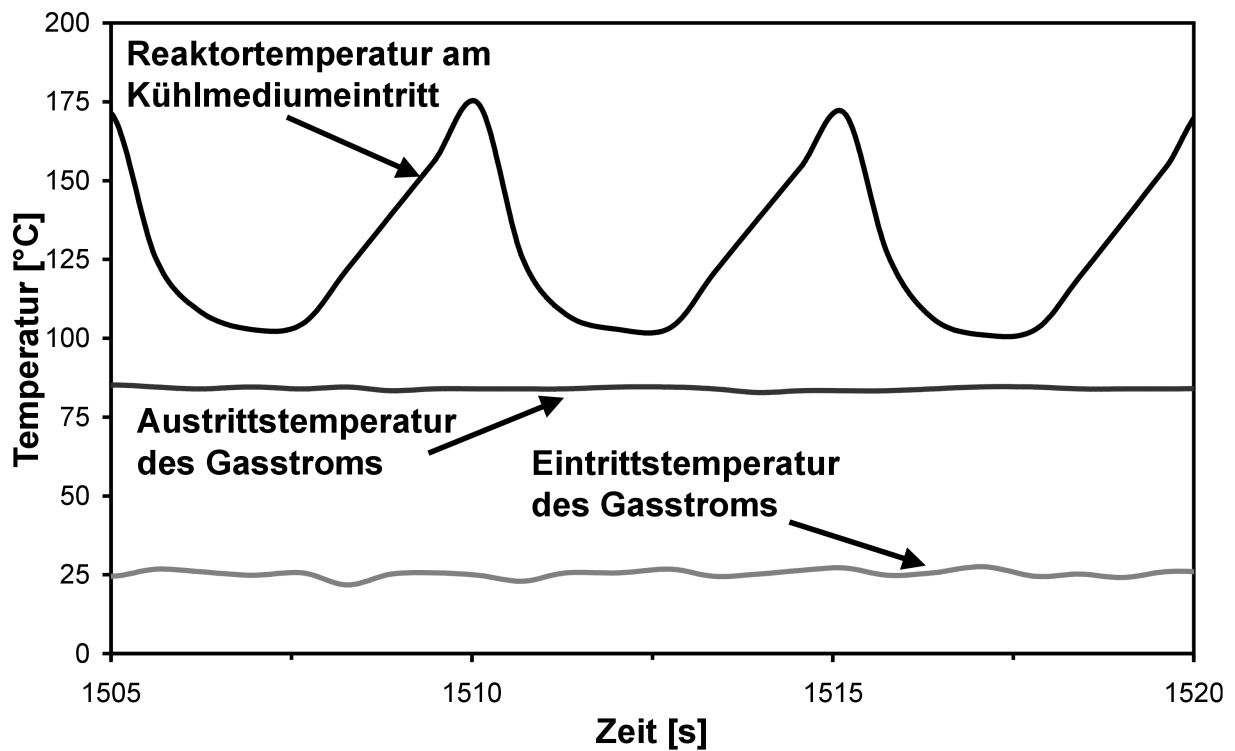


Abb. 6-16 Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* nahe am Eintritt des Kühlmediums in den Reaktor sowie Temperatur des durch einen N_2 -Strom simulierten Reaktionsgasstroms am Eintritt in die Reaktionsgaspassage und am Austritt aus der Reaktionsgaspassage. Die Austrittstemperatur des Gasstromes bleibt nahezu konstant, was auf die Tiefpasswirkung der Ein- und Austrittsbereiche des *FTC-Reaktors Typ 1* zurückzuführen ist, da diese Bereiche den schnellen Temperaturwechseln des Reaktors nicht folgen können.

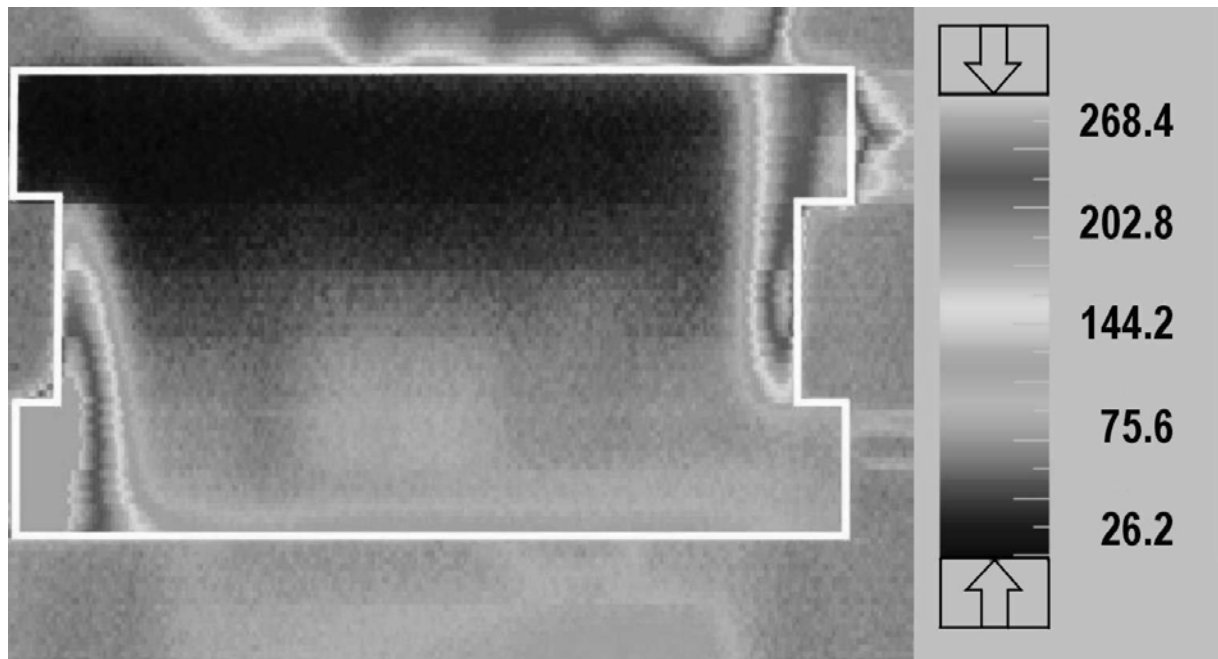


Abb. 6-17 IR-Thermographiebild eines FTC-Reaktors Typ 1 während einer Abkühlteilperiode. Deutlich sind links unten und rechts oben die hohen Temperaturen der Ein- und Austrittsbereiche der Reaktionsgaspassage zu erkennen. Der weiße Rahmen deutet den *FTC-Reaktor* an.

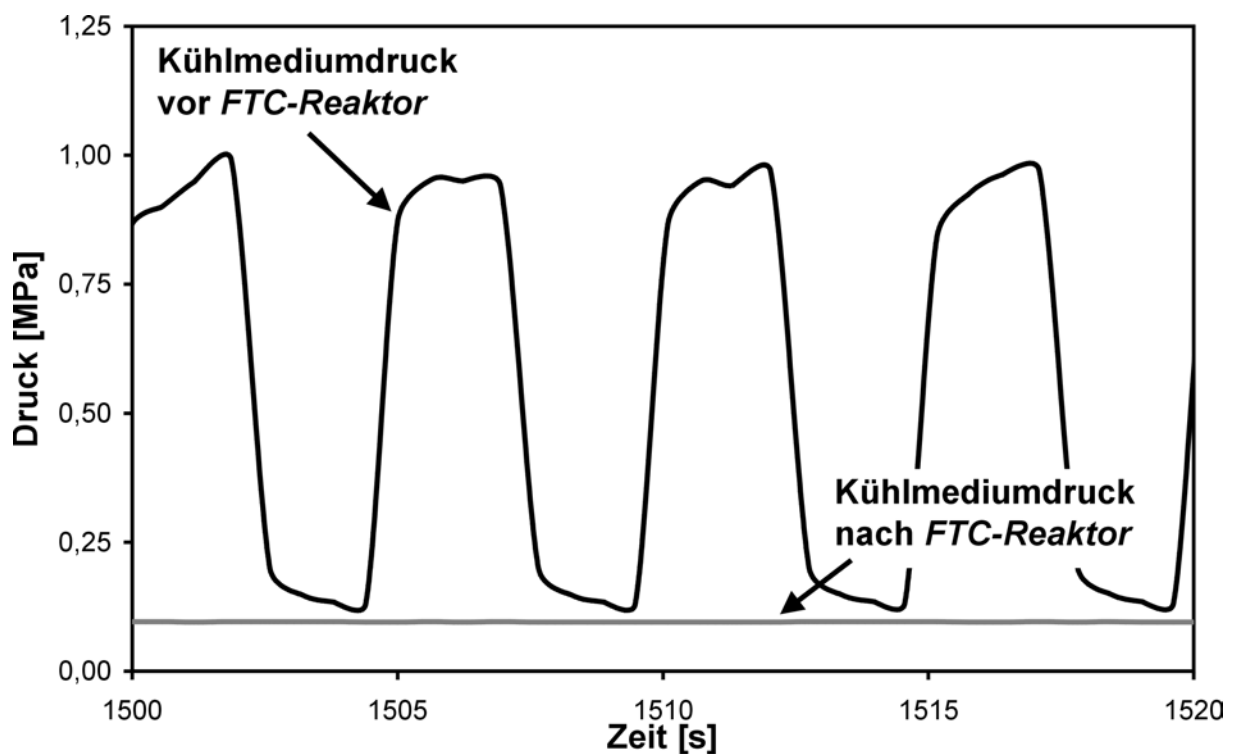


Abb. 6-18 Verlauf des Kühlmediumdrucks vor und hinter dem *FTC-Reaktor Typ 1* während eines Versuchs mit zeitgesteuertem Temperaturverlauf.

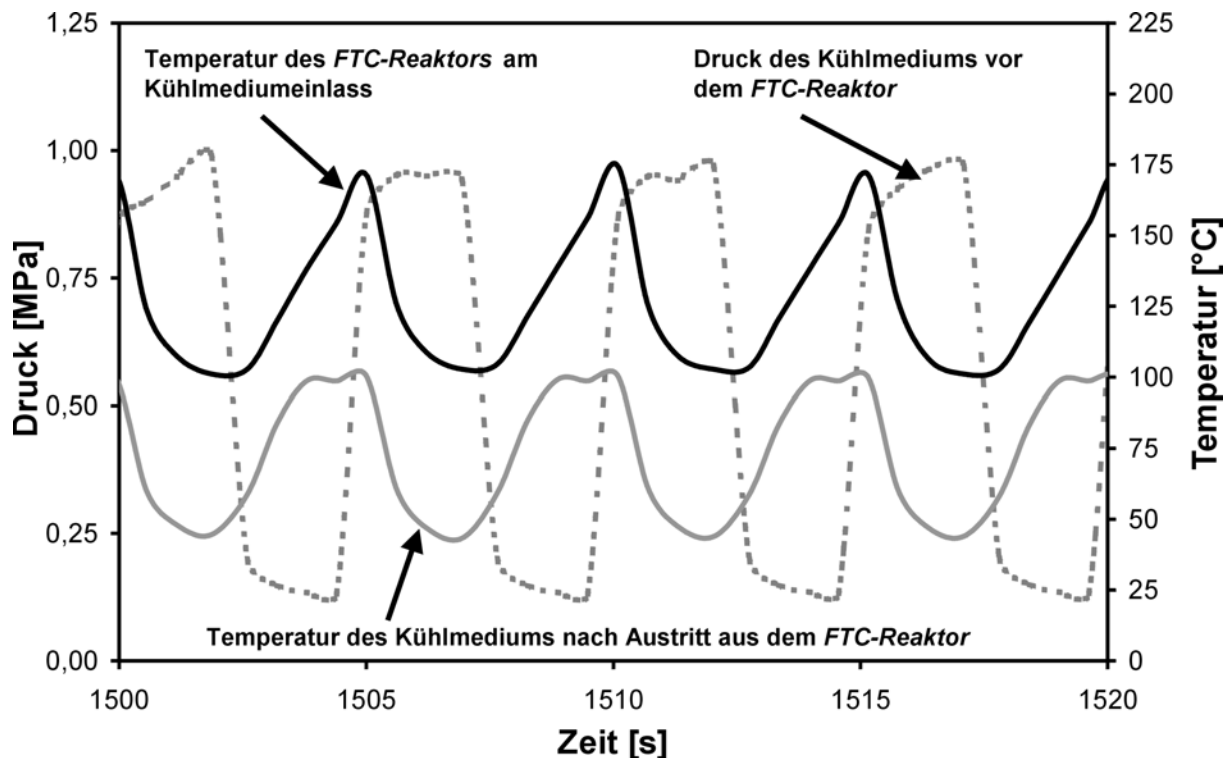


Abb. 6-19 Phasenvergleich zwischen der Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1* und dem im Kühlmediumkreis gemessenen Druck bei einem zeitgesteuerten Versuch mit einer Periodendauer von 5 Sekunden. Es ist deutlich zu erkennen, daß Druck und Temperatur nahezu gegenphasig verlaufen. Im Diagramm ist auch die Temperatur des Kühlmediums nach Verlassen des Reaktors gezeigt.

Wie schon in Abschnitt 5 beschrieben, ist mit der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten auch ein Split der Aufheiz- und Abkühlphasen in unterschiedlich lange Intervalle möglich. Dabei ist zu beachten, daß bei ungünstigen Parametereinstellungen möglicherweise die Temperatur des Mikrostrukturapparates nicht mehr eindeutig kontrolliert werden kann. In diesem Fall liegt ein ungünstiges Verhältnis von angelegter Versorgungsspannung und Dauer der Kühlteilperiode vor, welches dazu führt, daß stetig mehr Wärme in den Mikrostrukturapparat eingekoppelt wird als über den Wärmeübertragermediumstrom abgeführt werden kann.

In Abbildung 6-20 und 6-21 sind Ergebnisse eines Beispielversuches für einen Split der Periodendauer in unterschiedlich lange Aufheiz- und Abkühlteilperioden dargestellt.

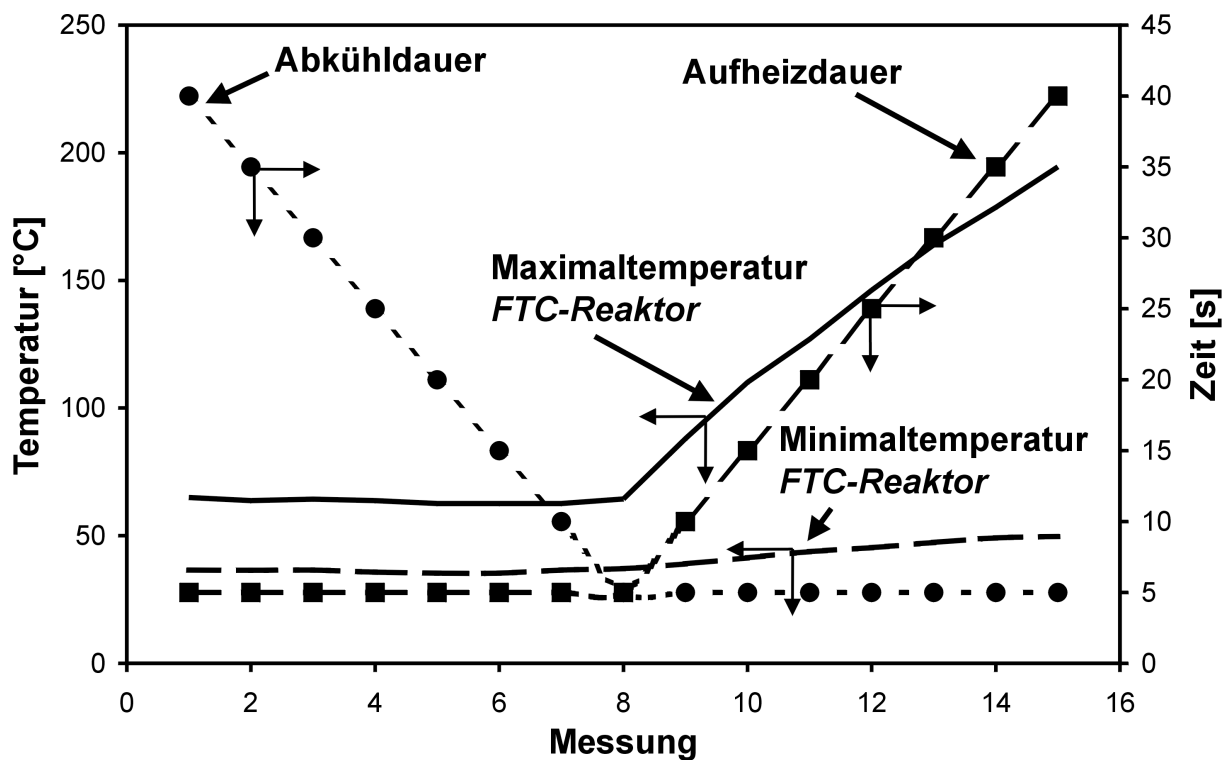


Abb. 6-20 Temperaturverlauf der Temperatur eines *FTC-Reaktors Typ 1*, gemessen nahe am Austritt des Kühlmediums aus dem Mikrostrukturapparat, während eines Versuchs mit unterschiedlich langer Aufheiz- und Abkühldauer. Es ist zu erkennen, daß mit zunehmender Aufheizdauer bei gleichbleibender Abkühldauer ein langsames Ansteigen der Minimaltemperatur erfolgt.

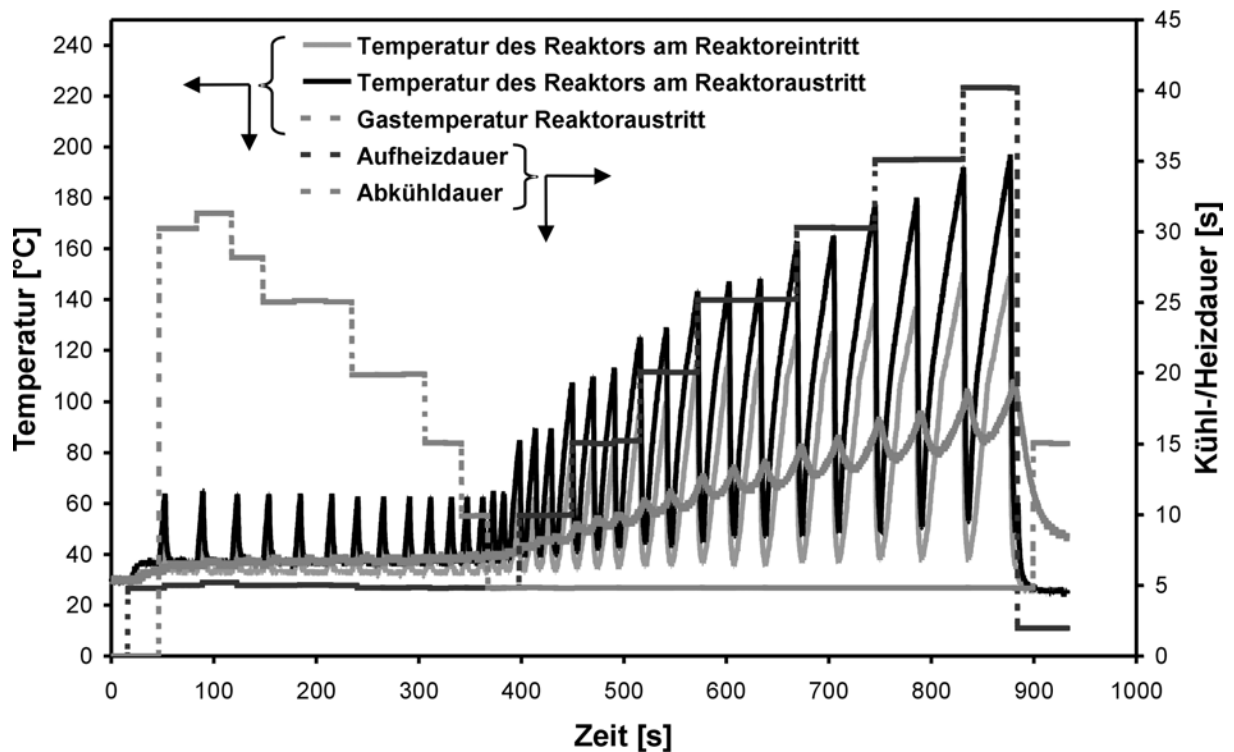


Abb. 6-21 Verlauf der Temperaturen gemessen an einem *FTC-Reaktor Typ 1* während eines Versuchs mit unterschiedlich langer Aufheiz- und Abkühldauer. Sowohl die Aufheiz- als auch die Abkühldauer sind ebenfalls im Diagramm dargestellt. Mit zunehmender Aufheizdauer steigt die Minimaltemperatur bei gleichbleibender Abkühldauer langsam, die Maximaltemperatur stark an.

Wie aus den Abbildungen 6-20 und 6-21 zu erkennen ist, steigt die Minimaltemperatur des verwendeten *FTC-Reaktors Typ 1* bei konstant langer Abkühldauer und zunehmender Aufheizdauer langsam an. Auf einen ähnlichen Effekt wurde schon in Abbildung 6-8 hingewiesen, nämlich das Ansteigen der mittleren Temperatur der Reaktoren zum *thermisch instationären Betrieb*. Aufgrund der kurzen Abkühlphase kann nicht genügend Wärme abgeführt werden, um die Minimaltemperatur konstant zu halten.

6.2.3 Thermische Tests mit Temperatursteuerung

Wie in Abschnitt 5 beschrieben, kann mit Hilfe des Unterprogramms zum temperaturgesteuerten Takten die Temperatur eines *FTC-Mikrostrukturapparats* zwischen zwei definierten Grenztemperaturen hin- und hergeschaltet werden. Dabei wird eine obere und untere Grenztemperatur angegeben, eine feste Spannung eingestellt und das Temperaturtakten gestartet. Alle übrigen Einstellungen, die an der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* vorgenommen werden müssen, erfolgen analog zu den Beschreibungen in Abschnitt 5.6.

Es ist zu beachten, daß die Versorgungsspannung der Heizpatronen nicht zu hoch gewählt wird, da sonst bei einem vorgegebenen Kühlmediumstrom eventuell die untere Grenztemperatur nicht erreicht werden kann.

Prinzipiell kann zwischen der Regelung auf die Meßwerte der Temperatur T4 nahe am Eintritt des Kühlmediums in den *FTC-Reaktor*, auf die Meßwerte der Temperatur T6 nahe am Austritt des Kühlmediums aus dem *FTC-Reaktor* oder auf den arithmetischen Mittelwert dieser beiden Temperaturmeßwerte gewählt werden. Je nach Auswahl ergibt sich eine andere Temperaturcharakteristik für den Mikrostrukturapparat zum *Fast Temperature Cycling*.

Durch die unterschiedliche Charakteristik des Aufheizens und Abkühlens stellt sich beim temperaturgesteuerten Takten immer ein ungleichmäßiger Split der Zykluszeiten ein. Die Aufheizteilperioden sind immer deutlich länger als die Abkühlteilperioden, wie in Abbildung 6-22 zu erkennen ist.

Die Grafik in Abbildung 6-22 ist nur ein ausgewähltes Beispiel aus einer Vielzahl von Versuchsergebnissen. Aus diesen mit dem in Abschnitt 5.5.4 beschriebenen Unterprogramm zur Temperatursteuerung durchgeführten Experimenten läßt sich erkennen, daß die erzielten Maximal- und Minimaltemperaturen sowie die Periodendauer nicht einheitlich sind, sondern einem periodischen Verhalten unterliegen.

Möglicherweise kann die Dauer des Aufheizens und Abkühlens eines *FTC-Reaktors Typ 1* mit Hilfe einer einfachen mathematischen Funktion beschrieben werden. Es wäre denkbar, daß eine logistische Abbildung der Form

$$t_{m+1} = t_m \cdot (A \cdot n \cdot (1-n)) \quad (6.1)$$

die Dauer der Teilperioden während des *thermisch instationären Betriebs* eines *FTC-Reaktors* beschreibt. In (6.1) ist t_m bzw. t_{m+1} die Dauer der Aufheizteilperiode bzw. Abkühlteilperiode des *FTC-Reaktors* in der Iteration (m) bzw. ($m+1$). In Gleichung (6.1) ist n ein beliebig gewählter Wert mit $0 < n < 1$ sowie A ein konstanter Proportionalitätsfaktor mit $0 < A < 4$. An dieser Stelle soll nicht weiter auf die mögliche mathematische Beschreibung der Teilperiodendauer mit logistischen Abbildungen eingegangen werden.

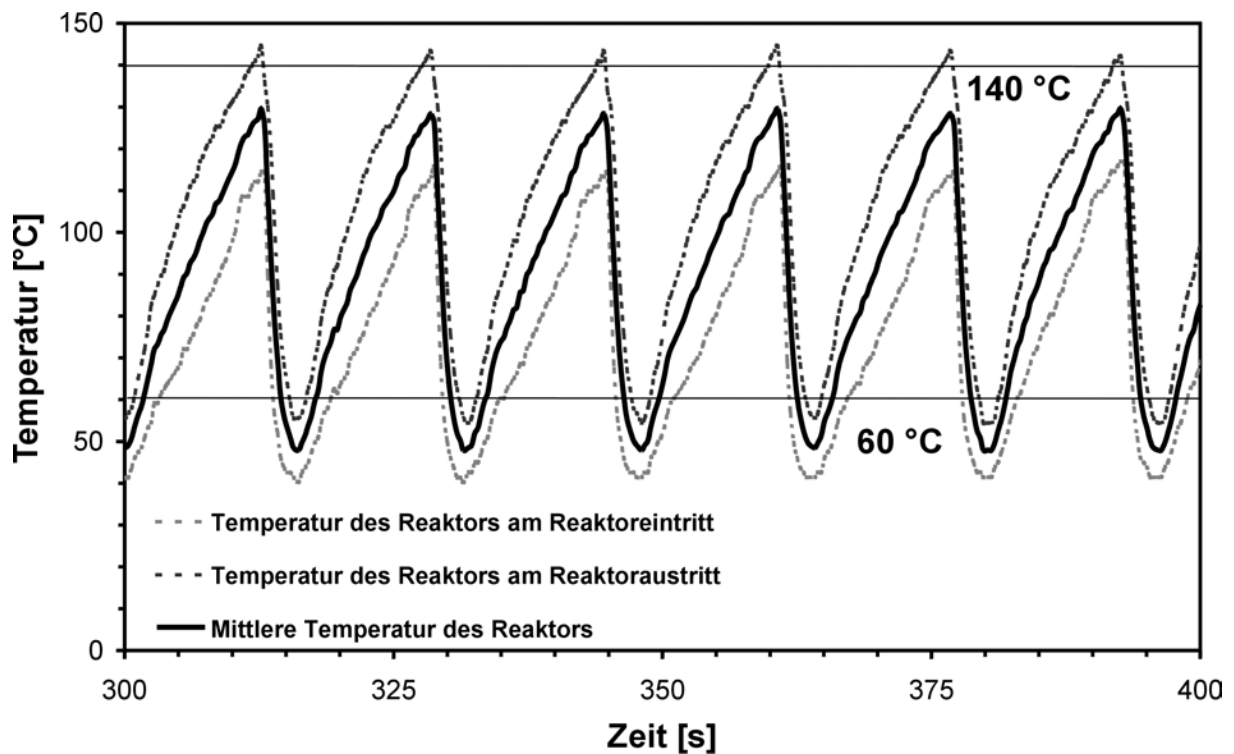


Abb. 6-22 Ausschnitt aus den Meßergebnissen eines Versuchs zum *Fast Temperature Cycling* mit einem *FTC-Reaktor Typ1* und Temperatursteuerung. Es wurde auf den Meßwert des Thermoelements T6 am Austritt des Kühlmediums aus dem Mikrostrukturapparat geregelt. Als Grenztemperaturen wurden 140°C und 60°C angesetzt. Beide Grenzwerte werden aufgrund der Trägheit des Gesamtsystems über- bzw. unterschritten.

6.2.4 Einflüsse des *thermisch instationären Betriebs* auf den Gasstrom

Die Einflüsse des *Fast Temperature Cycling* auf den Reaktionsgasvolumenstrom sind vernachlässigbar. Die Einflüsse auf die Temperatur des Reaktionsgasstroms wurden schon in Abschnitt 6.3.1 beschrieben (vgl. Abb. 6-16). Aufgrund des Tiefpaßverhaltens der Mikrostrukturapparate können derzeit keine präziseren Angaben über den Temperaturverlauf des Gasstroms gemacht werden.

Eine zusätzliche Betrachtung der Schwankungen des Drucks innerhalb der Reaktionsgaspassage vor und nach einem *FTC-Reaktor Typ 1* zeigt, daß die Druckwerte im Mittel um etwa 1,5 % schwanken. In Abbildung 6-23 ist ein solcher Druckverlauf dargestellt.

Insgesamt konnte bei keinem der durchgeführten Experimente beobachtet werden, daß sich der Reaktionsgasvolumenstrom aufgrund der Druckschwankungen merklich verändert hätte. Der Volumenstrom des Reaktionsgases wurde mit Hilfe eines MassFlowMeters gemessen. Die Messung wurde während aller Versuche mitprotokolliert und ergab eine maximale Volumenstromabweichung von etwa 1 %. Die verwendeten MassFlowController sind offensichtlich in der Lage, trotz der auftretenden Druckschwankungen den Massenstrom konstant zu halten. Daher wird auf eine weitere Betrachtung der Einflüsse der Temperaturänderungen auf den Druck des Reaktionsgasgemischs verzichtet.

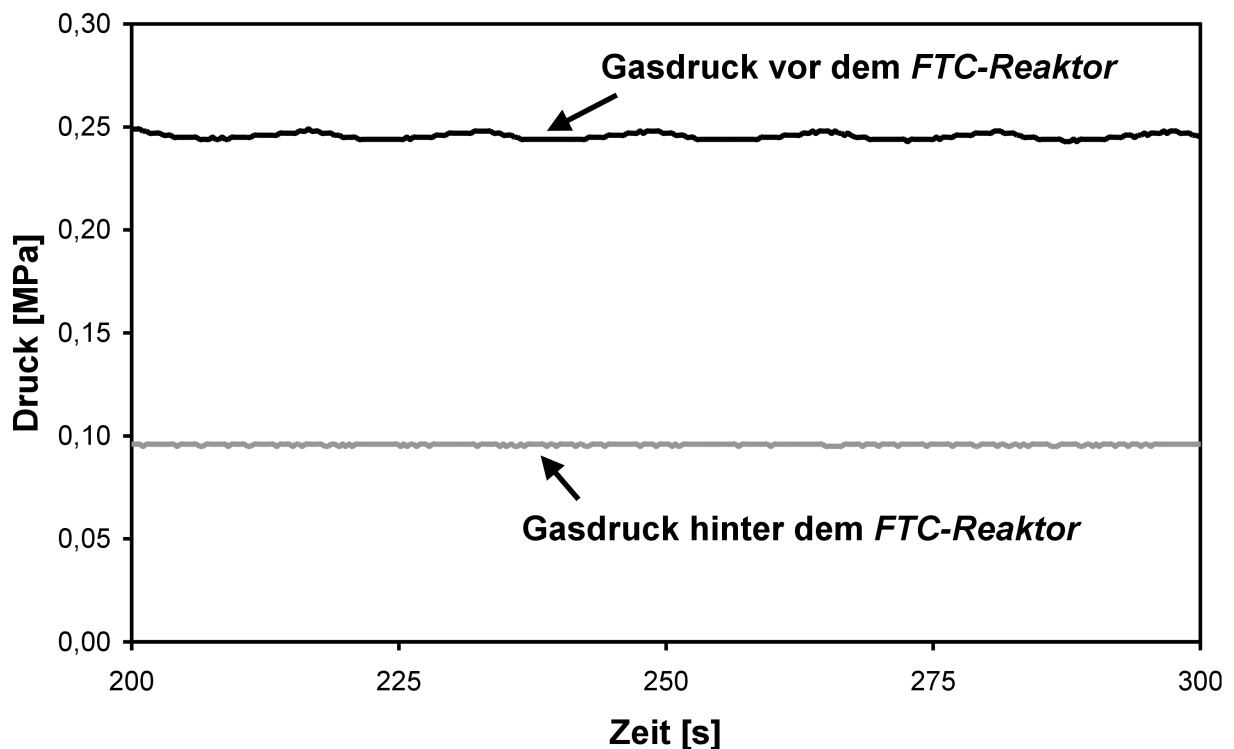


Abb. 6-23 Verlauf des Drucks des Reaktionsgasgemischs, gemessen vor dem Eintritt in einen *FTC-Reaktor Typ 1* und nach dem Austritt aus dem Reaktor. Die Messungen erfolgten während eines Experimentes zum *thermisch instationären Betrieb* mit einer Periodendauer von etwa 5 s.

Im *FTC-Reaktor* selbst sind jedoch aufgrund der schnellen Temperaturänderungen, die zu Volumenexpansion und Volumenkompression des Gases führen, nicht unerhebliche Druckänderungen zu erwarten. Leider konnten keine entsprechenden Sensoren in die *FTC-Reaktoren Typ 1* integriert werden, so daß keine genauen Aussagen über die Druckänderungen innerhalb der Reaktionsgaspassage gemacht werden können.

6.2.5 Fouling

Mögliche Probleme für den *thermisch instationären Betrieb* von Mikrostrukturapparaten könnten sich mit Ablagerungen innerhalb der Kühlmedienpassage ergeben, sofern nicht wirklich deionisiertes Wasser mit einem sehr niedrigen Leitwert verwendet wird.

Bei einem *FTC-Reaktoren Typ 1* bildeten sich nach wenigen zehn Betriebsstunden Kalkablagerungen in der Kühlpassage aus. Dies führte zu einem verminderten Kühlmediumstrom, verbunden mit einem erhöhten Druckverlust. Die Kühlpassage konnte jedoch gereinigt werden. Dazu wurde eine heiße Zitronensäurelösung durch die Mikrokanäle gepumpt. Der „verkalkte“ *FTC-Reaktor Typ 1* konnte auf diese Weise wieder betriebsbereit gemacht werden, in einem Durchsatztest der Kühlpassage wurden wieder die gleichen Werte gemessen, die bei der Erstcharakterisierung des Mikrostrukturapparates vor der Inbetriebnahme gemessen wurde.

Durch Zugabe eines Überschusses an Na_2CO_3 zum Kühlmedium konnten weitere Kalkablagerungen innerhalb des Kühlkreislaufes wirksam verhindert werden.

7 Katalysatorpräparation und grundlegende Tests des Katalysators

Um Mikrostrukturapparate für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen einsetzen zu können, ist es notwendig, entweder die Mikrostrukturapparate vollständig aus katalytisch aktivem Material wie z.B. Platin oder Rhodium herzustellen (vgl. Mayer et al. (2000)) oder einen Katalysator auf die Wände der Mikrostrukturen aufzubringen. Diese Tatsache wird in vielen Publikationen beschrieben, als Beispiele seien hier die Ausführungen von Rouge et al. /2/ (2001), Matlosz et al. (2001), Jensen (2001) und Schubert et al. (2001) genannt.

Bei vielen heterogen katalysierten Reaktionen reicht die mit einem Katalysator versehene oder aus einem Katalysator bestehende geometrische Oberfläche der Mikrostruktur alleine nicht aus, um eine hinreichend große Zahl aktiver Zentren zur Verfügung zu stellen. Da eine vollständige Bedeckung der Oberfläche der Mikrostrukturen mit katalytisch aktivem Material nur schwer zu erreichen ist, ist es zudem möglich, daß die Blindaktivität des freiliegenden Basismaterials des Mikrostrukturapparates zu unerwünschten Neben- oder Folgereaktionen führen könnte.

Es ist daher von Vorteil, auf den mikrostrukturierten metallischen Trägermaterialien entsprechend oberflächenreiche und inaktive Beschichtungen zu entwickeln, die anschließend mit katalytisch aktiven Substanzen wie z.B. Edelmetallen imprägniert werden können. Beschreibungen für die Herstellung und anschließende Imprägnierung einer Katalysatorträgerschicht liefern unter anderem Wießmeier (1996) sowie Haas-Santo et al. (2001).

7.1 Herstellung der Katalysatorträgerschicht

Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben, können die Beschichtungen entweder vor oder nach dem Zusammenbau der Mikrostrukturapparate erfolgen. In beiden Fällen ändert sich nur die jeweils anwendbare Verbindungstechnik für die einzelnen mikrostrukturierten Metallfolien. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist es jedoch von Vorteil, wenn Verfahren zur nachträglichen Beschichtung von fertigen, diffusionsgeschweißten Mikrostrukturapparaten vorliegen.

Die Mikrostrukturapparate werden durch die Verwendung des Diffusionsschweißens als Verbindungstechnik widerstandsfähiger gegenüber hohen Drücken und können daher kompakter, d.h. mit kleineren Randflächen und mit geringerer Materialstärke, gebaut werden. Dadurch wird die thermische Masse geringer, was, wie in Abschnitt 2 beschrieben, für den *thermisch instationären Betrieb* von großer Bedeutung ist.

Daher wurden Beschichtungsmethoden zur nachträglichen Abscheidung von porösen keramischen Schichten als Katalysatorträgerschichten innerhalb von Mikrokanälen entwickelt, die neben einer großen spezifischen Oberfläche und einer dichten Abdeckung der Metallsubstrate auch eine ausreichende Haftfestigkeit der keramischen Schicht auf dem Metall der Mikrostrukturen, mechanische und thermische Stabilität sowie praxisorientierte Handhabbarkeit ermöglichen. Die entsprechenden Prozesse wurden u.a. von Wunsch et al. (2001) und Haas-Santo et al. (2001) beschrieben.

Eine der angesprochenen Methoden ist die anodische Oxidation von Aluminium, wie sie von Wießmeier (1996) und später von Wunsch et al. (2001) beschrieben wurde. Vorbedingung für dieses Verfahren ist, daß ein Mikrostrukturapparat vollständig aus Aluminium oder einer aluminiumhaltigen Legierung wie z.B. AlMg₃ gefertigt wurde.

Durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter wie Zusammensetzung und Konzentration des Elektrolyten, Dauer des Oxidationsprozesses und applizierte Spannung, können poröse Al₂O₃-Schichten auf den Oberflächen der Mikrokanäle erzeugt werden, die die gesamte Kanalfäche gleichmäßig bedecken. Die Poren innerhalb dieser Schichten weisen Porenradien zwischen 10 nm und 100 nm mit engen Porenradienverteilungen auf. Die Tiefe der Poren entspricht dabei in etwa der Dicke der erzeugten Oxidschicht. Die Poren sind jedoch nicht tief genug, um die Oxidschicht vollständig zu durchdringen, so daß die Schicht dicht ist und keine Öffnungen zum Basismaterial aufweist. Wießmeier (1996) beschreibt, daß sich mittels anodischer Oxidation durch geeignete Wahl von Elektrodenanordnung und Durchflußmenge des Elektrolyten problemlos auch innerhalb vollständiger Mikrostrukturapparate stabile Schichten aus Aluminiumoxid mit einer Dicke von bis zu 100 µm erzeugen lassen, ohne daß diese Schichten sich vom Untergrund ablösen.

Eine andere Methode, um eine Aluminiumoxidschicht auf den Wänden von Mikrokanälen aus Edelstahl aufzubringen, ist die Sol-Gel-Technik. Das Verfahren gliedert sich dabei in fünf wesentliche Schritte:

1. Herstellen eines Precursors

Precursor von Solen werden meist aus Metallalkoholaten hergestellt.

2. Unvollständige Hydrolyse

Metallalkoholate sind sehr reaktiv und können z.B. mit Wasser unter Abspaltung des Alkoholrestes reagieren, wobei sich Vorstufen zu polymerähnlichen Strukturen ausbilden. Läuft diese Hydrolyse vollständig ab, so spalten sich Alkohole ab. Die verbleibenden Reste sind nicht mehr in der Lage, polymerähnliche Strukturen auszubilden. Um die vollständige Hydrolyse zu vermeiden, wird der pH-Wert des Sols durch Säurezugabe gesenkt. Die Reaktionsgleichungen in Abb. 7-1 und 7-2 zeigen den Vorgang schematisch.

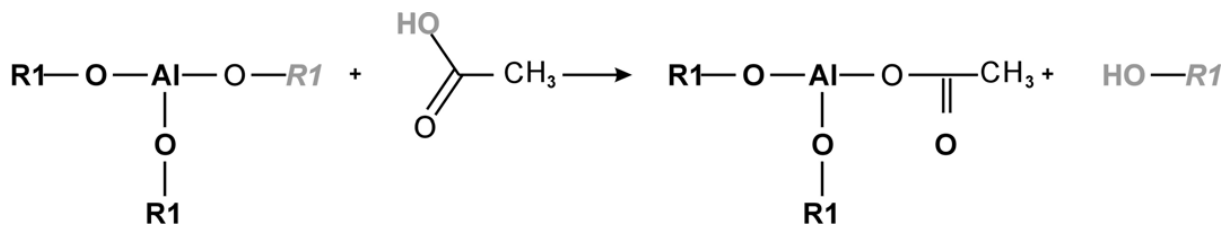


Abb. 7-1 Hydrolyse eines tertiären Al-Alkoholats und Bildung einer Polymer-Vorstufe (Metall-Organyl). Die vollständige Hydrolyse wird durch eine Säure verhindert.



Abb. 7-2 Hydrolyse eines Metallorganyls nach Ausbildung der Polymer-Vorstufe. Polymerisation ist aufgrund der Sauerstoffbrücken innerhalb der Struktur möglich, eine vollständige Hydrolyse wird durch Säurezugabe unterbunden.

3. Polykondensation (Solreifung)

Bei der Polykondensation bilden sich im Sol dreidimensionale Netzwerke aus. Gleichzeitig wird Wasser oder ein Alkoholrest abgespalten. Die Gleichungen in Abb. 7-3 und 7-4 zeigen diesen Vorgang schematisch.

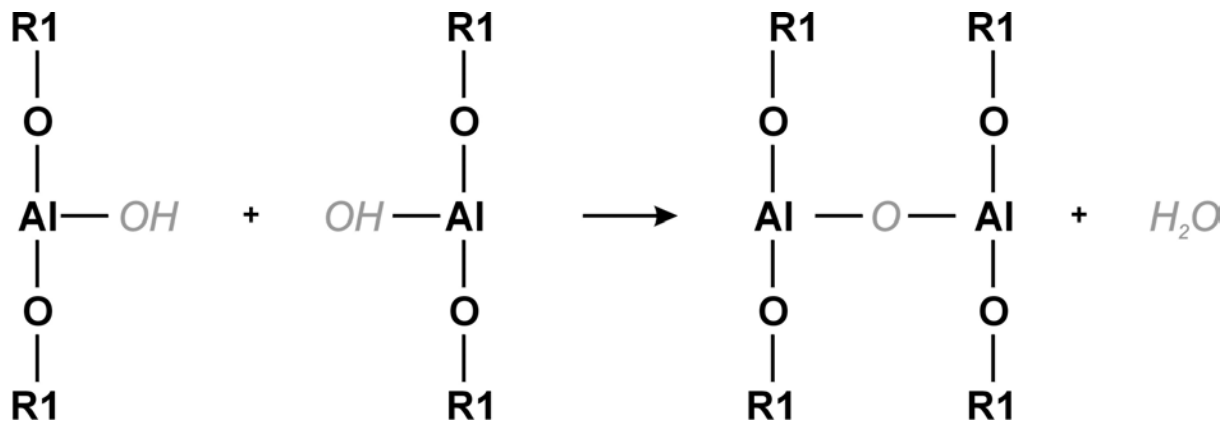


Abb. 7-3 Polykondensation zweier Polymer-Vorstufen unter Wasserabspaltung.

4. Gelbildung

Der Entzug des Lösungsmittels, in der Regel Wasser oder eine wässrige Alkohollösung, führt zur Ausbildung eines Gels.

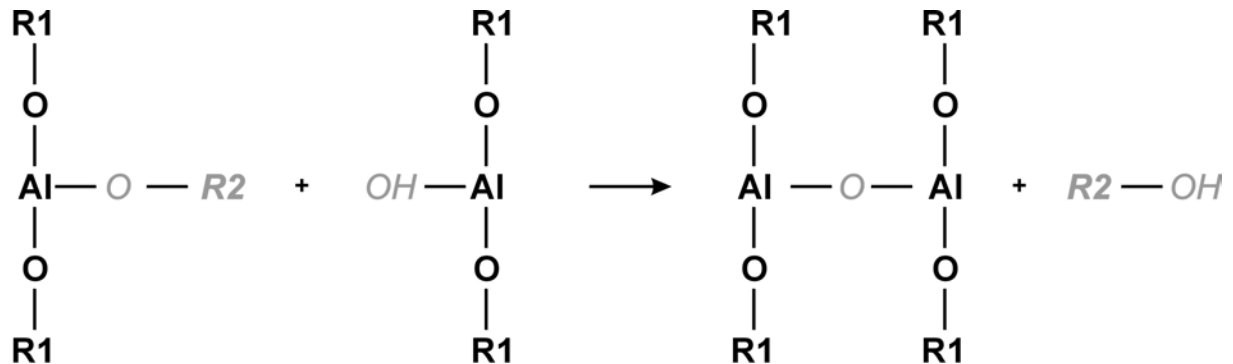


Abb. 7-4 Polykondensation zweier Polymer-Vorstufen unter Alkoholabspaltung.

5. Trocknen, Calcinieren

Nach dem Entzug des Lösungsmittels wird das Gel vollständig getrocknet und anschließend bei mehreren hundert °C calciniert. Dadurch entsteht eine poröse keramische Schicht, die zur Imprägnierung mit Lösungen von Katalysatorsalzen geeignet ist.

Die Vorgehensweise beim Aufbringen des Sols ist individuell veränderbar – je nach Oberfläche können Techniken wie Tauchen, Fluten, Sprühen, Bestreichen oder Begießen angewandt werden. Bei vollständigen Mikrostrukturapparaten, also Apparaten, die schon als kompakte Körper vorliegen, kann das Sol auch mittels hochdruckfähiger Pumpen durch die Mikrokanäle, die beschichtet werden sollen, hindurchgepumpt werden.

Das Sol für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Mikrostrukturapparate wurde immer auf die gleiche Weise hergestellt: Ausgehend von Aluminium-*sek.*-butylat (AISB) und Aluminiumtriisopropylat (AITIP) wurden Schichten aus Al_2O_3 hergestellt. Zur Beschichtung der Mikrostrukturen wurden jedoch zwei verschiedene Verfahren verwendet:

- Die einzelnen mikrostrukturierten Folien der Reaktionspassage von *FTC-Reaktoren Typ 1* werden vor dem Zusammenbau mit einem Sol bestrichen. Das überschüssige Sol wird von den nicht strukturierten Flächen abgewaschen. Jenes Sol, das in den Mikrokanälen verbleibt, wird anschließend zum Gel polymerisiert, bei 80° C für 24 h getrocknet und anschließend bei 500 °C fünf Stunden calciniert. Die einzelnen, nun mit einer Al_2O_3 -Schicht versehenen Mikrostrukturfolien werden gestapelt und mittels Elektronenstrahlschweißens miteinander verbunden.

- *FTC-Reaktoren Typ 1* werden nach dem Diffusionsschweißprozess mit einer Sol-Gel-Aluminiumoxidschicht versehen, indem das Sol durch die Kanäle der Reaktionspassage hindurchgepumpt wird. Die nachfolgenden Prozessschritte verlaufen analog zu den zuvor beschriebenen Beschichtungen von Einzelfolien.

Es zeigt sich in beiden Fällen, daß die Bedingungen bei der Solreifung so gewählt werden müssen, daß die Kondensationsgeschwindigkeit möglichst niedrig ist. Bei zu schneller Kondensation werden eher partikuläre Sole erhalten, die zu mechanisch instabilen Gelen führen. Gele dieser Art schrumpfen stark und bilden daher Risse aus. Ihre Haftfähigkeit auf metallischen Flächen ist sehr begrenzt. Sie lassen sich nach dem Trocknen durch einfaches Abwischen wieder von der Metalloberfläche entfernen. Bei niedriger Kondensationsgeschwindigkeit hingegen wird die Bildung einer Polymerstruktur der Oxidschicht gefördert, was zu besserer mechanischer Stabilität und verbesserten Hafteigenschaften führt.

Nach dem Polymerisieren und Calcinieren liegt in beiden Fällen eine etwa 10 µm dicke poröse Schicht aus Al_2O_3 vor, die zum Imprägnieren mit Katalysatormaterial geeignet ist.

In Abbildung 7-5 ist ein REM-Photo einer mittels Sol-Gel-Technik erzeugten Al_2O_3 -Schicht gezeigt. Abbildung 7-6 zeigt ein REM-Photo einer Schlißfläche eines Mikrostrukturapparates, bei dem die Innenseiten der Kanäle mittels anodischer Oxidation mit einer Aluminiumoxidschicht versehen wurden. In Abbildung 7-7 ist dagegen ein lichtmikroskopisches Photo der Schlißfläche eines Mikrostrukturapparates zu sehen, der mit Hilfe der Sol-Gel-Technik beschichtet wurde.

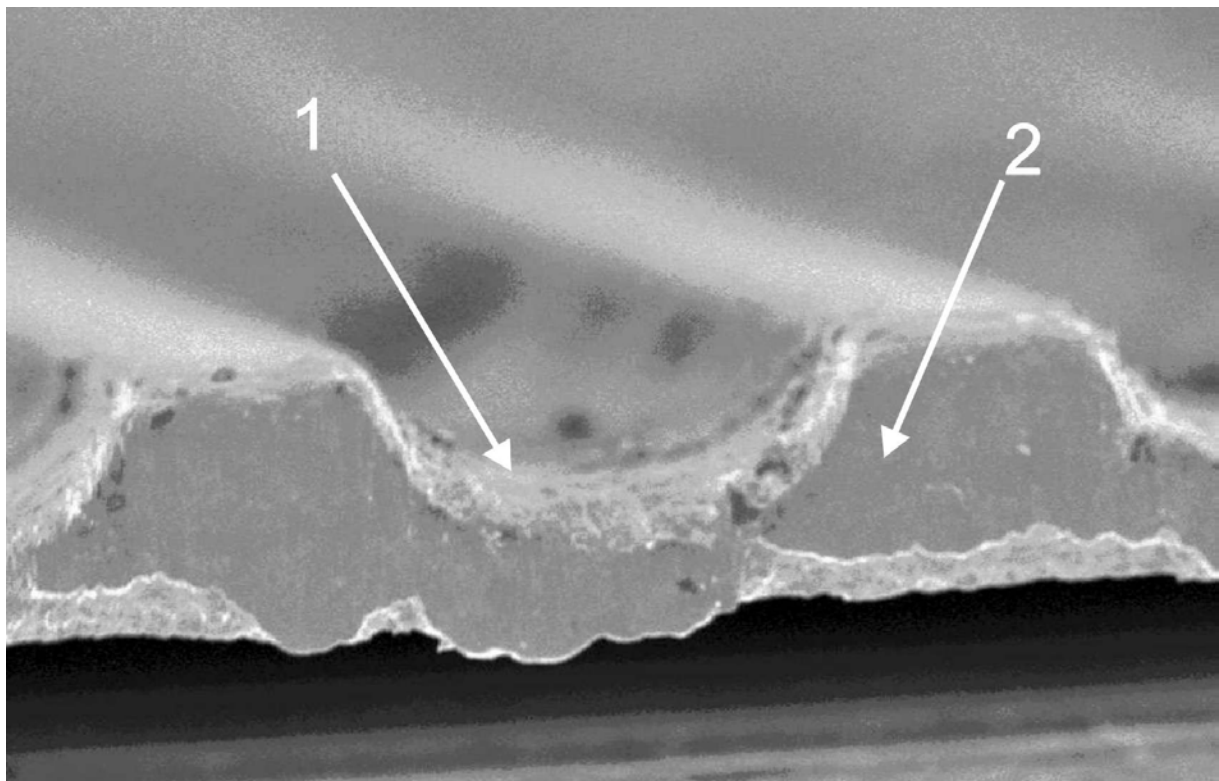


Abb. 7-5 Schrägansicht auf eine Mikrostrukturfolie aus Edelstahl, auf die mittels Sol-Gel-Technik eine Al_2O_3 -Schicht aufgebracht wurde. 1: Al_2O_3 -Schicht, 2: Edelstahl.

Die Vergrößerung der geometrischen Oberfläche wird z.B. mit Hilfe von Physisorptionsmethoden (BET) an einer Anlage vom Typ Quantachrome Autosorb gemessen. Als Sorbens kann das Edelgas Krypton verwendet werden. Nach der Adsorption des Gases wird das bei 300 °C von der Probe desorbierende Gasvolumen über 24 h gemessen. Zusätzlich wird eine Blindprobe aus Edelstahl gemessen. Aus den Meßwerten und den bekannten geometrischen Oberflächen der eingewogenen Proben ergibt sich ein mittlerer Flächenvergrößerungsfaktor von $F = 100 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$.

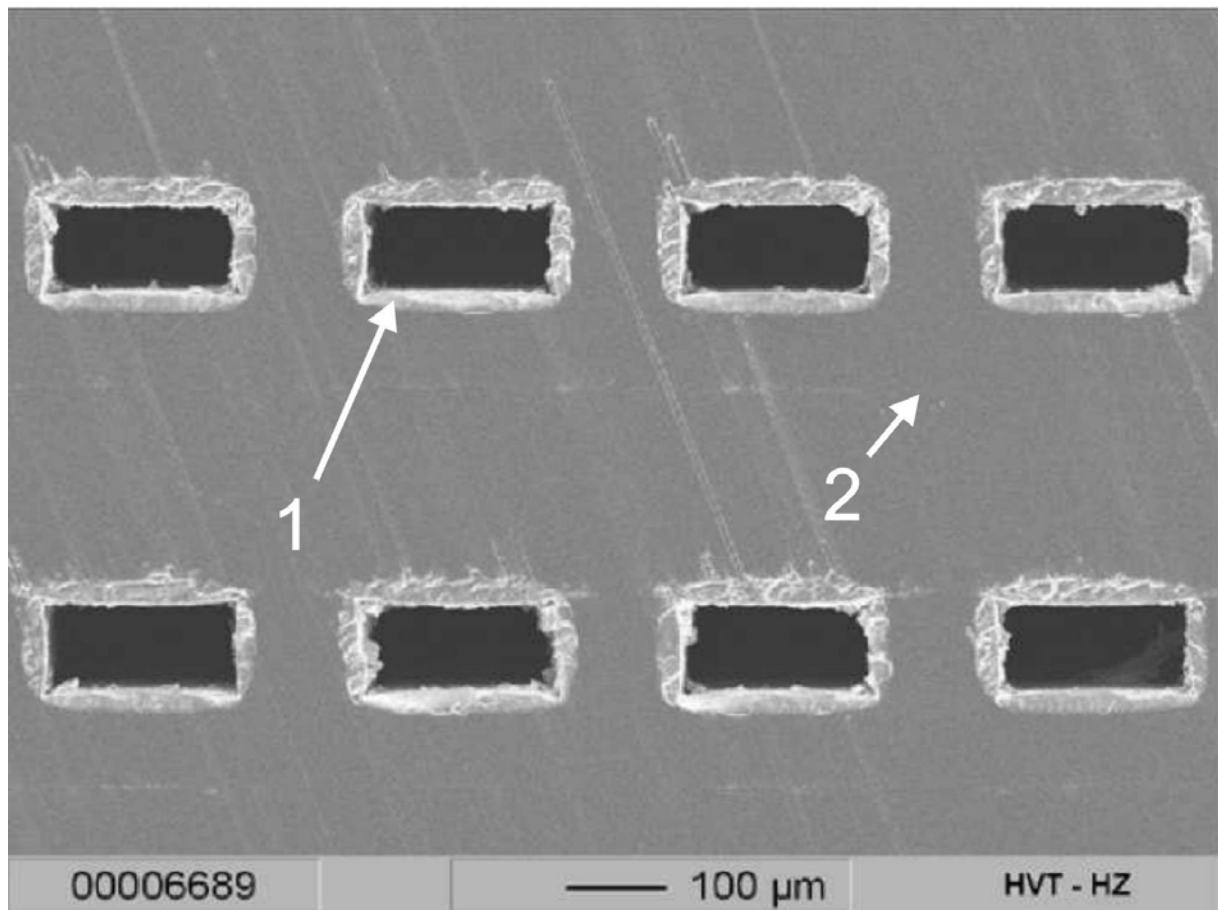


Abb. 7-6 Schliffbild eines mittels anodischer Oxidation beschichteten Mikrostrukturapparates aus AlMg_3 . Deutlich ist die Oxidschicht zu erkennen, die den gesamten Kanalumfang bedeckt. 1: Al_2O_3 -Oxidschicht, 2: AlMg_3 -Grundkörper.

Da die Schichten zur Verwendung in speziellen Mikrostrukturapparaten zum *Fast Temperature Cycling* gedacht sind, müssen die mittels der Sol-Gel-Technik erzeugten Al_2O_3 -Schichten auf ihre Stabilität gegenüber schnellen Temperaturwechseln getestet werden. Dazu wurden die beschichteten *FTC-Reaktoren Typ 1* vor dem Einbringen des Katalysators in die Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* eingebaut und mit schnellen Temperaturwechseln beaufschlagt.

Die Mikrostrukturapparate wurden vor dem Einbau mit einer Präzisionswaage gewogen. Wenige Zentimeter hinter die Auslaßöffnung der Reaktionspassage wurde ein Metallsinterfilter mit einer Porenweite von $5\ \mu\text{m}$ eingesetzt. Auf diese Weise konnte sowohl gravimetrisch als auch optisch kontrolliert werden, ob sich Partikel aus den Al_2O_3 -Schichten lösen oder nicht. Zusätzlich wurde der maximale N_2 -Durchsatz durch die Reaktionspassage bei einem definierten Druckverlust von $0,01\ \text{MPa}$ vor und nach den thermischen Tests gemessen.

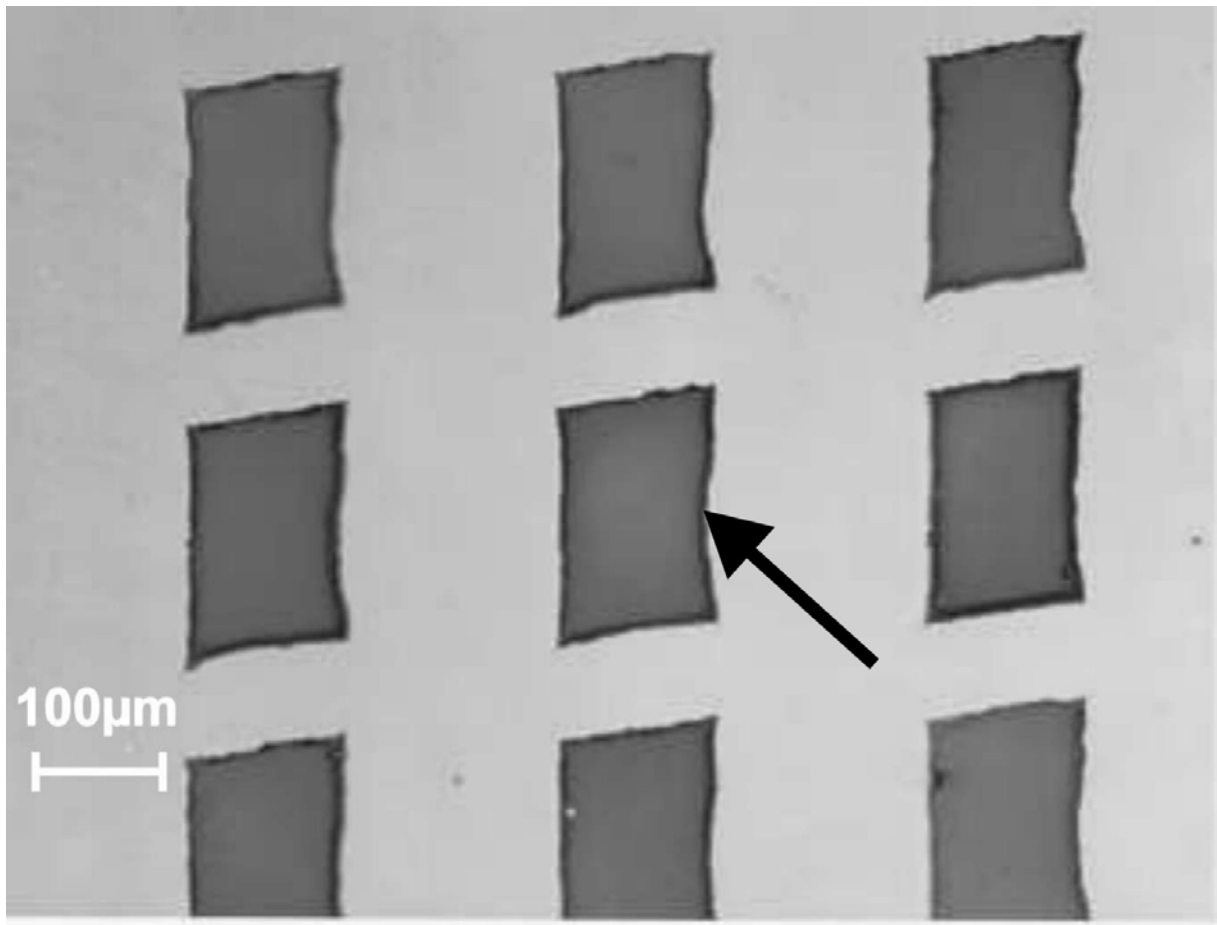


Abb. 7-7 Lichtmikroskopisches Photo eines Schiffs eines Mikrostrukturapparates aus Edelstahl. Die Innenseiten der Kanäle wurden mit Hilfe der Sol-Gel-Technik mit einer Al_2O_3 -Schicht versehen (Pfeil).

Es zeigte sich in zahlreichen Experimenten, daß selbst bei einer Periodendauer von weniger als 5 Sekunden und einem Temperaturhub von über 60 K, also Temperaturgradienten von über $24 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, sowie mehr als 3000 Temperaturzyklen kein meßbarer Effekt an den Al_2O_3 -Schichten festgestellt werden konnte. Weder konnten gravimetrisch Veränderungen der Mikrostrukturapparate gemessen werden noch wurden im Metallsinterfilter (vgl. Abb. 5-1) Aluminiumoxidpartikel festgestellt. Es ist daher davon auszugehen, daß die Sol-Gel-Schichten nach beiden Herstellungsmethoden stabil gegenüber den mit den *FTC-Reaktoren* erzielbaren Temperaturzyklen sind.

7.2 Katalysatorpräparation

Nach den Ausführungen von Lynch (1983), Barshad et al. (1985), Dekker et al. (1992), Kahllich et al. (1997) sowie zahlreichen weiteren Publikationen wurden zwei unterschiedliche Katalysatorsysteme für die ausgewählte Testreaktion in Erwägung gezogen. Bei dem ersten System handelt es sich um einen Edelmetallkatalysator aus Platin. Das zweite System ist ein Mischkatalysator aus Kupfer und Chrom. Beide Katalysatorsysteme wurden durch Imprägnieren, Trocknen, Calcinieren und Reduzieren von mit den wässrigen Lösungen der Nitrate der entsprechenden Metalle getränkten Al_2O_3 -Schichten hergestellt.

Um grundlegende Versuche bezüglich der Aktivität der einzelnen Katalysatorsysteme durchführen zu können, wurden zunächst einzelne Edelstahlfolien mit den Katalysatoren imprägniert. Die hierzu verwendeten Folien sind mit den Mikrostrukturfolien der Reaktionspassage in den verschiedenen Typen von *FTC-Reaktoren* identisch. Zuvor waren die Folien mit Hilfe der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Sol-Gel-Technik mit einer Al_2O_3 -Schicht versehen worden. Anschließend wurden diese Edelstahlfolien auf Aktivität und Stabilität des Katalysatorsystems untersucht (vgl. Abschnitt 7.4). Die aus den Ergebnissen der Vorversuche resultierenden Prozeßschritte zur Herstellung des Katalysatorsystems innerhalb von Mikrostrukturapparaten sind identisch mit den im Folgenden beschriebenen Prozeßschritten zur Herstellung der Katalysatoren auf den Testfolien.

7.2.1 Herstellung des Platin-Katalysators

Zur Herstellung des Platinkatalysators wird eine $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ - Lsg. aus $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ hergestellt. Bei einem Ansatz von 50,0 ml Lösung entspricht dies einer $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (Pt-Gehalt: 59,15 Massen-%) - Einwaage von 0,8 g.

Einzelne Edelstahlfolien werden in die Lösung getaucht und in einem Exsikkator bei einem Absolutdruck von $p = 0,01 \text{ MPa}$ für wenige Minuten imprägniert. In einem Trockenschrank werden die Edelstahlfolien bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h getrocknet.

Das verwendete Platinnitrat muß anschließend zersetzt werden. Dazu werden die Edelstahlfolien in einen Muffelofen eingebracht und innerhalb von 3 h auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Diese Temperatur wird für 5 h gehalten, gefolgt von einem langsamen Abkühlen ($\Delta T = 0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Das nun vorliegende, feinverteilte Platinoxid muß noch reduziert werden, um den Katalysator zu aktivieren.

Dazu werden die Edelstahlfolien in einem Argon-Volumenstrom von $1,0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und anschließend für 2 h mittels eines Gemischs aus 5,0 Vol-% H_2 in Ar mit einem Volumenstrom von $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) bei dieser Temperatur reduziert. Ein langsames Abkühlen ($\Delta T = 0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) in einem Ar-Strom ($1,0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP)) beendet den Reduktionsprozeß.

Zur Herstellung eines Pt-Katalysators innerhalb eines vollständig gefertigten Mikrostrukturapparates werden die gleichen Prozeßschritte durchlaufen. Statt einem Tränkimprägnieren wird jedoch die wässrige $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mehrfach in beiden Richtungen durch die Reaktionspassage des *FTC-Reaktors* hindurchgepumpt.

Tabelle 7.1 stellt die Parameter für die Herstellung, Imprägnierung und Reduzierung des Platinkatalysators zusammengefasst dar.

7.2.2 Herstellung des Kupfer-Chrom-Katalysators

Wie von Dekker et al. (1992) beschrieben, wird eine $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ -Lsg aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ hergestellt. Bei einem Ansatz von 100,0 ml wässriger Lösung wird dazu eine Einwaage von 2,41 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und 4,00 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ verwendet. Die Edelstahlfolien werden in die Lösung eingetaucht und für einige Minuten in einem Exsikkator bei $p = 0,01 \text{ MPa}$ imprägniert. Es folgt ein Trockenschritt von 24 h Dauer bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Zersetzung der Nitrate erfolgt bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Muffelofen. Dazu werden die Edelstahlfolien in den Ofen eingebracht und innerhalb von 3 h auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Diese Temperatur muß für 5 h konstant gehalten werden, die Edelstahlfolien werden anschließend langsam abgekühlt ($\Delta T = 0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Die Reduktion der feinverteilten Elemente wird analog der in Abschnitt 7.2.1. beschriebenen Prozeßschritte für die Reduktion der mit Platin imprägnierten Edelstahlfolien durchgeführt.

Auch hier kann die Reaktionspassage eines vollständig gefertigten Mikrostrukturreaktors durch mehrfaches Hindurchpumpen der wässrigen Lösung der Katalysatorsalze in beiden Richtungen imprägniert werden.

Tabelle 7.2 stellt die Prozeßparameter zusammengefasst dar.

Prozeßschritt	Vorgang
Herstellung der Pt-Lösung	Ansatz: 50,0 ml wässrige Lösung $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (Pt-Gehalt von 59,15 Massen-%), Einwaage: 0,8 g
Imprägnieren	Eintauchen der Sol-Gel-beschichteten Edelstahlfolien, Imprägnieren im Exsikkator, Imprägnierdauer: 10 min, Druck: 0,01 MPa
Trocknen	24 h bei 70 °C
Calcinieren	Aufheizen der Folien von RT auf 500 °C, Aufheizrate: 2,8 K · min ⁻¹ Halten der Temperatur für 5 h Abkühlen auf RT mit 0,5 K · min ⁻¹
Reduzieren des Pt	Aufheizen der Folien von RT auf 500 °C, Aufheizrate: 10 K · min ⁻¹ , Ar-Strom von 1,0 l · min ⁻¹ (STP) Halten der Temperatur für 2 h, Strom einer Gasmischung von 0,5 Vol-% H ₂ in Ar, Volumenstrom: 0,5 l · min ⁻¹ (STP) Abkühlen der Folien auf RT (0,5 K · min ⁻¹), Ar-Strom von 1,0 l · min ⁻¹ (STP)

Tab. 7-1: Aufstellung der Daten zur Herstellung von Sol-Gel-beschichteten Edelstahl-Mikrostrukturfolien mit imprägniertem Pt-Katalysator.

Prozeßschritt	Vorgang
Herstellung der Cu-Cr-Lösung	Ansatz: 100,0 ml wässrige Lösung, Einwaage: 2,41 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 4,00 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$
Imprägnieren	Eintauchen der Sol-Gel-beschichteten Edelstahlfolien, Imprägnieren im Exsikkator, Imprägnierdauer: 10 min, Druck: 0,01 MPa
Trocknen	24 h bei 70 °C
Calcinieren	Aufheizen der Folien von RT auf 400 °C, Aufheizrate: 2,2 K · min ⁻¹ Halten der Temperatur für 5 h Abkühlen auf RT mit 0,5 K · min ⁻¹
Reduzieren des Cu-Cr-Katalysators	Aufheizen der Folien von RT auf 500 °C, Aufheizrate: 10 K · min ⁻¹ , Ar-Strom von 1,0 l · min ⁻¹ Halten der Temperatur für 2 h, Strom einer Gasmischung von 0,5 Vol-% H ₂ in Ar, Volumenstrom: 0,5 l · min ⁻¹ Abkühlen der Folien auf RT (0,5 K · min ⁻¹), Ar-Strom von 1,0 l · min ⁻¹ (STP)

Tab. 7-2: Aufstellung der Daten zur Herstellung von Sol-Gel-beschichteten Edelstahl-Mikrostrukturfolien mit imprägniertem Cu-Cr-Katalysator.

7.3 Grundlegende Tests zur Katalysatoraktivität

Um die Aktivität der einzelnen Katalysatoren zu ermitteln und zu vergleichen wurde ein spezieller Glasreaktor verwendet, in den Proben von unbeschichteten, beschichteten sowie beschichteten und imprägnierten Einzelfolien eingebracht werden konnten. Das verwendete Testsystem besteht aus zwei Glasrohren, welche mit Hilfe eines Viton-Dichtringes und einer Verschraubung miteinander verbunden wurden. Das innere Glasrohr enthält eine Glasfritte der Porenweite 50 μm , die zur Aufschüttung des katalytisch aktiven Materials dient. In das äußere Glasrohr ist ein weiteres, dünnes Glasröhrchen eingeschmolzen, dessen Ende bis knapp über die Glasfritte reicht. Dieses Röhrchen dient zur Aufnahme eines Thermoelements vom Typ K.

Das Reaktionsgasgemisch wird seitlich in das äußere Glasrohr geleitet, steigt in diesem Rohr auf und strömt dann innerhalb des inneren Rohres über die Fritte und das daraufliegende Material nach unten aus dem Reaktor. Während des Durchströmens des äußeren Rohrs wird das Gasgemisch mit Hilfe einer Heizmanschette auf die gewünschte Gastemperatur aufgeheizt. In Abbildung 7-8 ist das Testsystem schematisch dargestellt.

Um die Aktivität der beiden Katalysatoren zu untersuchen, wurden mikrostrukturierte Edelstahlfolien nach Abbildung 4-3 und 4-4, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben, mit einer Sol-Gel-Schicht versehen, mit den entsprechenden Katalysatorlösungen (siehe Abschnitt 7.2.1 und 7.2.2) imprägniert und für die Versuche vorbereitet.

Zusätzlich zu den mit Katalysator versehenen mikrostrukturierten Folien wurden auch Folien verwendet, die zwar mit einer Sol-Gel-Schicht versehen, jedoch nicht mit Katalysatorlösung imprägniert waren. Um die Blindaktivität des Basismaterials festzustellen, wurden darüberhinaus Mikrostrukturfolien ohne Sol-Gel-Schicht verwendet.

Die Folien wurden in etwa 1 mm^2 große Stücke zerschnitten, um eine Katalysatorschüttung innerhalb des Glastestsystems erstellen zu können. Zu jedem Versuch wurde eine genau bemessene Einwaage der Mikrostrukturfolienstücke verwendet und im Massenverhältnis 1:4 mit Glasperlen (Durchmesser: 1 mm) ergänzt. Diese Mischung wurde auf die Fritte (siehe Abbildung 7-8, Ziffer 5) aufgebracht und anschließend der entsprechende Vorversuch gestartet. Der Versuchsablauf und die Resultate der Vorversuche wurden von Tönnes (2002) beschrieben.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erhöhen, wurden alle Vorversuche im Doppelansatz durchgeführt, d.h. alle Messungen wurden innerhalb eines Experiments doppelt durchgeführt und anschließend verglichen.

Als Testgase wurden Mischungen aus CO , O_2 und N_2 mit unterschiedlichen Volumenströmen und Zusammensetzungen gewählt. Die Gasmischung wurde mit Hilfe der in Abschnitt 5.4.1.3 beschriebenen MassFlowController geregelt und mittels einer Blasensäule kalibriert. Die hierbei ermittelten Kalibrierfaktoren für die einzelnen Gase wurden in die Meß- und Regeltechniksysteme der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* integriert (vgl. Abschnitt 4).

Zur Analytik wurde der in Abschnitt 5.4.3.2 beschriebene Gaschromatograph eingesetzt. Die Abbildungen 7-9 und 7-10 zeigen grundlegende Chromatogramme, die mit WLD und FID erstellt wurden (vgl. Abschnitt 5.4.3.2).

In Abbildung 7-9 sind die Signale für die Gase CO und CO_2 nur schwer zu erkennen, während in Abbildung 7-10 beide Gase gut voneinander zu trennen sind. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit des FID-Detektors wurden daher für die weiteren grundlegenden Versuche Analysen mit diesem Detektor durchgeführt.

Wie aus den Abbildungen 7-9 und 7-10 zu erkennen ist, liegen die Retentionszeiten für CO₂ und CO im Bereich einiger Minuten. Eine komplette Analyse mit dem GC dauerte etwa 28 Minuten. Für eine Online-Analytik bzw. Online-Überwachung der Zusammensetzung der Austrittsgase beim *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen ist diese Analysendauer zu lang, sofern man davon ausgeht, daß Periodendauern von wenigen Sekunden für den *thermisch instationären Betrieb* angewendet werden sollen. Mit der GC-Analytik lassen sich zwar integrale Aussagen über die Gaszusammensetzung und den reaktiven Umsatz von CO zu CO₂ nach vielen Temperaturperioden treffen, eine Aussage über die Änderung der Zusammensetzung des Abgases innerhalb einer Temperaturperiode ist jedoch nicht möglich.

Für die Analyse der Änderung der Abgaszusammensetzung ist das FTIR-Spektrometer besser geeignet (vgl. Abschnitt 5.4.3.1). Mit diesem Gerät lassen sich komplette Spektren innerhalb von etwa einer halben Sekunde erstellen. Damit ist das Gerät auch zur Online-Analytik für kurze Periodendauern im Bereich von Sekunden geeignet.

Wie schon in Abschnitt 5.4.3.1 beschrieben, weist die mit dem FTIR-Spektrometer verwendete Meßküvette ein Volumen von 17 ml auf. Es muß also ein Gesamtgasvolumenstrom gewählt werden, der groß genug ist, um sicherzustellen, daß die Küvette zumindest innerhalb der eingestellten Meßdauer des FTIR-Spektrometers vollständig durchströmt wird. Ein Wert von etwa 200 – 300 ml · min⁻¹ (STP) erwies sich als günstig.

Die Beheizung des Glasreaktorsystems und der Meßküvette erfolgte über elektrische Heizmanschetten und externe Regler. Die Temperatur des Glasreaktorsystems wurde mit Hilfe des integrierten Thermoelements (vgl. Abb. 7-8, Ziffer 3) geregelt. Eine Maximaltemperatur von 500 °C wurde aus Gründen der Betriebssicherheit nicht überschritten. Die Meßküvette wurde auf 50 °C geheizt, um eine Nachreaktion am Edelstahl zu vermeiden, jedoch gleichzeitig die Adsorption der Gase am Gehäuse so gering wie möglich zu halten (vgl. Abschnitt 5.4.3.1). Auch die Wegstrecke zwischen Glasreaktorsystem und Meßküvette wurde, aus dem gleichen Grund, auf 50 °C beheizt.

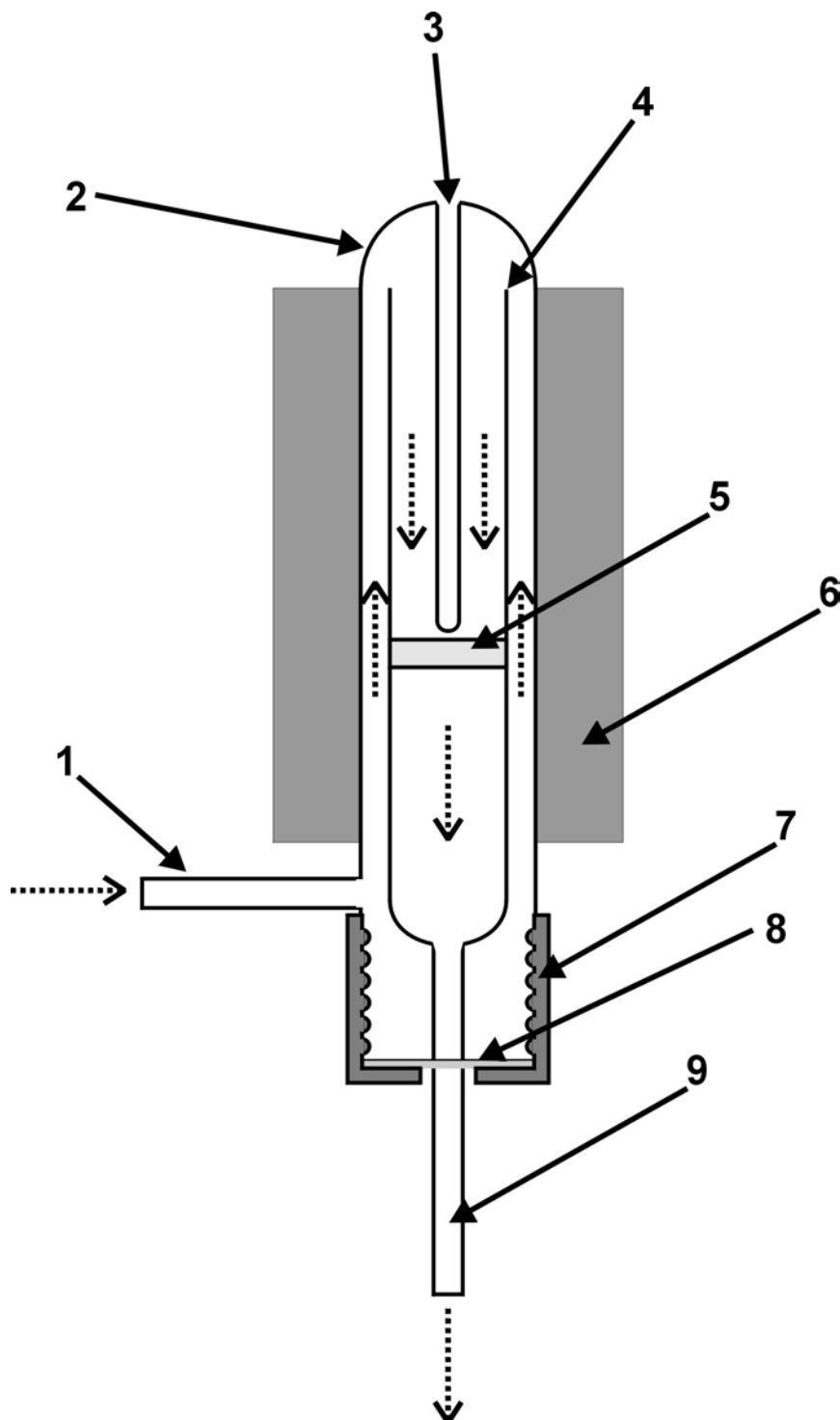


Abb. 7-8 Testsystem aus Glas für Grundlagenuntersuchungen zur Katalysatoraktivität. 1: Reaktionsgaseinlaß, 2: Äußeres Hüllrohr, 3: Eingeschmolzenes Rohr für Thermoelement, 4: Inneres Hüllrohr, 5: Glasfritte, 6: Heizmanschette, 7: Gedichtete Kunststoffverschraubung, 8: Viton-Dichtscheibe, 9: Gasauslaß. Die gestrichelten Pfeile stellen den Weg des Gasstroms dar.

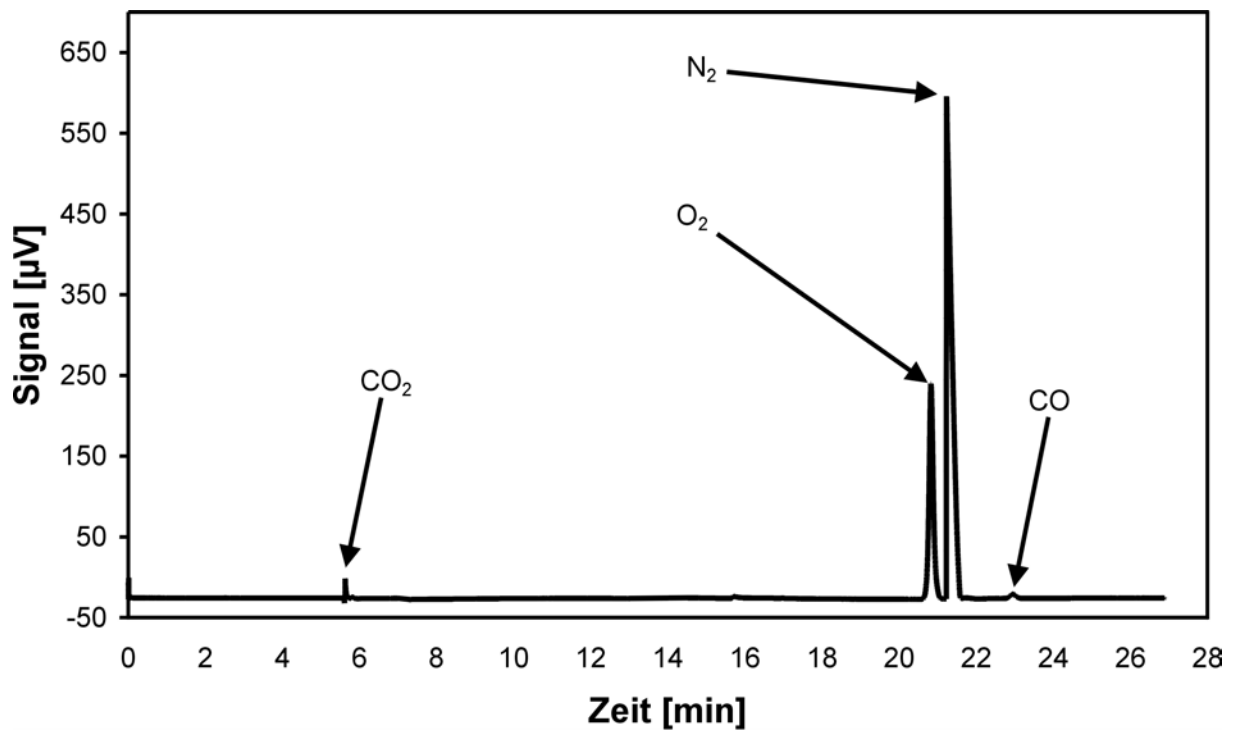


Abb. 7-9 Chromatogramm des Abgases nach einem Vorversuch im Glasreaktor, mit dem WLD-Detektor des GC aufgezeichnet. Die Signale der vier Gase CO, CO₂, O₂ und N₂ sind markiert.

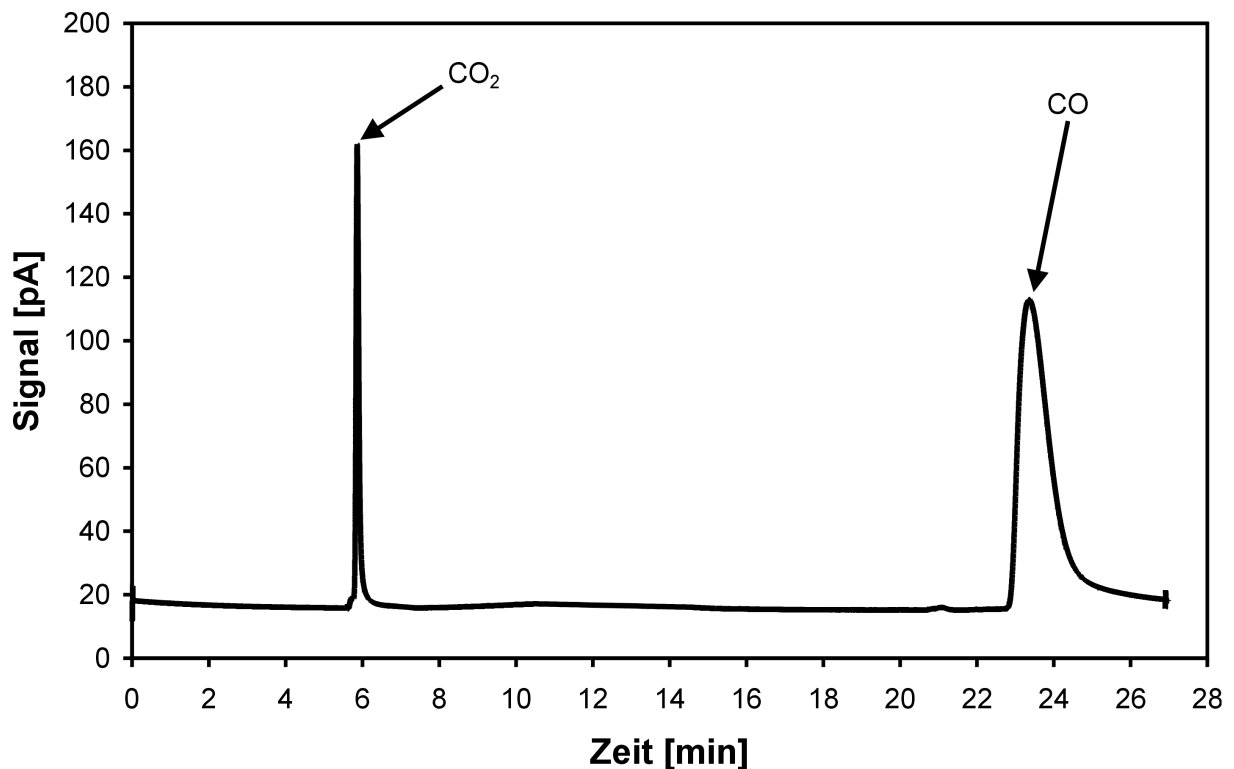


Abb. 7-10 Chromatogramm des Abgases nach einem Vorversuch im Glasreaktor, mit dem FID-Detektor des GC aufgezeichnet. Die Signale der Gase CO und CO₂ sind markiert.

Die Gaszusammensetzung wurde im Zuge der Experimente verändert. Es zeigte sich, daß eine stöchiometrisch zusammengesetzte Gasmischung nicht für die Reaktion geeignet war. Eine Gasmischung, bei der Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist, lieferte sowohl mit dem Cu/Cr-Katalysator als auch mit dem Pt-Katalysator die besten Ergebnisse. Als besonders günstig erwiesen sich Volumenverhältnisse von etwa 1:2 bis zu etwa 1:15 (CO zu O₂). Mit Gasmischungen dieser Zusammensetzung konnte ein deutlich meßbarer, wenn auch nicht sehr hoher Reaktionsumsatz erzielt werden. Zur Verdünnung wurde jeweils ein Überschuß an Stickstoff eingesetzt.

In den Vorversuchen wurde auch ermittelt, innerhalb welchen Temperaturbereichs ein günstiger Arbeitspunkt für das *Fast Temperature Cycling* liegen könnte. Zwar geben van Neer et al. (1996) einen Temperaturbereich von etwa 300 °C ± 100 K (600 K ± 100 K) als günstig für die Oxidation von CO an einem Cu/Cr-Katalysator an, es finden sich jedoch auch eine Vielzahl anderer Werte in der Literatur. Insbesondere für Pt-Katalysatoren schwanken die Literaturwerte erheblich.

In den durchgeführten Vorversuchen wurde für den Pt-Katalysator der Beginn der Oxidation von CO zu CO₂ schon bei etwa 50 °C ermittelt. Vollständiger Umsatz von CO zu CO₂ konnte bei einer Temperatur von etwa 250 °C erzielt werden.

Interessant ist, daß ab einer Reaktionstemperatur von etwa 130 °C der Anteil des CO im Abgas sprunghaft abfällt, während der Anteil des CO₂ entsprechend ansteigt. Ab dieser Temperatur steigt der Umsatz der Reaktion somit stark an.

Erst ab einer Temperatur von etwa 300 °C konnte mit dem Cu/Cr-Katalysator ein meßbarer Umsatz von CO zu CO₂ erzielt werden. Eine vollständige Umsetzung wurde in keinem der Vorversuche erreicht.

Bei den Messungen mit Mikrostrukturfolien, die mit Sol-Gel-Schichten versehen waren, aber keinen imprägnierten Katalysator enthielten, zeigte sich, daß die Blindaktivität dieser Materialien bis zu Temperaturen von 500 °C vernachlässigbar klein ist. Auch die Blindaktivität von unbeschichteten Mikrostrukturfolien aus Edelstahl spielt nur eine geringe Rolle. Bis zu einer Temperatur von etwa 200 °C ist ein sehr geringer Umsatz von CO zu CO₂ an den Edelstahlfolien mit dem FTIR-Spektrometer gerade noch zu messen. Ab einer Temperatur von etwa 230 °C steigt der Umsatz zu CO₂ stetig an. Bei Temperaturen über 400 °C wird ein Umsatz von etwa 95% erreicht. Ein vollständiger Umsatz konnte im Falle der unbeschichteten Edelstahlfolien jedoch nicht erzielt werden.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich jedoch schließen, daß die Wandungen der Edelstahlrohre und anderer, nicht mit einer Al₂O₃-Schicht bedeckter Teile der Versuchsanordnung nicht zum Reaktionsumsatz beitragen, sofern eine genügend niedrige Temperatur eingehalten wird. Als günstig hat sich eine Temperatur von 50 °C erwiesen (s.o.).

Es wurden über die grundlegenden Untersuchungen zur Aktivität der Katalysatoren hinaus Versuche zur Zeitstabilität der Katalysatoren durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß die Deaktivierung des Cu/Cr-Katalysators schon nach wenigen Betriebsstunden begann. Durch Reduktion mit H₂ kann der Katalysator vermutlich regeneriert werden. Dies wurde jedoch nicht erprobt.

Der Pt-Katalysator zeigte auch nach Versuchsperioden von mehreren Tagen keine Deaktivierungserscheinungen und scheint daher auch für längerfristige Einsätze geeignet zu sein.

Aus den Ergebnissen der durchgeführten Vorversuche läßt sich folgern, daß für einen *thermisch instationären Betrieb* der Oxidationsreaktion von CO zu CO₂ ein Platinkatalysator eingesetzt werden sollte. CO und O₂ sollten zumindest im Volumenverhältnis 1:4 miteinander gemischt werden. Eine Temperatur im Bereich zwischen 50 °C und höchstens 200 °C wird angewandt. Die untere Temperaturgrenze markiert den Beginn des mit dem FTIR-Spektrometer messbaren Umsatzes von CO zu CO₂ am Pt-Katalysator. Die obere Temperaturgrenze ergibt sich aus der unvermeidlichen Blindaktivität der Anschlüsse und sonstigen Anlagenteile aus Edelstahl, die, wie bereits erwähnt, unterhalb von 200°C vernachlässigbar klein ist.

8 *Thermisch instationärer Betrieb* von chemischen Reaktionen in Mikrostrukturreaktoren

Basierend auf den Ergebnissen der stationären Vorversuche im Glasreaktorsystem (vgl. Abschnitt 7.3) wurden mehrere *FTC-Reaktoren Typ 1* mit einem Platin-Katalysator versehen. Die Reaktionspassagen wurden, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben, mit Katalysatorträgerschichten aus Al_2O_3 versehen. Anschließend wurde mehrfach eine wässrige Katalysatorlösung (vgl. Abschnitt 7.2.1) durch die Kanäle der Reaktionspassage des jeweiligen Mikrostrukturapparates hindurchgepumpt. Die weitere Vorgehensweise entsprach den in Tabelle 7.1 beschriebenen Prozeßschritten.

Die beschichteten *FTC-Reaktoren* unterscheiden sich in der Herstellungsweise. Während für einen Reaktor zunächst mikrostrukturierte Edelstahlfolien mit einer Al_2O_3 -Schicht versehen und danach mittels Elektronenstrahlschweißen mit den übrigen Komponenten des Reaktors verbunden wurden, wurden andere Reaktoren diffusionsgeschweißt und erst nach dem Adaptieren mit der Sol-Gel-Schicht versehen (vgl. Abschnitt 7.1). Das thermische Verhalten der *FTC-Reaktoren* ist gleich (vgl. Abschnitt 6.2).

Die Reaktoren wurden, wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben, mit Platin-Katalysatoren versehen. Experimente zum thermisch instationären Betrieb chemischer Reaktionen wurden bisher nur mit *FTC-Reaktoren Typ 1* durchgeführt.

8.1 Versuchsdurchführung

Für alle im Folgenden beschriebenen Versuche wurde ein Reaktionsgasstrom von $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) verwendet. Das Gas war eine Mischung aus $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) CO , $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) O_2 und $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (STP) N_2 . Vor und nach jedem Experiment wurde sowohl der Mikrostrukturapparat als auch die Meßküvette des FTIR-Spektrometers sowie die Leitung zwischen Mikrostrukturapparat und Meßküvette mit Stickstoff gespült sowie für mehrere Stunden auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, um eventuell anhaftende Gasreste zu entfernen, insbesondere CO und CO_2 aus den vorhergegangenen Experimenten. Anschließend erfolgte grundsätzlich eine Messung eines FTIR-Leerspektrums als Hintergrundspektrum zur Kalibration der Meßdaten.

Die Messungen erfolgten ausnahmslos isotherm, die Leitung vom Mikrostrukturreaktor zur Meßküvette und die Meßküvette selbst wurden auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ beheizt und diese Temperatur konstant gehalten.

Aus den zuvor genannten Daten ergibt sich rein rechnerisch eine mittlere Verweilzeit des Gasgemisches innerhalb des *FTC-Reaktors Typ 1* von $t_v = 0,1 \text{ s}$. Die theoretische Verweilzeit des Gasgemischs liegt damit im in Abschnitt 4.2.1 angenommenen Bereich (vgl. Tabelle 4-1). Die reale Verweilzeit konnte noch nicht experimentell ermittelt werden.

Der Mikrostrukturreaktor wurde in drei Betriebsmodi getestet.

Um Basisdaten für den Umsatz der Reaktion zu erhalten, wurde der Reaktor mit dem oben genannten Reaktionsgasgemisch und Volumenstrom beaufschlagt und auf jeweils drei Temperaturwerte (50 °C, 100 °C und 150 °C) geheizt. Der genannte Temperaturbereich wurde aufgrund der in Abschnitt 7 gemachten Überlegungen ausgewählt. Die gewählte Temperatur wurde für jeweils zwanzig Minuten konstant gehalten. Innerhalb der zweiten Hälfte der zwanzig Minuten, also nach Einstellung eines stationären Zustandes, wurden insgesamt zwanzig FTIR-Transmissionsspektren aufgezeichnet. Aus diesen Spektren wurde per Mittelwertbildung ein mittleres Transmissionsspektrum berechnet. Das Experiment wurde mehrfach wiederholt.

Es folgten Experimente im quasistationären Betrieb. Der Mikrostrukturapparat wurde wiederum mit dem genannten Durchflußvolumen des Reaktionsgasgemischs beaufschlagt. Anschließend wurde der Mikrostrukturreaktor auf 50 °C aufgeheizt und diese Temperatur zunächst für 10 Minuten konstant gehalten. Danach wurde der Mikrostrukturapparat mit einer Aufheizrate von etwa $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ($= 0,16 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) auf 150 ° erhitzt und danach mit einer ähnlichen Abkühlrate wieder auf 50 °C abgekühlt. Während des Aufheizens und Abkühlens wurden jeweils zwanzig Transmissionsspektren aufgezeichnet. Das genannte Experiment wurde mehrfach wiederholt.

Schließlich wurde der Reaktor thermisch instationär betrieben. Um die Transmissionsspektren direkt vergleichen zu können, wurde die Temperatur in etwa im Bereich zwischen 50 °C und 150 °C sowohl mittels des Programms zur Zeitsteuerung als auch mittels des Programms zur Temperatursteuerung (vgl. Abschnitt 5.5.3 und 5.5.4) getaktet. Die Periodendauer wurde dabei zwischen 5 Sekunden und 20 Sekunden variiert, die Spannung entsprechend zum Erreichen der Zieltemperaturen angepaßt.

Zur Bewertung der Auswirkungen des *thermisch instationären Betriebs* wurden ausschließlich die Transmissionswerte bzw. die daraus berechneten Extinktionswerte für CO₂ bei einer Wellenzahl von 2361 cm^{-1} verwendet. Die Extinktion ist ein eindeutiges Maß für den Anteil des jeweiligen Gases am Gasgemisch und im vorliegenden Fall damit für den Reaktionsumsatz. Prinzipiell gilt: Je höher die Extinktion ist, um so größer ist der Anteil des jeweiligen Gases am Gesamtvolumenstrom. Diese Relation ist nur im Bereich der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes anwendbar. Das Lambert-Beer-Gesetz ergibt jedoch einen linearen Zusammenhang, solange die Konzentration des zu messenden Gases unterhalb der Sättigungsgrenze des Analysegerätes liegt. In allen durchgeführten Versuchen war dies wegen der hohen Verdünnung mit Stickstoff der Fall.

Die entsprechende Umformung der Transmission T zur Extinktion E lautet:

$$E = -\log(T) \tag{8.1}$$

mit log: dekadischer Logarithmus.

Nach einer Kalibrierung können die Extinktionsspektren auch zur quantitativen Analyse eingesetzt werden. Da mit der vorliegenden Arbeit zuvorderst versucht werden soll, mögliche Auswirkungen des *thermisch instationären Betriebs* auf chemische Reaktionen nachzuweisen, wird auf eine quantitative Auswertung verzichtet. In Abbildung 8-1 sind die FTIR-Extinktionsspektren von Kalibriergasen (10 Vol-% CO₂ in N₂, 10 Vol-% CO in N₂) dargestellt.

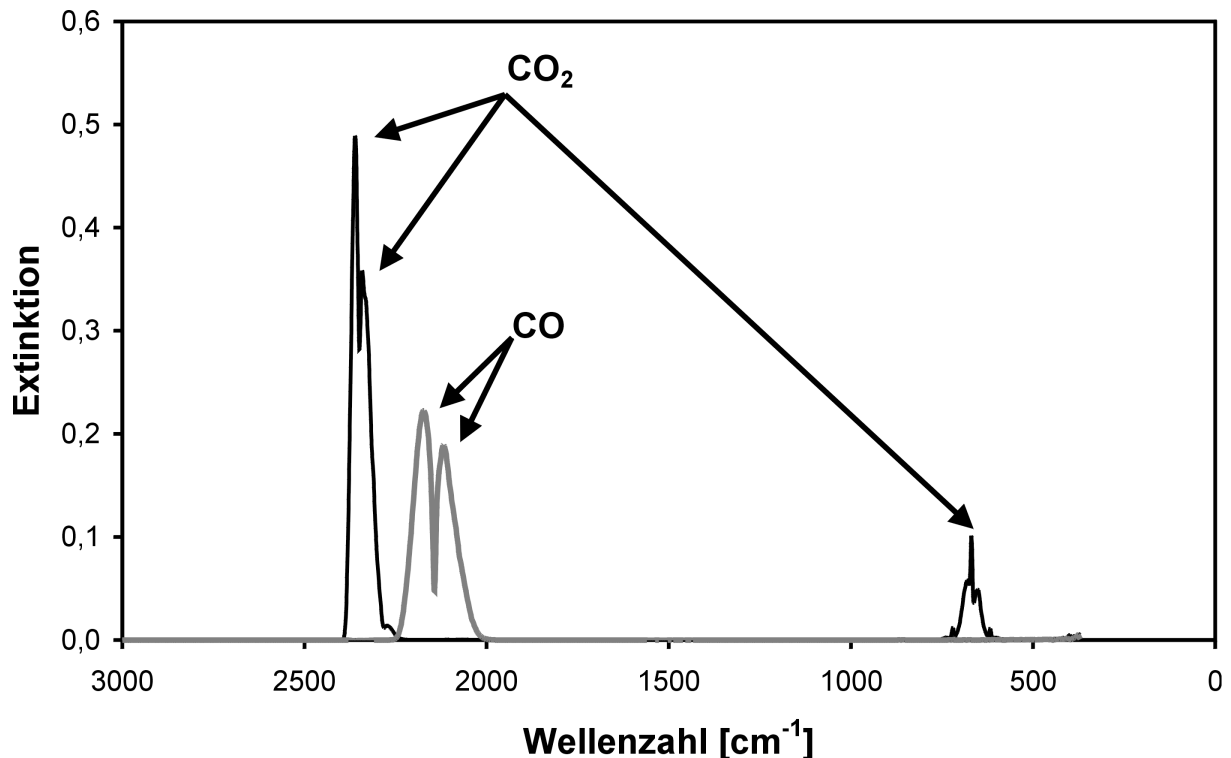


Abb. 8-1 FTIR-Spektrum von CO- und CO₂-Kalibriergasen. Deutlich ist die gute Unterscheidbarkeit der beiden Komponenten zu erkennen.

Von entscheidender Bedeutung für die Auswertung der FTIR-Spektren im *thermisch instationären Betrieb* ist die Korrelation der Meßwerte mit zugehörigen Temperaturen des *FTC-Reaktors*. Dazu wurde ein einfacher Mechanismus verwendet.

Zu jedem Temperaturmeßwert des *FTC-Reaktors* wurde der absolute Speicherzeitpunkt mit aufgezeichnet. Zusätzlich war bekannt, daß der Gasstrom bei dem voreingestellten Volumenstrom von 300 ml · min⁻¹ (STP) etwa eine Sekunde vom Auslaß der Reaktionspassage bis zur Meßküvette des FTIR-Spektrometers benötigt. Dieser Wert ergibt sich aus dem Gasvolumenstrom je Sekunde und dem Volumen zwischen *FTC-Reaktor* und Küvette des Spektrometers ($V_S = 5$ ml). Die Aufzeichnung eines Spektrums dauerte etwa 0,5 Sekunden.

Es wurden nun jeweils zwei Temperaturmeßwerte der Thermoelemente T4 und T6 (vgl. Abschnitt 5.1, Abb. 5-1) gemittelt. Die Meßzeitpunkte der ersten Temperaturmeßwerte jedes Thermoelementes lagen möglichst genau 0,5 Sekunden vor dem Meßzeitpunkt des FTIR-Spektrums, die Meßzeitpunkte der zwei übrigen Temperaturmeßwerte lagen möglichst genau bei dem Meßzeitpunkt des FTIR-Spektrums. Der hieraus gebildete Temperaturmittelwert wurde mit dem entsprechenden FTIR-Spektrum über den absoluten Speicherzeitpunkt korreliert.

Der bei dieser Korrelation entstehende Fehler ist relativ groß. Zum einen werden keinerlei Durchmischungseffekte in der Leitung zwischen FTC-Reaktor und FTIR-Küvette berücksichtigt. Zum anderen ist die Korrelation wegen eventuell auftretender Abweichungen der Systemzeitgeber der Meßdatenerfassungssysteme unsicher. Um diese Abweichung zu vermindern, wurden die Systemzeitgeber der einzelnen Meßdatenerfassungssysteme vor jedem Experiment manuell synchronisiert.

Die Abweichungen sind insgesamt jedoch so groß, daß bei allen getesteten Periodendauern sowohl in den zeitgesteuerten als auch in den temperaturgesteuerten Experimenten sehr ähnliche Ergebnisse für die Extinktion ermittelt wurden. Ein präziser Trigger konnte bisher nicht in die Versuchsanlage integriert werden, so daß die genannte Korrelation die derzeit beste Kompromißlösung darstellt.

8.2 Ergebnisse der Versuche im *thermisch stationären* und *thermisch quasistationären* Betrieb

In Abbildung 8-2 ist eine Ausschnittsvergrößerung der gemessenen Extinktion des Bereichs zwischen den Wellenzahlen 2300 cm^{-1} und 2400 cm^{-1} für die *thermisch stationären* Experimente bei 50 °C , 100 °C und 150 °C dargestellt. Deutlich sind die unterschiedlich großen Extinktionswerte für die drei Temperaturen zu erkennen.

Abbildung 8-3 zeigt eine Grafik, in der die Extinktionswerte der mit den jeweiligen Temperaturen durchgeführten *thermisch stationären* Experimente für den CO_2 -Peak bei 2361 cm^{-1} Wellenzahlen dargestellt sind. Die in diesem Diagramm eingetragene Linie zeigt einen exponentiellen Fit durch die entsprechenden Meßpunkte.

Bei langsamer, *thermisch quasistationärer* Betriebsweise sollten sich Extinktionswerte ergeben, die eine ähnliche Kurve wie der eingezeichnete Fit ergeben. Entsprechende experimentelle Ergebnisse sind in Abbildung 8-4 dargestellt. Der exponentielle Fit aus Abbildung 8-3 konnte bestätigt werden. Es waren keine positiven Auswirkungen des *thermisch quasistationären Betriebs* festzustellen.

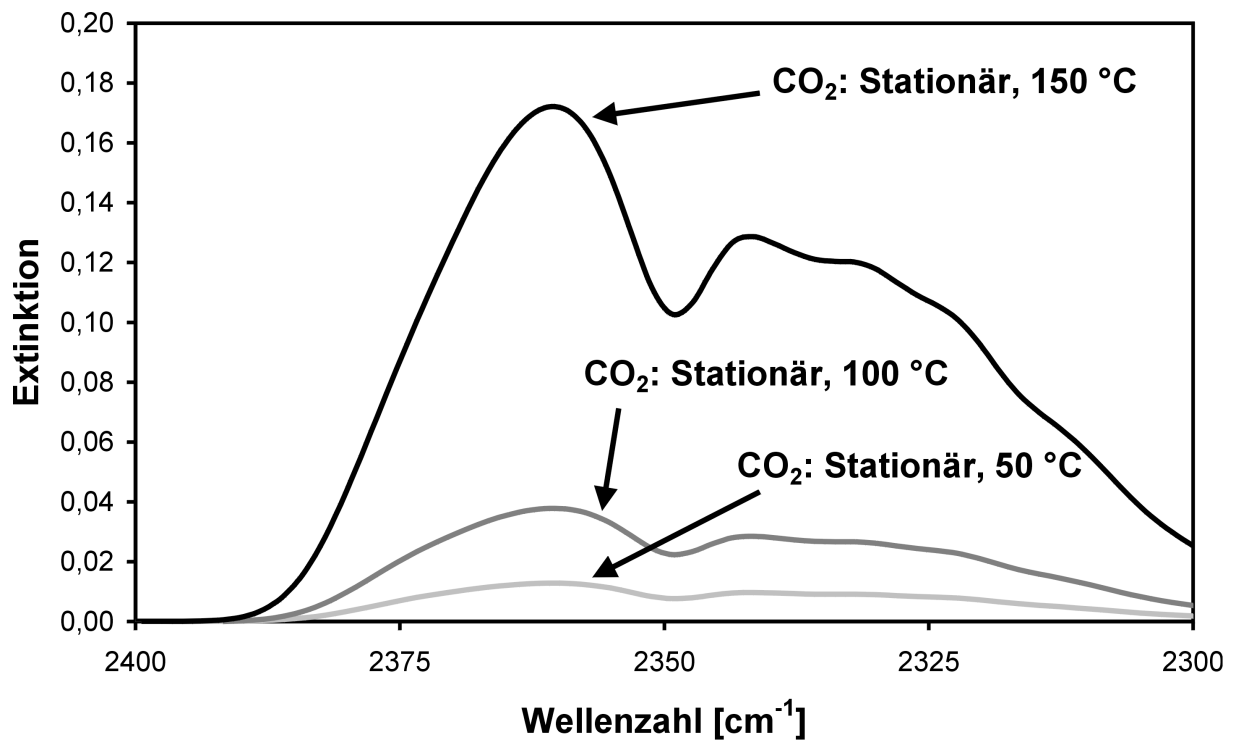


Abb. 8-2 Extinktion der Abgase bei Experimenten zur Oxidation von CO im thermisch stationären Betrieb bei 50 °C, 100 °C und 150 °C. Es ist ein Ausschnitt des Gesamtspektrums im Bereich 2300 cm⁻¹ bis 2400 cm⁻¹ dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß mit zunehmender Temperatur mehr CO₂ gebildet wird.

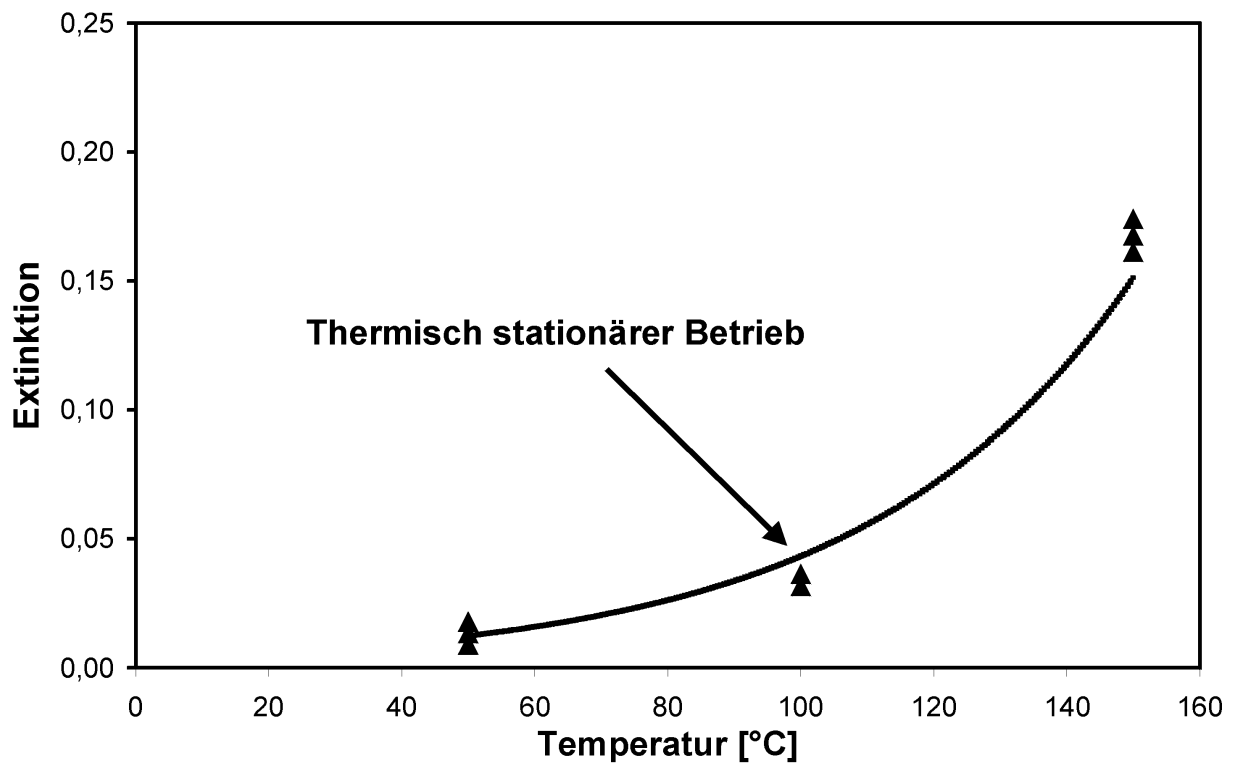


Abb. 8-3 Extinktionswerte bei 2361 cm^{-1} für *thermisch stationäre* Experimente zur Oxidation von CO zu CO_2 mit einem *FTC-Reaktor Typ 1*. Die Grafik zeigt Ergebnisse von Experimenten im *thermisch stationären Betrieb* bei 50 °C, 100 °C und 150 °C sowie einen exponentiellen Fit der Meßpunkte.

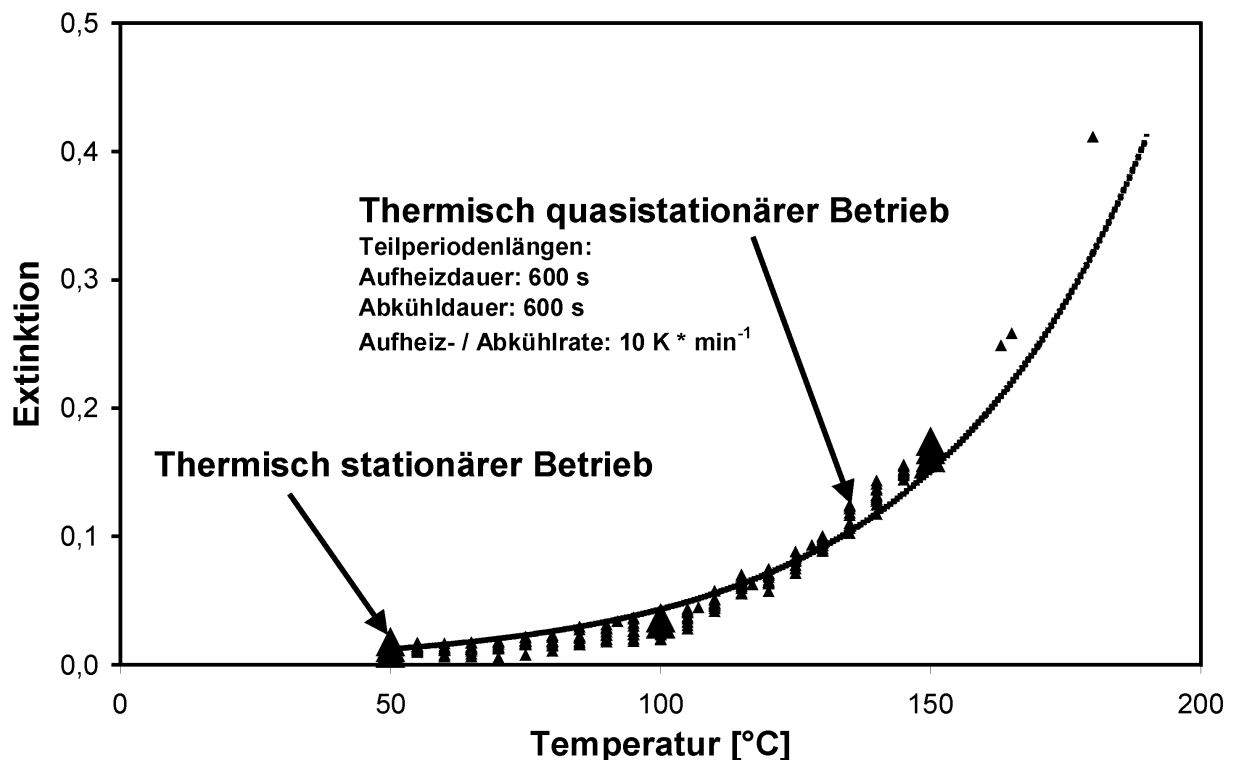


Abb. 8-4 Extinktionswerte bei 2361 cm⁻¹ für *thermisch stationäre* und *thermisch quasistationäre* Experimente zur Oxidation von CO zu CO₂ mit einem *FTC-Reaktor Typ 1*. Die Grafik zeigt Meßwerte, die im *thermisch quasistationären Betrieb* mit einer Aufheiz-/Abkühlrate von 10 K · min⁻¹ aufgezeichnet wurden. Der exponentielle Fit aus Abb. 8-3 konnte gut bestätigt werden.

8.3 Thermisch instationärer Betrieb

Schließlich wurden mehrere Experimente zum *thermisch instationären Betrieb* durchgeführt. Mit Hilfe des Unterprogramms zur Zeitsteuerung (vgl. Abschnitt 5.5.3) wurden Periodendauern zwischen 5 Sekunden und 20 Sekunden erprobt. Exemplarisch sei im Folgenden ein Experiment mit einer Periodendauer von 10 Sekunden beschrieben.

Hier wurde eine Versorgungsspannung von 80,0 V eingestellt und konstant gehalten. Es wurde ein Kühlmediumstrom von 28,0 kg · h⁻¹ eingestellt. Das Kühlmedium hatte eine Eintrittstemperatur von 18 °C ± 1 K. Mit diesen Einstellungen konnte die Temperatur zwischen etwa 55 °C ± 2 K und 140 °C ± 2 K periodisch getaktet werden, die mittlere Aufheiz- bzw. Abkühlrate des *FTC-Reaktors Typ 1* betrug etwa 17 K · s⁻¹.

Wie in den vorangegangenen Untersuchungen wurde ein Gasvolumenstrom von insgesamt 300 ml · min⁻¹ (STP) eingestellt, bestehend aus 200 ml · min⁻¹ (STP) N₂, 20 ml · min⁻¹ (STP) CO und 80 ml · min⁻¹ (STP) O₂.

Während des gesamten Versuchsablaufs wurden, wie zuvor beschrieben, Transmissi-
onsspektren des Abgasstroms aufgezeichnet. Das FTIR-Spektrometer war so konfiguriert,
daß automatisch jede halbe Sekunde ein vollständiges Spektrum gemessen und gespeichert
wurde. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte, wie in Abschnitt 8.1 beschrieben, durch zeitli-
che Korrelation der Temperaturmeßwerte und der FTIR-Spektren von Hand. Das Experiment
wurde mehrfach wiederholt.

In Abbildung 8-5 sind die Extinktionswerte für eines dieser Experimente zum *thermisch
instationären Betrieb* dargestellt. Zum Vergleich wurden im selben Diagramm die Meßwerte
von Experimenten zum *thermisch stationären* und *thermisch quasistationären Betrieb* aus
Abbildung 8-3 und Abb. 8-4 dargestellt.

Wie in Abbildung 8-5 zu erkennen ist, ist die gemessene Extinktion in jedem Fall größer
als die Meßwerte, die für den stationären oder quasistationären Fall ermittelt werden konn-
ten. Die Extinktion und damit der Umsatz von CO zu CO₂ konnte, je nach betrachteter Tem-
peratur, auf den zwei bis dreifachen Wert gesteigert werden. Eine Mittelung über alle ge-
messenen Werte zu den jeweils korrelierten Temperaturen ergibt eine Steigerung um den
Faktor 2,09 gegenüber dem stationären und quasistationären Fall. Betrachtet man die in
Abbildung 8-5 eingetragenen exponentiellen Fit-Kurven und deren Funktionen, so ergibt sich
eine mittlere Steigerung um einen Faktor von 3,09. Die maximale Steigerung beträgt 3,18,
die minimale Steigerung 3,01.

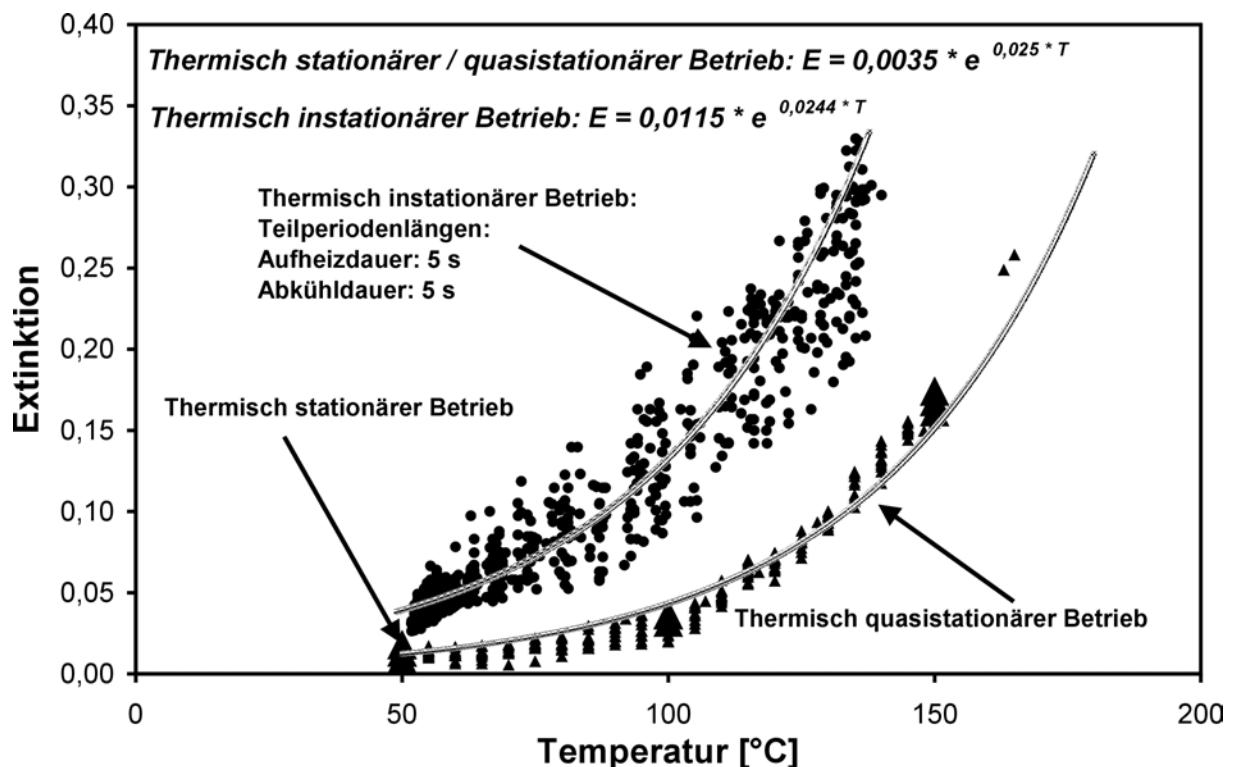


Abb. 8-5 Extinktionen für den thermisch stationären, thermisch quasistationären und thermisch instationären Betrieb der Oxidation von CO zu CO₂. Zusätzlich sind zwei exponentielle Fits sowie deren Funktionsgleichungen in das Diagramm eingefügt. E: Extinktion, T: Temperatur [°C].

Der Exponentialfit ergibt für die Extinktion E

$$E = 0,0115 \cdot e^{0,0244 \cdot T} \quad (8.2)$$

für den *thermisch instationären Betrieb* sowie

$$E = 0,0035 \cdot e^{0,025 \cdot T} \quad (8.3)$$

für den thermisch stationären / quasistationären Betrieb, wobei T die Temperatur in °C ist.

Werden in Abbildung 8-5 zusätzlich der zeitlich gewichtete Mittelwert der Temperatur $T_{m,i}$ während des *thermisch instationären Betriebs* sowie die zugehörige Extinktion $E_{m,i}$ eingetragen, so zeigt sich, daß im *quasistationären* oder *stationären* Betrieb die entsprechende Extinktion erst mit einer erheblich höheren Temperatur erzielt werden kann. Abbildung 8-6 zeigt ein entsprechendes Diagramm.

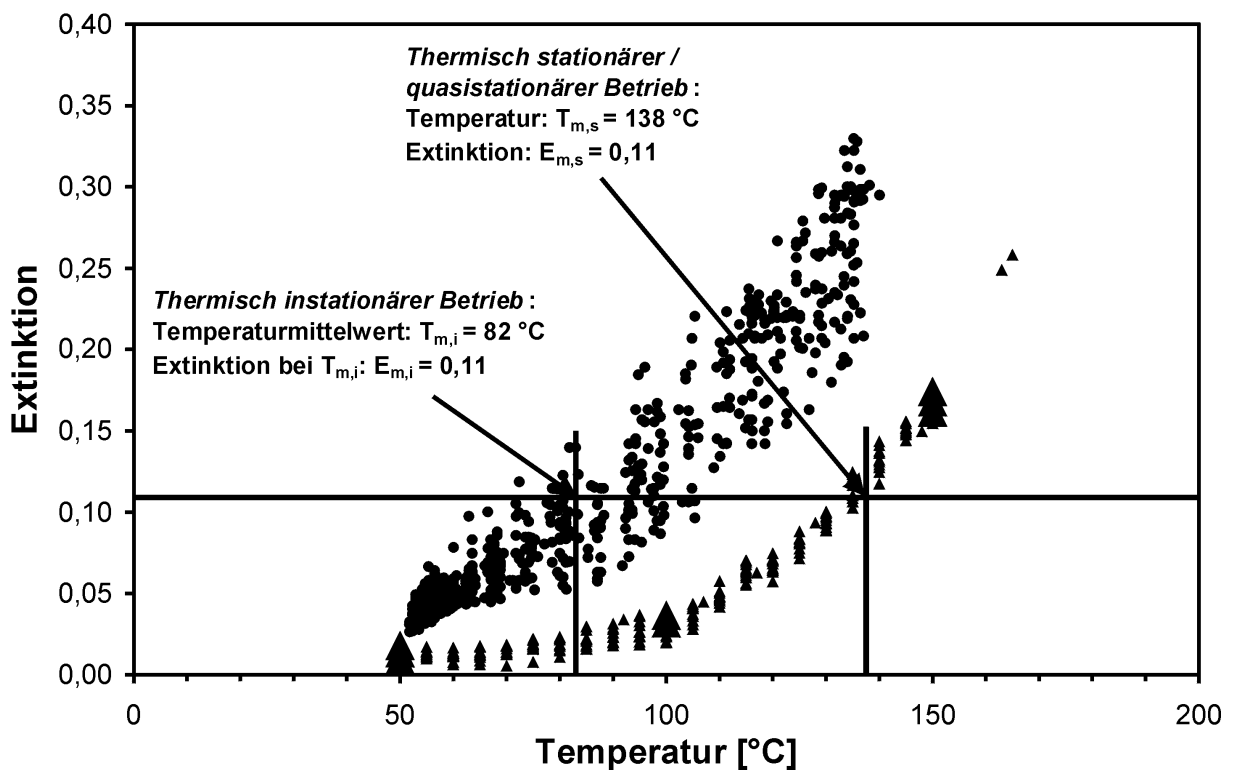


Abb. 8-6 Zeitlich gewichteter Mittelwert der Temperatur für den *thermisch instationären Betrieb* sowie zugehörige Extinktion. Bei einer mittleren Temperatur von 82 °C wird eine Extinktion von 0,11 erzielt. Im stationären Betrieb ist für diese Extinktion eine Temperatur von 138 °C notwendig.

Deutlich ist in den Abbildungen 8-5 und 8-6 eine relativ weite Streuung der Extinktionswerte um den eingetragenen exponentiellen Fit zu erkennen. Diese Streuung ist nur zu einem Teil auf Messungenauigkeiten oder die Reaktion selbst zurückzuführen. Bei einer geschätzten Abweichung von nur 5 % der Temperatur in °C (entspricht einer absoluten Abweichung von $\pm 2,75$ K bei 55 °C sowie ± 7 K bei 140 °C) ergibt sich eine Grafik, wie sie in Abbildung 8-7 dargestellt ist. Je nach Abweichung von der tatsächlichen Temperatur könnte die Streuung geringer oder größer ausfallen.

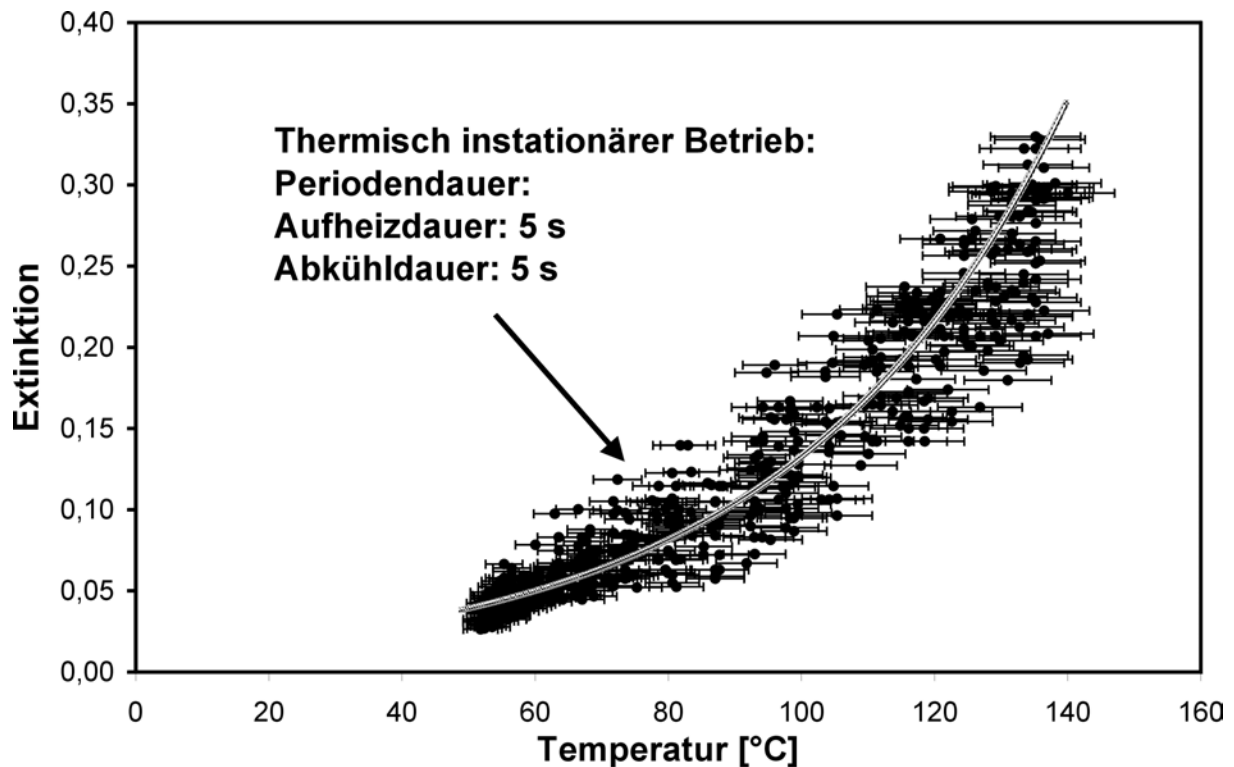


Abb. 8-7 Darstellung der Extinktionsmeßwerte mit angefügten Fehlerbalken (5 % relative Abweichung).

Die in Abbildung 8-7 dargestellte Grafik zeigt anschaulich, wie schon kleine Abweichungen in der Korrelation zwischen Meßzeitpunkt des FTIR-Spektrums und Meßzeitpunkt der zugehörigen Temperatur die vorliegende graphische Darstellung verändern könnten. Bei einer mittleren Aufheiz- bzw. Abkühlrate von ca. $17 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt sich mit einer mittleren Temperaturabweichung von $\Delta T_{F,M} = 4,88 \text{ K}$ eine zeitliche Abweichung von rund $\Delta t = \pm 0,3 \text{ s}$. Diese zeitliche Abweichung ist in etwa genau so groß wie der maximal mögliche Meßtakt des Datenerfassungssystems (vgl. Abschnitt 5.5).

Ein systematischer Fehler der Temperaturkorrelation könnte einen positiven Effekt des *FTC* vortäuschen, sofern systematisch zu niedrige Temperaturen mit Extinktionswerten korreliert würden.

Der systematische Fehler t_F [s] resultiert zum einen aus den nicht genau bekannten Strömungsverhältnissen in der Reaktionsgaspassage, zum anderen aus Abweichungen der Systemzeitgeber der beiden Datenerfassungssysteme.

Die Unsicherheit der zugeordneten Temperatur T_{Fehler} ergibt sich damit zu

$$T_{\text{Fehler}} = t_F \cdot \frac{dT}{dt} \quad (8.4)$$

mit $\frac{dT}{dt}$: mittlere Aufheiz- bzw. Abkühlrate [$\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$].

Wird ein exponentieller Fit der Extinktionswerte von Aufheiz- und Abkühlteilperioden aufgetragen, so mitteln sich in erster Näherung aufgrund des Vorzeichenwechsels der Aufheiz- bzw. Abkühlrate die systematischen Fehler t_F heraus – die Differenz der beiden exponentiellen Fitkurven (vgl. Abb. 8-5) zeigt also einen echten physikochemischen Effekt.

Die Streuung der Einzelwerte im *thermisch instationären Betrieb* ist, wie in Abbildung 8-5 und 8-6 zu erkennen ist, deutlich größer als im *thermisch stationären* oder *thermisch quasi-stationären Betrieb*, wo die mittlere Aufheiz- bzw. Abkühlrate gegen 0 geht. Die Abhängigkeit der Unsicherheit von der Aufheiz- bzw. Abkühlrate ist konsistent mit der a priori angenommenen Proportionalität der Unsicherheit zur Celsiusstemperatur, da zumindest im Abkühlzweig die Abkühlrate proportional der Temperaturdifferenz zum Kühlmedium ist.

Aufgrund dieser doch recht großen Unsicherheit ist es zur Zeit nicht möglich, die Einflüsse unterschiedlich langer Periodendauern präzise zu untersuchen. Es ergeben sich, zumindest mit den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Periodendauern, ähnliche Ergebnisse wie die in den Abbildungen 8-5 und 8-7 dargestellten. Die gezeigten Ergebnisse sind exemplarisch für alle bisher durchgeführten Versuche. Daher wurde auf die Darstellung weiterer experimenteller Ergebnisse verzichtet.

9 Diskussion

9.1 Thermisches Verhalten von Mikrostrukturapparaten für den *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen

Wie mit den Ausführungen der Abschnitte 2, 3 und 4 sowie den Simulations- und experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 6 gezeigt werden konnte, müssen zwangsläufig Mikrostrukturapparate zum Einsatz kommen, sofern der *thermisch instationäre Betrieb* chemischer Reaktionen mit Periodendauern im Bereich weniger Sekunden experimentell erprobt oder praktisch angewendet werden soll. In den Abschnitten 3 und 4 wurden die spezifischen Vor- und Nachteile von Mikrostrukturapparaten beschrieben.

In Abschnitt 4 wurden die verschiedenen Möglichkeiten zum Beheizen und Kühlen von Mikrostrukturapparaten dargestellt. Auch wurde auf die unterschiedlichen Vor- und Nachteile einer fluidischen Beheizung bzw. Kühlung sowie elektrischer Heizung und Kühlung hingewiesen. Wie schon in Abschnitt 4.2 genannt, beschreiben Quiram et al. (2000) schnelle Temperaturänderungen innerhalb eines einzelnen Mikrokanals eines Mikroreaktorsystems aus Silicium. Mit diesem elektrisch geheizten System können zwar winzige Mengen (wenige $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$) von Fluiden im Subsekundenbereich um mehrere zehn $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt werden, die Abkühlung der Fluide dauert jedoch erheblich länger. Ein periodischer Betrieb mit Periodendauern im Subsekundenbereich ist nicht möglich. Rouge et al. (2001) erzielten mit einem fluidisch beheizten und fluidisch gekühlten Mikrostrukturreaktor eine maximale absolute Temperaturdifferenz von 20 K bei einer Taktfrequenz von 0,1 Hz. Es konnten hier Aufheiz- bzw. Abkühlraten von bis zu $2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ erzielt werden. Brooks et al. (2002) beschreiben einen fluidisch geheizten und fluidisch gekühlten Einzelkanaladsorber, der mit einer Frequenz von 0,008 Hz betrieben werden kann. Mit diesem Mikrostrukturapparat sind, bei absoluten Temperaturdifferenzen von bis zu 65 K, Aufheiz- bzw. Abkühlraten von maximal $0,5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ möglich. In Tabelle 9-1 sind die (bekanntesten) Kennwerte der zur Zeit verfügbaren Mikrostrukturapparate zum *thermisch instationären Betrieb* zusammengefaßt dargestellt.

Quelle	Reaktor- material	Heizung / Kühlung durch	Absolute Temperatur- differenz [K]	Maximale Takt- frequenz [Hz]	Aufheiz- / Ab- kühlrate [K · s ⁻¹]
Quiram et al. (2000)	Silicium	Elektrisch / Fluidisch	100 K	unbekannt	unbekannt
Rouge et al. (2001)	Edelstahl	Fluidisch / Fluidisch	20 K	0,1 Hz	2 K · s ⁻¹
Brooks et al. (2002)	Silicium	Fluidisch / Fluidisch	65 K	0,008 Hz	0,5 K · s ⁻¹
Brandner et al. (2001) (in Klammern: Maximalwerte bei stetig über- wachtem, nicht automatisiertem Betrieb)	Edelstahl	Elektrisch / Fluidisch	100 K (100 K)	0,24 Hz (0,72 Hz)	48 K · s ⁻¹ (140 K · s ⁻¹)

Tab. 9-1: Aufstellung der Kennwerte der zur Zeit verfügbaren Mikrostrukturapparate zum *thermisch instationären Betrieb*.

Die in Abschnitt 4.2 vorgegebenen Sollwerte können mit einem *FTC-Reaktor Typ 1* erzielt werden. Der Reaktor wird dabei, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, elektrisch kontinuierlich beheizt und periodisch mit deionisiertem Wasser gekühlt. Die in Abschnitt 6.1 beschriebenen Simulationsergebnisse konnten mit Experimenten, die mit den gleichen Prozessparametern ausgeführt wurden, bestätigt werden.

Der gemessene Druckverlust für die Reaktionsgaspassage liegt im Bereich der Vorausberechnungen (vgl. Tabelle 4.2), während die berechneten Werte für den Druckverlust über der Kühlmediumpassage erheblich überschritten wurden. Schon bei einem Volumenstrom von 28,0 kg · h⁻¹ deionisiertem Wasser wurde ein Druckverlust von etwa 0,9 MPa gemessen. Grund hierfür dürfte die ungewöhnliche geometrische Anordnung der Kanäle in den Mikrostrukturfolien sein (vgl. Abbildung 4-5). Die beiden Umlenkungen des Kühlmediumstroms sowie die Vereinigung vieler einzelner Volumenströme aus dem Zentrum der Mikrostrukturfolie zu wenigen Kanälen im Auslaßbereich führen zu einer deutlichen Erhöhung des Druckverlusts.

Zudem lag aufgrund der Umlenkungen und der, zumindest teilweisen, Verdampfung innerhalb der Kühlmediumpassage wahrscheinlich keine laminare Strömung vor. Eher dürfte es sich um ein Strömungsverhalten im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung gehandelt haben. Für dieses Strömungsverhalten sind die Druckverluste jedoch erheblich höher (vgl. Wärmeatlas (1994)). Der hohe Druckverlust würde bei Verwendung von *FTC-Reaktoren Typ 2* (vgl. Abschnitt 4.3) aufgrund der geraden Kanalanordnung sinken, entsprechende experimentelle Ergebnisse liegen jedoch noch nicht vor.

Überraschend ist die sehr hohe thermische Effizienz des *FTC-Reaktors Typ 1*. Die zum Aufheizen des Mikrostrukturreaktors benötigte elektrische Leistung liegt nur wenig oberhalb der in Abschnitt 4 vorausgerechneten Werte. In Abschnitt 4.2.3 wurde für eine Aufheizung einer thermischen Masse von 0,12 kg um 100 K innerhalb von 1 Sekunde eine elektrische Leistung von 6300 W vorausgerechnet. Daraus sollte sich eine elektrische Leistung von 1260 W für das Aufheizen um 100 K innerhalb von 5 Sekunden ergeben. Die verwendeten *FTC-Reaktoren Typ 1* weisen eine thermische Masse von 0,118 kg auf. Theoretisch sollte daher eine elektrische Leistung von 1240 W zum Aufheizen um 100 K innerhalb von 5 Sekunden ausreichen. Tatsächlich konnte für diesen Fall eine elektrische Leistung von 1350 W experimentell ermittelt werden. Dies entspricht einer Effizienz von 0,92.

Ein möglicher Grund für die Abweichung ist die Wärmeleitung vom *FTC-Reaktor Typ 1* an die Anschlußrohre der Versuchsanlage.

In anderen Experimenten konnte bei einer eingekoppelten elektrischen Leistung von 1700 W eine thermische Leistung von 1580 W mit dem Kühlmedium abgeführt werden. Das Verhältnis aus abgeführter thermischer und eingebrachter elektrischer Energie beträgt in diesem Fall 0,93. Somit ist zu erkennen, daß der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung mit den *FTC-Reaktoren Typ 1* sehr hoch ist. Dies bestätigt die schon durch Brandner et al. (2000) beschriebene hohe Effizienz von elektrisch beheizten Mikrostrukturapparaten.

Bei automatisierter, sicherer Betriebsweise sind mit *FTC-Reaktoren Typ 1* periodische Temperaturänderungen (Aufheizen oder Abkühlen) um 100 K (absolut) innerhalb von etwa 2,1 Sekunden möglich. Damit ergibt sich für diese Mikrostrukturapparate eine mittlere Aufheiz- bzw. Abkühlrate von ca. $48 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Sofern die Sicherheitskomponenten der Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* zumindest teilweise umgangen werden, sind sogar Aufheiz- bzw. Abkühlraten von $100 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ und mehr möglich. Ein *FTC-Reaktor Typ 1* konnte mit einer maximalen Taktrate von 0,72 Hz und einer absoluten Temperaturdifferenz von 100 K betrieben werden. Dies entspricht einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von ungefähr $140 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Die experimentell belegte maximale Aufheiz- / Abkühlrate ist damit um den Faktor 70 größer als die von Rouge et al. (2001) beschriebene und um den Faktor 280 größer als die von Brooks et al. (2002) erzielte Aufheiz- / Abkühlrate.

Allerdings bildeten sich bei den kurzen Periodendauern von 1,4 Sekunden „hot spots“ innerhalb des Mikrostrukturapparates aus, ein automatisierter, sicherer Betrieb war nicht mehr möglich.

Es wurde dennoch versucht, zu noch höheren Taktfrequenzen überzugehen. Aufgrund des Aufbaus der Meß- und Steuersoftware sowie der in der Versuchsanlage verwendeten Hardwarekomponenten zur Datenerfassung und Steuerung ist die maximal erzielbare Takt-rate jedoch auf 1,6 Hz begrenzt.

Bei den Experimenten mit hohen Taktfrequenzen zeigte sich, daß die thermische Trägheit des Mikrostrukturapparates zu groß für einen *thermisch instationären Betrieb* oberhalb einer Taktfrequenz von 1 Hz ist. Es bilden sich zwar noch periodische Temperaturänderungen aus, jedoch ist die erzielbare absolute Temperaturdifferenz geringer als die vorgegebenen 100 K und mehr oder weniger regellos verteilt. Zwar konnten die gewünschten ± 100 K erreicht werden, dabei wurde jedoch die Versuchsanlage in einen instabilen Zustand versetzt und konnte nicht mehr sicher betrieben werden.

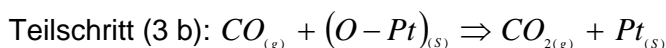
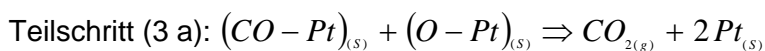
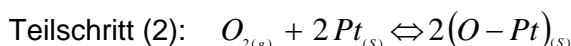
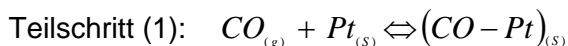
Für niedrigere Temperaturdifferenzen als 100 K ist ein Betrieb mit Taktraten größer als 1 Hz möglich, jedoch nicht eindeutig reproduzierbar. Das aus Versuchsanlage und Mikrostrukturreaktor bestehende Gesamtsystem gerät in einen undefinierten Zustand, der auf sehr geringe Änderungen der Steuerparameter mit großen Änderungen der Temperaturwerte reagiert.

Bei den zahlreichen durchgeführten Experimenten zeigten sich auch deutliche Unterschiede des Temperaturverhaltens der *FTC-Reaktoren*, je nachdem ob das in Abschnitt 5.5.3 beschriebene Unterprogramm zur Zeitsteuerung oder das in Abschnitt 5.5.4 beschriebene Unterprogramm zur Temperatursteuerung verwendet wurde. Während im ersten Fall die Kurvenform der einzelnen Perioden des Temperaturverlaufs (mit geringen Abweichungen aufgrund des Laufzeitverhaltens des Programms) reproduziert werden konnten, ergaben sich bei Verwendung des Unterprogramms zur Temperatursteuerung deutliche Abweichungen, je nach gewähltem Temperaturbereich. Es soll an dieser Stelle nicht weiter auf das Laufzeitverhalten der FTC-Reaktoren eingegangen werden.

9.2 Thermisch instationärer Betrieb chemischer Reaktionen

Basierend auf den in Abschnitt 8 dargestellten Ergebnissen der Versuche zum *thermisch stationären Betrieb* und *thermisch quasistationären Betrieb* heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen wurden verschiedene erste Experimente zum *thermisch instationären Betrieb* einer Beispielreaktion durchgeführt. Als Katalysator wurde Platin, als Beispielreaktion die Oxidation von CO zu CO₂ ausgewählt.

Bekannt ist, daß die Reaktion in mehreren Teilschritten abläuft.



Die Teilschritte (3 a) und (3 b) beschreiben hierbei Alternativmechanismen der Reaktion. Die Gesamtreaktionsrate ergibt sich aus der Summe der Reaktionsraten der Teilschritte (3 a) und (3 b).

Pt_(s) repräsentiert ein aktives Zentrum des Platin-Katalysators. Die vier Teilschritte geben das Reaktionsschema nur vereinfacht wieder. Eine identische Reihenfolge der Teilreaktionen wird von Engel et al. (1979), Cutlip (1979), Jain et al. (1983), Lynch (1983), in leicht modifizierter Form von Graham et al. (1984) sowie von Silveston (1991) beschrieben. Nach Barshad (1985), Engstrom et al. (1985) und Silveston (1991) sowie Lund et al. (2000) spielt es für die Kinetik der Reaktion keine Rolle, ob es sich bei dem verwendeten Platin-Katalysator um feinverteiltes Pt in einem porösen Trägermaterial, poröses Platin oder glatte Flächen bzw. Kristallebenen des Platins handelt.

Teilschritt (1) zeigt die Adsorption von CO an ein aktives Zentrum des Katalysators. Nach Barshad et al. (1985) ist das thermodynamische Gleichgewicht für diese Adsorption bei niedrigen Temperaturen stark auf die rechte Seite verschoben, da die Desorption des CO von der Pt-Oberfläche die höchste Aktivierungsenergie des dargestellten Reaktionsablaufs aufweist. Barshad et al. (1985) beschreiben zusätzlich den Teilschritt (2) als ebenfalls nahezu irreversibel für niedrige Temperaturen. Die Teilschritte (3 a) und (3 b) beschreiben die Oberflächenreaktionen, die nach unterschiedlichen Modellen für die Reaktionskinetik ablaufen sollten.

Im Fall (3 b) ist der Umsatz der Reaktion abhängig von der Konzentration des CO im Reaktionsgasgemisch sowie von den Adsorptions-Desorptionsgleichgewichten von O₂ und dem gebildeten Produkt CO₂, während im Fall (3 a) der Umsatz der Reaktion durch die Adsorptions-Desorptionsgleichgewichte von CO, O₂ und daraus gebildetem CO₂ bestimmt wird.

Kahlich et al. (1997) beziehen sich auf ältere Untersuchungen von Engel et al. (1979) und Engel et al. (1982) und beschreiben übereinstimmend mit Barshad et al. (1985), daß bei niedrigen Temperaturen im sogenannten *low rate branch* die Oberfläche des Platin-Katalysators hauptsächlich mit adsorbiertem CO und sehr wenig O bedeckt ist. Es wird üblicherweise in den genannten Publikationen davon ausgegangen, daß bei niedrigen Temperaturen so gut wie alle aktiven Zentren des Platin-Katalysators mit CO-Molekülen besetzt sind,

während bei hohen Temperaturen die Bedeckung des Katalysators mit CO abnimmt und gleichzeitig die Bedeckung mit adsorbiertem Sauerstoff zunimmt. Diese Annahme deckt sich mit den durch Engstrom et al. (1985) beschriebenen Beobachtungen. Untersuchungen durch Engstrom et al. (1985) mittels *Modulated Molecular-Beam Reactive Scattering MMBRS* zeigten, daß bei steigender Temperatur der Oberfläche eines Platin-Katalysators die Bedeckung der aktiven Zentren mit CO abnimmt, während die Bedeckung mit O zunimmt. Laut van Neer et al. (1996) ist dagegen eine unvollständige Bedeckung der aktiven Zentren mit CO zu erwarten, kombiniert mit einer Restbedeckung durch adsorbierten Sauerstoff.

Mit steigender Temperatur und Übergang zum sogenannten *high rate branch* wird die Bedeckung der Oberfläche mit CO geringer und die Bedeckung mit O größer, gleichzeitig steigt die Konzentration des CO₂ in der Gasphase. Dieser Vorgang wird durch Teilschritt (3 a) beschrieben. Zusätzlich zur Bildung von CO₂ aus adsorbiertem CO und adsorbiertem O (Teilschritt (3 a)) an den aktiven Zentren bildet sich CO₂ durch direkte Oxidation von CO aus der Gasphase mit adsorbiertem Sauerstoff (Teilschritt (3 b)) im *high rate branch*.

Kahlich et al. (1997) sprechen für den *low rate branch* auch von reduzierenden Reaktionsbedingungen und für den *high rate branch* von oxidierenden Reaktionsbedingungen.

Im Gegensatz dazu postulieren Barshad et al. (1985) und Kahlich et al. (1997) eine hauptsächliche Sauerstoff-Adsorption im *low rate branch*, das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht ist im *low rate branch* auf die Adsorptionsseite verschoben. Wie zuvor beschrieben, vollzieht sich jedoch die Bildung von CO₂ aus adsorbiertem Sauerstoff und gasförmigem CO im *high rate branch*.

Unabhängig davon steigt bei erhöhter Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{R,AA}$ der Bildung von CO₂ aus adsorbiertem O und adsorbiertem CO (Teilschritt (3 a)) und $k_{R,AG}$ der Bildung von CO₂ aus adsorbiertem Sauerstoff und CO aus der Gasphase (Teilschritt (3 b)) an. Engstrom et al. (1985) vermuten einen Zusammenhang zwischen der temperaturabhängigen Bedeckung des Katalysators mit Sauerstoff und der Bildung von CO₂.

Engstrom et al. (1988) konnten experimentell belegen, daß die Bildung von CO₂ aus adsorbiertem sowie gasförmigem CO und adsorbiertem Sauerstoff nicht nur von der Temperatur, sondern auch in hohem Maße von der Bedeckung des Katalysators mit adsorbiertem Sauerstoff abhängig ist, und daß der Bedeckungsgrad des Katalysators mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur ansteigt, während die Bedeckung des Katalysators mit CO bei niedrigen Temperaturen ansteigt. Diese Beobachtungen decken sich vollständig mit den von van Neer et al. (1996) getroffenen Annahmen.

Einen weiteren Hinweis auf das Adsorptions-Desorptionsverhalten von CO können die durch Kahlich et al. (1997) beschriebenen Experimente mit *temperaturprogrammierter Desorption (TPD)* von einem Platin-Katalysator auf Al₂O₃ geben. Es konnte gezeigt werden, daß sich bei einer geringen Aufheizrate von etwa 3 K · min⁻¹ ein Desorptionsmaximum für CO bei einer Temperatur von etwa 120 °C ergibt. Bei höheren Temperaturen sinkt die Desorptionsrate. Nach Lööf et al. (1993) verläuft dagegen die Desorption des CO oberhalb einer Aufheizrate von etwa 1 - 2 K · s⁻¹ gleichmäßig steigend für Temperaturen bis zu etwa 600 °C.

Es wurde für die vorliegende Arbeit angenommen, daß sich die Desorptionsrate des CO analog den von Lööf et al. (1993) beobachteten Gesetzmäßigkeiten beschreiben läßt. Somit ist eine mehr oder minder lineare Zunahme der Desorptionsrate mit der Temperatur anzunehmen.

Eine Manipulation der lokalen Bedeckung einer Katalysatoroberfläche durch die Temperatur sowie ein entsprechendes Residualverhalten konnte durch Papathanasiou et al. (2002) nachgewiesen werden. Hierzu wurde die (lokale) Bedeckung einer Katalysatoroberfläche gemessen. Mit Hilfe eines definiert geführten, kontinuierlich betriebenen Lasers wurde anschließend der Katalysator sehr schnell auf einer eng begrenzten Fläche aufgeheizt. Die Aufheizung führte zu einer verstärkten Desorption. Bei gepulstem Laserlicht ließ sich dieser Effekt jedoch nicht nachweisen, die Bedeckung des Katalysators blieb erhalten, sofern der aufheizende Laserpuls kurz genug war.

Unter Einbeziehung der von van Neer et al. (1996) gemachten Überlegungen wird deutlich, daß ein *thermisch instationärer Betrieb* der Oxidation von CO zu CO₂ deutliche Vorteile gegenüber dem *thermisch stationären Betrieb* bietet. Wie schon zuvor dargestellt, wird von van Neer et al. (1996) eine unvollständige Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit den einzelnen Reaktanden beschrieben. Diese Bedeckung ändert sich mit der Temperatur, die dem Katalysator aufgeprägt wird. Bei sehr langsamer Temperaturänderung stellt sich zu jedem Zeitpunkt der *steady state* ein, es ergibt sich bei keiner Temperatur ein Vorteil gegenüber dem *thermisch stationären Betrieb* (vgl. Abschnitt 8-2, Abbildung 8-3 und 8-4).

In der genannten Publikation wurde postuliert, daß ein Katalysator bei einer niedrigen Temperatur mit einem Reaktanden A nur zu einem Teil bedeckt ist, bei einer hohen Temperatur mit einem anderen Reaktanden B ebenfalls nur zu einem Teil. Durch gezielte, schnelle Temperaturwechsel läßt sich das dynamische Verhalten des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts der Reaktanden A und B verändern. Sofern schnelle Temperaturänderungen angewandt werden, ist es möglich, daß die Adsorption des Reaktanden A an einen Katalysator stark begünstigt wird, während die Desorption des Reaktanden B vom Katalysator stark behindert werden kann. Somit bleibt die Bedeckung mit dem Reaktanden A (niedrige Temperatur) zu einem großen Teil erhalten. Gleichzeitig bleibt jedoch auch die Bedeckung mit dem Reaktanden B (hohe Temperatur) ebenfalls erhalten, beide Reaktanden befinden sich außerhalb ihres Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts. Dadurch läßt sich ein Residualverhalten der Katalysatorbelegung erzielen, das vorteilhaft genutzt werden kann. Die Reaktionsrate ist proportional dem Produkt beider Bedeckungsraten und kann daher höher sein als im *thermisch stationären Betrieb*.

Es ist dazu nötig, einen *thermisch instationären Betrieb* innerhalb eines bestimmten Frequenz- und Temperaturfensters zu etablieren. Für die Oxidation von CO zu CO₂ wurde eine untere Grenzfrequenz von 0,1 Hz abgeschätzt.

Die Abschätzung kann jedoch nur als äußerst ungenau bezeichnet werden, da sie mit geschätzten Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Teilreaktionen erfolgte. Dennoch läßt sich vermutlich ein Frequenzfenster zwischen etwa 0,1 Hz und 10 Hz als günstig annehmen, entsprechend einer Aufheizrate zwischen 10 K · s⁻¹ und 1000 K · s⁻¹. Für die vorliegende Arbeit wurden Aufheiz- und Abkühlraten von bis zu 50 K · s⁻¹ angewandt (vgl. Abschnitt 6.2).

Nach den oben beschriebenen Beobachtungen stellt sich der Ablauf der Oxidation von CO zu CO₂ am Platin-Katalysator beim *thermisch instationären Betrieb* zwischen der unteren Grenztemperatur T_U und der oberen Grenztemperatur T_O wie folgt dar:

Ausgangspunkt ist ein FTC-Reaktor, dessen Reaktionspassage von einer Mischung aus CO, O₂ und N₂ durchströmt wird, während die Kühlpassage von einem Kühlmediumstrom aus deionisiertem Wasser durchflossen wird. Gleichzeitig wird der Mikrostrukturapparat konstant elektrisch beheizt. Eine Temperatur T_U stellt sich ein. Das für diese Temperatur gültige Gleichgewicht aus Adsorption und Desorption des Kohlenmonoxids und des Sauerstoffs an den Platin-Katalysator wird sich einstellen. Der Katalysator ist zu einem erheblichen Teil mit adsorbiertem CO bedeckt, zu einem geringen Teil mit adsorbiertem Sauerstoff.

Der Kühlmediumstrom wird in einer Bypassleitung am Mikrostrukturapparat vorbeigeleitet, die Temperatur des Reaktors steigt stetig mit einer zeitabhängigen Aufheizrate bis zur oberen Grenztemperatur T_O an. Während die Desorption des CO so langsam erfolgt, daß der Bedeckungsgrad des Katalysators größer ist als im thermisch stationären Gleichgewicht, reichert sich die Oberfläche rasch mit dissoziiertem Sauerstoff an. Es reagiert sowohl gasförmiges (vgl. Engstrom et al. (1988)) als auch adsorbiertes CO mit adsorbiertem Sauerstoff zu CO₂, welches rasch von der Katalysatoroberfläche desorbiert. Die erneute Adsorption von Kohlenmonoxid wird etwas vermindert, während vermehrt Sauerstoff an den Katalysator adsorbiert. Es ergibt sich eine etwas geringere Katalysatorbedeckung mit CO, kombiniert mit einer erhöhten Katalysatorbedeckung mit Sauerstoff. Die Reaktion von CO zu CO₂ nach Teilreaktion (3 a) ist limitiert durch die Menge des adsorbierten CO. Die Teilreaktion (3 b) läuft beschleunigt ab, da die Bedeckung des Katalysators mit Sauerstoff steigt.

Zu einem definierten Zeitpunkt wird der Kühlmediumstrom wieder durch den Mikrostrukturapparat geleitet. Je nach gewähltem Steuerprogramm (vgl. Abschnitt 5.5.3 und 5.5.4) wird der Umschaltvorgang entweder durch das Erreichen einer vorgegebenen Grenztemperatur oder durch das Erreichen einer vorgegebenen Dauer der Aufheizphase ausgelöst. Kurz vor dem Umschaltvorgang befand sich der Mikrostrukturapparat auf der Temperatur T_O.

Von der Temperatur T_O sinkt die Temperatur des Mikrostrukturapparates nun stetig bis zur Temperatur T_{U2} = T_U + ΔT_F, also zur Starttemperatur mit einer gewissen Fehlerabweichung. Schon während des Absinkens der Temperatur nimmt die Belegung der aktiven Zentren des Katalysators mit Kohlenmonoxid zu, so daß sich wieder ein Zustand hoher Katalysatorbedeckung mit CO und gleichzeitig geringfügig verminderter Katalysatorbedeckung mit Sauerstoff und CO₂ einstellt.

Durch den stetigen Wechsel zwischen den beiden Temperaturniveaus T_U (+ ΔT_F) und T_O (+ ΔT_F) wird somit eine gute Ausnutzung der Katalysatorbedeckung mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff erzielt. So kann, wie von van Neer et al. (1996) vorausberechnet, aufgrund der hohen Frequenz des *thermisch instationären Betriebs* ein Residualverhalten der Bedeckungen des Katalysators mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff erzeugt und genutzt werden. Die Bedeckung des Katalysators mit dem jeweiligen Reaktanden bleibt dabei zu einem großen Teil auch bei Einstellen der jeweils „ungünstigen“ Temperatur erhalten.

Durch die in Abschnitt 8.2 und 8.3 beschriebenen experimentellen Ergebnisse konnte bewiesen werden, daß sich das von van Neer et al (1996) postulierte Residualverhalten tatsächlich einstellt. Damit wurde zum ersten Mal gezeigt, daß sich der *thermisch instationäre Betrieb* einer chemischen Reaktion günstig auf den Reaktionsumsatz auswirkt.

10 Zusammenfassung und Ausblick

10.1 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Machbarkeit eines *thermisch instationären Betriebs* chemischer Reaktionen mit Periodendauern im Bereich weniger Sekunden nachzuweisen. Es sollte versucht werden, einen qualitativen Nachweis für die positiven Auswirkungen des *thermisch instationären Betriebs* auf heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen zu führen. Anhand des einfachen Beispiels der Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid sollte erprobt werden, ob sich mit Hilfe von schnellen, gezielten periodischen Änderungen der Reaktortemperatur (und damit der Temperatur des in den Reaktor integrierten Pt-Katalysators) ein höherer Umsatz der Reaktion erzielen lässt als bei *thermisch stationärer Betriebsweise*. Da die Reaktionsrate der Oxidation von CO zu CO₂ nach der vorliegenden Literatur (z.B. Engstrom et al. (1988), van Neer et al. (1996)) hauptsächlich von der Bedeckung des Pt-Katalysators mit CO und O₂ (und damit von der Adsorption und Desorption des jeweiligen Gases) abhängt, bietet sich eine solche „bedeckungsabhängige“ Reaktion zum Testen der Auswirkungen des *Fast Temperature Cycling FTC* an.

In der vorliegenden Arbeit konnte zum ersten Mal der Beweis erbracht werden, daß ein *thermisch instationärer Betrieb* mit schnellen, periodischen Temperaturwechseln positive Auswirkungen auf heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen hat. An der Beispielreaktion konnte gezeigt werden, daß durch einen *thermisch instationären Betrieb* Reaktionen, die durch die temperaturabhängige Bedeckung eines Katalysators mit einem Reaktanden bestimmt werden, begünstigt werden können.

Für die experimentellen Arbeiten konnte kein Reaktor konventioneller Bauart verwendet werden, da aufgrund der großen thermischen Masse der Reaktoren konventioneller Bauart ein Takten der Temperatur um mehrere 10 K innerhalb von Sekunden oder sogar im Subsekundenbereich nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde ein Mikrostrukturreaktor aus Edelstahl entwickelt, dessen thermische Masse äußerst gering war und der gleichzeitig die aus der Literatur bekannten Vorteile (und Nachteile!) der verfahrenstechnischen Apparaturen in Mikrostrukturtechnik aufwies. Der sogenannte *FTC-Reaktor* wurde kontinuierlich elektrisch beheizt, die maximale elektrische Leistung betrug 6300 W. Eine Kühlpassage, bestehend aus mehreren mikrostrukturierten Edelstahlfolien, erlaubte eine periodische Kühlung mit einem flüssigen Kühlmedium. Im vorliegenden Fall wurde deionisiertes Wasser verwendet.

Eine weitere Passage aus mikrostrukturierten Edelstahlfolien diente als Reaktionspassage. Um eine ausreichend lange Verweilzeit des Reaktionsgasgemischs zu gewährleisten, wurden die Mikrokanäle mäanderförmig angelegt. Es ergab sich so eine Wegstrecke zwischen 700 mm und 800 mm, je nach Bauform des Mikrostrukturapparates.

Mit Hilfe der Sol-Gel-Technik konnte eine poröse Aluminiumoxidschicht in die Reaktionspassage des FTC-Reaktors eingebracht werden. Diese poröse Schicht wurde mit einer wässrigen Lösung eines Platinsalzes tränkimprägniert. Durch verschiedene Präparationschritte konnte ein Pt-Katalysator innerhalb der Reaktionspassage hergestellt werden.

Zum Betrieb der *FTC-Reaktoren* wurde eine spezielle Versuchsanlage konzipiert und aufgebaut. Die Meß- und Regeltechnik, die in die Versuchsanlage zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen integriert wurde, basiert zwar auf konventionellen Komponenten, die Bedienungssoftware der Versuchsanlage wurde jedoch vollständig neu entwickelt. Sie erlaubt drei unabhängige Betriebsmodi. Neben einem rein manuellen Betrieb, bei dem die Temperaturtaktung mittels eines Softwareschalters von Hand vorgenommen werden kann, wurde eine automatisierte Zeitsteuerung sowie eine automatisierte Temperatursteuerung entwickelt. Das erste Verfahren erlaubt es, unabhängig voneinander die Dauer der Aufheizteilperiode und der Abkühlteilperiode einzustellen. Somit ist ein definierter zeitlicher Split der Temperaturzyklen möglich geworden, ein Betriebsmodus, der zuvor noch nicht beschrieben werden konnte.

Die zweite Methode führt automatisch zu einem Split der Teilperioden und arbeitet nach dem Prinzip der Grenztemperaturen. Ist eine vorgegebene Temperaturgrenze erreicht worden, wird automatisch in den inversen Betriebsmodus (d.h. von Aufheizen nach Abkühlen und umgekehrt) geschaltet.

Das Meß- und Regelprogramm wurde auf einfachste Bedienbarkeit und schnellstmögliche Betriebsweise optimiert. Es sind damit Temperaturperioden mit einer Taktfrequenz von maximal 1,6 Hz möglich. Das Programm wurde so ausgelegt, daß es selbstsichernd funktioniert und damit auch gegen Fehlbedienung ausreichend geschützt ist. Mehrere von der Software unabhängige externe Sicherheitssysteme schützen zusätzlich den Betreiber und die Versuchsanlage.

Zur Analyse der Reaktionsgase wurde ein FTIR-Spektrometer in die Anlage integriert, welches eine online-Analyse mit einer Taktrate von 2 Spektren je Sekunde erlaubt. Somit konnte die Zusammensetzung der Reaktionsgase während des *thermisch instationären Betriebs* kontinuierlich ermittelt werden.

Experimente zum thermischen Verhalten der *FTC-Reaktoren* bewiesen eine sehr gute Wärmeübertragungseffizienz. Es konnten Temperaturdifferenzen von 100 K mit einer Taktrate von 0,72 Hz erzielt werden. Dies entspricht einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von etwa $140 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Der hier erzielte Wert ist 70mal größer als der von Rouge et al. (2001) und 280mal größer als der von Brooks et al. (2002) beschriebene Wert.

Allerdings gerät die Versuchsanlage bei hohen Taktfrequenzen leicht in einen instabilen Zustand, auch konnten mit Hilfe der IR-Thermographie an den *FTC-Reaktoren* „hot spots“ festgestellt werden. Ein sicherer Betrieb mit einer Taktrate von 0,25 Hz und einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von ca. $48 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ bei einer absoluten Temperaturdifferenz von 100 K ist möglich.

Das thermische Verhalten eines *FTC-Reaktors* wurde mittels eines Programms zur CFD-Simulation berechnet. Vergleiche mit Experimenten, für die die gleichen Parameter wie für die Simulation verwendet wurden, zeigten eine gute Übereinstimmung.

Die mittels Sol-Gel-Schicht aufgebrachte Al_2O_3 -Schicht erwies sich als widerstandsfähig gegenüber den schnellen Temperaturwechseln. Es konnten auch nach längerem Betrieb keine Schäden festgestellt werden.

Schließlich wurde die Oxidation von CO zu CO₂ innerhalb eines *FTC-Reaktors Typ 1* sowohl im *thermisch stationären* als auch im *thermisch quasistationären* und im *thermisch instationären Betrieb* getestet. Es ergab sich im Mittel eine Steigerung des Reaktionsumsatzes um den Faktor 2,09. Verglichen wurde hierbei die gemessene Extinktion bei den Temperaturen 50 °C, 100 °C und 150 °C (*thermisch stationärer* und *thermisch quasistationärer Betrieb*) sowie beim *Fast Temperature Cycling* zwischen 55 °C und 140 °C mit einer Frequenz von 0,1 Hz.

10.2 Ausblick

Um das beschriebene Residualverhalten auf der Katalysatoroberfläche möglichst effizient auszunutzen, sollte eine optimale Taktrate bzw. Periodendauer sowie ein optimales Temperaturintervall vorauszuberechnen sein, bei denen, abhängig von der Reaktorgeometrie und dem Katalysator, eine maximale Umsatzsteigerung erzielt werden kann. Van Neer et al. (1996) konnten eine solche optimale Frequenz und ein solches Temperaturintervall zumindest grob abschätzen.

Die Periodendauer und das Temperaturintervall sind jedoch nicht alleine von der Reaktion abhängig, sondern auch von der Geometrie und dem thermischen Verhalten des Mikrostrukturapparates sowie von der Struktur des Katalysators. Je mehr aktive Zentren am jeweiligen Katalysator vorliegen und je größer die aktive Oberfläche ist, desto höher kann die Steigerung der Reaktionsrate ausfallen, vorausgesetzt, alle aktiven Zentren können den aufgetragten Temperaturwechseln folgen.

Die optimale Periodendauer ist darüber hinaus auch von der Verweilzeit des Reaktionsgasgemischs innerhalb des Mikrostrukturreaktors und damit vom Gasvolumenstrom abhängig, wie in Rouge et al. (2001) /2/ beschrieben. Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, sind vermutlich mehrere Extremfälle der Verweilzeit zu betrachten. In Abschnitt 8.1 wurde dargestellt, daß die Verweilzeit des Reaktionsgasgemischs im Mikrostrukturreaktor bisher noch nicht experimentell ermittelt werden konnte. Es ist vermutlich in jedem Fall eine Erhöhung der Reaktionsrate der Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid zu erwarten, aufgrund der Verwendung von Mikrostrukturapparaten liegen jedoch nur eingeschränkte Kontrollmöglichkeiten für die Länge der Verweilzeit vor. Der Extremfall einer sehr langen Verweilzeit des Reaktionsgasgemischs von mehreren oder vielen Periodendauern wird mit Mikrostrukturapparaten nicht zu erfüllen sein.

Wie in den Abschnitten 2 und 3 beschrieben, ist die Verweilzeit von Gasmischungen innerhalb von Mikrostrukturapparaten üblicherweise sehr klein. Schon die ungewöhnliche Mäandergeometrie der Reaktionspassage und die dadurch sehr langen Reaktionskanäle der vorgestellten *FTC-Reaktoren* führt zwar rechnerisch zu einer Verweilzeiterhöhung, dennoch wird sich vermutlich ein Verhältnis aus Verweilzeit und Teilperiodendauer ergeben, welches kleiner als 1 ist. Im Grenzfall kann eventuell ein Wert von 1 oder wenig größer als 1 für das Verweilzeit-Teilperiodendauerverhältnis erzielt werden. Das bedeutet, daß die Verweilzeit im Bereich der Teilperiodendauer liegt, so daß eine merkliche Steigerung des Reaktionsumsatzes zu erwarten ist, jedoch kein Vollumsatz erzielt werden wird. Zukünftige Untersuchungen sollten hier Klärung der Abhängigkeiten des Reaktionsumsatzes und der Selektivität von der Verweilzeit liefern.

Neben den genannten Untersuchungen muß jedoch zuvorderst ein eindeutiger Korrelationsmechanismus zwischen Temperaturmeßwerten und gemessener Extinktion ermittelt werden. In Abschnitt 8.1 wurde die für die vorliegende Arbeit verwendete Korrelationsmethode beschrieben. Aus Abschnitt 8.3 ist jedoch zu erkennen, daß die systematischen Fehler dieser Korrelationsmethode so groß sind, daß keine präzise Zuordnung der beobachteten Effekte zu definierten Periodendauern möglich war. Um ein optimales Frequenzfenster zum *thermisch instationären Betrieb* chemischer Reaktionen experimentell zu ermitteln, ist es daher unerlässlich, eine externe Triggerung der beiden Meßdatenerfassungssysteme (Temperaturmessung, vgl. Abschnitt 5.4.1 und FTIR-Spektrometer (vgl. Abschnitt 5.4.3.1)) zu erstellen. Nur auf diese Weise lassen sich präzisere, quantitative Daten über die Einflüsse des *FTC* auf chemische Reaktionen gewinnen.

Zusätzlich muß die für die vorliegende Arbeit verwendete Meß- und Regelsoftware weiter optimiert werden.

Mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Mikrostrukturapparaten steht ein flexibles Instrument zur umfassenden Untersuchung der unterschiedlichsten chemischen Reaktionen, vorzugsweise heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen, im *thermisch instationären Betrieb* zur Verfügung.

Es wurde die Möglichkeit geschaffen, die verschiedensten Reaktionen auf mögliche Verbesserungen durch *thermisch instationären Betrieb* zu untersuchen. Insbesondere die Steigerung der Selektivität von (Teil-) Reaktionen sollte Ziel zukünftiger Untersuchungen sein. Als Beispiel sei hier die von van Neer et al. (1996) postulierte Selektivitätssteigerung der *Preferential Oxidation* von CO in wasserstoffreichen Gasgemischen genannt (*PROX*-Reaktion, vgl. Kahlich et al. (1997)).

Die Reaktionskinetik unterschiedlicher Reaktionen kann im Hinblick auf das Adsorptionsverhalten an unterschiedlichen Katalysatoren untersucht werden. Untersuchungen aus den Bereichen der Werkstoff- und Materialwissenschaften im Hinblick auf die Entwicklung temperaturschockbeständiger Werkstoffe können durchgeführt werden.

Sofern es gelänge, entsprechende Mikrostrukturapparate aus Kunststoffen herzustellen, ließe sich eine andere Methode der Beheizung, nämlich die Anwendung eines Mikrowellen-Magnetrons zur Einkoppelung der thermischen Energie, verwenden. Entsprechende Untersuchungen für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen wurden von Will et al. (2002) durchgeführt und zeigen einen (unbeabsichtigten) *thermisch instationären Betrieb* einer chemischen Reaktion. Viele Probleme der metallischen Mikrostrukturapparate wie z.B. von der Oberflächenbeschaffenheit abhängiges Fouling ließen sich durch die Verwendung von Kunststoffreaktoren umgehen. Allerdings sind andere Probleme, so z.B. die Verbindungstechnik für entsprechende Kunststoffe und die Temperaturstabilität der Materialien, noch ungelöst.

10.3 Applikationen

Bisher wurde der *thermisch instationäre Betrieb* verfahrenstechnischer Anlagen unter rein akademischen Gesichtspunkten betrachtet. Sowohl die beschriebenen Methoden zur Meß- und Regeltechnik als auch die beschriebenen Anlagen und Mikrostrukturapparate sind erst seit kurzer Zeit zu Versuchszwecken verfügbar, so daß eine ausschließlich qualitative Betrachtung unter akademischen Gesichtspunkten gerechtfertigt ist.

Im Hinblick auf zukünftige Entwicklungen soll dennoch versucht werden, mögliche halb-industrielle oder industrielle Anwendungsgebiete zu beschreiben, in denen ein *thermisch instationärer Betrieb* von Mikrostrukturapparaten Vorteile gegenüber konventionellen Techniken bieten könnte. Dabei ist sehr genau abzuwägen, ob die Anwendung des *thermisch instationären Betriebs* von Mikrostrukturapparaten technologisch und ökonomisch tatsächlich lohnend ist oder nicht.

Im Grunde genommen stellt die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Apparatur eine „Energiedissipationsmaschine“ dar. Beim *thermisch instationären Betrieb* wird nämlich nichts anderes getan als die kontinuierlich eingekoppelte elektrische Energie in Wärme umzusetzen und diskontinuierlich abzuführen. Dieser ökonomisch kritische Betriebsmodus kann möglicherweise auf chemische Reaktionen vorteilhaft angewandt werden.

In der beschriebenen Konfiguration mit deionisiertem Wasser als Kühlmedium entsteht kein nutzbares Produkt, sofern nicht positive Auswirkungen auf chemische Reaktionen oder andere positive Effekte detektierbar sind. In der Kühlpassage entsteht lediglich ein Wasser-Wasserdampfgemisch mit hohem Flüssigkeitsanteil, welches in einer industriellen Prozesskette nicht weiter verwendbar ist. Es ist im Einzelfall zu entscheiden, ob die erzielten Ergebnisse den nicht unerheblichen Aufwand zum Erreichen definierter, periodischer Temperaturänderungen rechtfertigen.

Im Folgenden sollen jedoch einige mögliche Anwendungsfelder etwas genauer beschrieben werden.

Eine mögliche Anwendung des *thermisch instationären Betriebs* ist die chemische Verfahrenstechnik, wobei sowohl Gasphasenreaktionen als auch Flüssigphasenreaktionen in Betracht kommen. Unterscheidungen in der Anwendung von Mikrostrukturapparaten für Gasphasen- bzw. Flüssigphasenreaktionen müssen nur bezüglich des maximalen Volumensstroms des Reaktionsgemischs vorgenommen werden. Der Grund hierfür ist aus den in Abschnitt 2 und 4 beschriebenen Überlegungen ersichtlich.

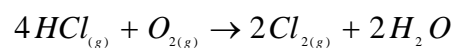
Wie in Abschnitt 4.2.1 dargestellt, können prinzipiell drei Reaktionsklassen betrachtet werden, nämlich „durchgehende“ bzw. „erlöschende“ Reaktionen, die mit einem gezielten Temperatursprung in die eine oder andere Richtung wieder unter Kontrolle gebracht werden können, die Erzeugung intermediärer Produkte sowie die Optimierung Adsorptions-Desorptionslimitierter bzw. Katalysatorbedeckungsabhängiger Reaktionen und selektivitätsabhängiger Reaktionen. An dieser Stelle soll auf die einzelnen Reaktionsklassen nicht weiter eingegangen werden.

Von großem Interesse kann der *thermisch instationäre Betrieb* in der chemischen Analytik sein. Experimentelle Bestimmungen von Adsorptions-Desorptionsgleichgewichten, schnelle GC-Analytik mit *TPD*-Charakteristiken (*TPD*: *Temperature Programmed Desorption*) im Bereich von wenigen Sekunden bzw. Ermittlung von Zwischenstufen und intermediären Produkten bei Reaktionen sind für die bestehende Analysetechnik problematisch. In der Regel sind die hierfür benötigten Geräte teuer und aufwendig. Eine Beschreibung eines Meßgerätes zur *TPD* findet sich u.a. bei Kahlich et al. (1997).

Mit optimierten *FTC-Reaktoren* ließen sich hier möglicherweise deutliche Verbesserungen erzielen. Es ließe sich z.B. eine frei programmierbare Aufheizrate mit einer ebenfalls frei programmierbaren Abkühlrate kombinieren. Zusätzlich könnten sowohl Aufheizung als auch Abkühlung dynamisch betrieben werden, so daß z.B. durch Start-Stop-Mechanismen in der Aufheiz- oder Abkühlcharakteristik Zwischenstufen der Desorption bzw. Adsorption detektiert werden könnten.

Aus der Biochemie sind Reaktionen und Teilreaktionen bekannt, die durch schnelle und gezielte Temperaturwechsel positiv beeinflusst werden können. Als Beispiel sei die Polymerase-Kettenreaktion *PCR* genannt. Poser et al. (2000) sowie Viljoen et al. (2002) beschreiben Anwendungsbeispiele aus der Molekularbiologie, insbesondere *PCR* mit Hilfe der Anwendung von *thermisch instationärem Betrieb* von Mikrostrukturreaktoren. Eine Anwendung in der Molekularbiologie kommt auch aufgrund der niedrigen Durchflußvolumina, der nicht unerheblichen Drücke sowie des geringen notwendigen Temperaturhubs in Betracht.

Eine auch im technischen Maßstab interessante Anwendung wird von Mortensen et al. (1999) beschrieben. Hierbei handelt es sich um die Rückgewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff. Der dazu verwendete Kupfer-Katalysator wird mit unterschiedlichen Gasen beaufschlagt und bei verschiedenen Temperaturen oxidiert bzw. chloriert. Als Gesamtreaktion ergibt sich schließlich:



In den bisher verwendeten Anlagen wird der Katalysator zu diesem Zweck zwischen zwei unterschiedlich temperierten Reaktorbehältern bewegt (Reaktor 1: 340°C bis 400°C, Reaktor 2: 180°C bis 200°C). Dadurch dauert der Rückgewinnungsprozeß des Chlors relativ lange (mehrere Stunden). Allerdings wird eine vollständige Rückgewinnung des Chlors erzielt, ohne daß Salzsäurereste im Abgas zu finden sind. Es wäre eventuell möglich, den Prozeß innerhalb eines einzigen Reaktors ablaufen zu lassen, dessen Katalysatortemperatur periodisch geändert wird.

Ebenfalls von Interesse könnte die durch Amariglio et al. (1995) beschriebene Homologisierung von Methan auf Edelmetalloberflächen sein. Bei diesem Verfahren wird eine Kombination aus *thermisch instationärem Betrieb* und Konzentrationszyklen verwendet, um aus Methan und Wasserstoff höherwertige Alkane herzustellen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten für den *thermisch instationären Betrieb* und insbesondere für *Fast Temperature Cycling* finden sich in der Materialforschung.

Eine Weiterentwicklung der beschriebenen Mikrostrukturapparate kann zu Untersuchungen von Feststoffen im *thermisch instationären Betriebsmodus* genutzt werden. Das seit Jahren zur Lebensdauerbestimmung in der Halbleiterindustrie übliche Verfahren des „Silicon Thermocyclings“ kann mit speziell konstruierten Mikrostrukturapparaten beschleunigt und vereinfacht werden. Gleichzeitig kann dieses Verfahren auf allgemeine materialkundliche Fragestellungen wie z.B. Haftfestigkeitsuntersuchungen von Schichten, Thermobeständigkeitsuntersuchungen und anderes ausgedehnt werden.

Möglicherweise ist *Fast Temperature Cycling* auch zur Vermeidung oder Reduzierung von Foulingschichten in Mikrostrukturapparaten geeignet. Mit Hilfe des *thermisch instationären Betriebs*, eventuell in Kombination mit periodischer Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs, könnten so z.B. Ablagerungen von Kohlenstoff oder Biofilmen innerhalb von Mikrostrukturapparaten entfernt werden. Denkbar ist unter anderem die Änderung des Reaktionsgemischs hin zu einer Stickstoff-Sauerstoffmischung und ein kurzzeitiges Aufheizen auf mehrere hundert °C. Dabei sollten Verkokungen oder Biofilme oxidiert und somit die Mikrostrukturapparate gereinigt werden können.

Es ergibt sich eine Vielzahl von möglichen Anwendungsfeldern, die im Einzelnen gesondert untersucht werden können. Wie schon erwähnt, müssen die möglichen Anwendungen insbesondere im Hinblick auf ihre Wirtschaftlichkeit betrachtet werden. Es sollte in jedem Fall ein klarer Vorteil den erheblichen apparativen und energetischen Aufwand zum *thermisch instationären Betrieb* rechtfertigen.

11 Literatur

Alépée et al. (2000):

Alépée, Ch., Maurer, R., Paratte, L., Vulpescu, L., Renaud, Ph., Renken, A.: *Fast Heating and Cooling for High Temperature Chemical Microreactors*. Proc. of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt/M., Germany, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 2000, pp. 514-525

Amariglio et al. (1995):

Amariglio, H., Paréja, P., Amariglio, A.: *Periodic operation of a catalyst as means of overcoming a thermodynamic constraint. The case of methane homologation on metals*. Catalysis Today 25, 1995, pp. 113-125

Baerns et al. (1999):

Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der Technischen Chemie Bd. 1*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 3. Auflage 1999

Bailey et al. (1971):

Bailey, J. E., Horn, F. J. M., Lin, R. C.: *Cyclic Operation of Reaction Systems: Effects of Heat and Mass Transfer Resistance*. AIChE Journal Vol. 17 No.4, 1971, pp. 818-825

Bailey (1973):

Bailey, J. E.: *Periodic Operation of Chemical Reactors: A Review*. Chem. Eng. Comm., 1973, pp. 111-124

Barshad et al. (1985):

Barshad, Y., Gulari, E.: *A Dynamic Study of CO Oxidation on Supported Platinum*. AIChE Journal Vol. 31 No. 4, 1985, pp. 649-658

Bier et al. (1988):

Bier, W., Schubert, K.: *Herstellung von Mikrostrukturen mit großem Aspektverhältnis durch Präzisionszerspanung mit Formdiamanten*. KfK-4363, Februar 1988

Brandner (1999):

Forschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichter Bericht, Februar 1999

Brandner et al. (2000):

Brandner, J., Fichtner, M., Schubert, K.: *Electrically Heated Microstructure Heat Exchangers and Reactors*. Proc. of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt/M., Germany, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 2000, pp. 607-616

Brandner et al. /2/ (2000):

Brandner, J., Fichtner, M., Schygulla, U., Schubert, K.: *Improving the Efficiency of Micro Heat Exchangers and Reactors*. Proc. of the 4th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 4, March 5-9, 2000, Atlanta, GA, USA, pp. 244-249

Brandner /3/ (2000):

Unveröffentlichte Versuchsergebnisse: Verdampfungstests mit unterschiedlichen Mikrostrukturapparaten, 1998 - 2002

Brandner et al. (2001):

Brandner, J. J., Emig, G., Fichtner, M., Liauw, M. A., Schubert, K.: *A new microstructure device for fast temperature cycling for chemical reactions*. Proc. of the 5th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 5, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2001, pp. 164-174

Brenchley et al. (2002):

Brenchley, D. L., Wegeng, R. S., Drost, M. K.: *Development of Micro-Chemical and Thermal Systems*.
www.pnl.gov/microcats/aboutus/publications/micro-chemical/micro_cats

Brooks et al. (2002):

Brooks, K. P., Rassat, S. D., Wegeng, R. S., Stenkamp, V. S., Tegrotenhuis, W. E., Caldwell, D. D.: *Component Development for a Microchannel In Situ Propellant Production System*. Proc. of the 6th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 6, March 10-14, 2002, New Orleans, LA, USA, pp. 219-229

Choquette et al. (1996):

Choquette, S. F., Faghri, M., Charmchi, M., Asako, Y.: *Optimum Design of Microchannel Heat Sinks*. ASME, Microelectrochemical Systems (MEMS), DSC-Vol. 59, 1996, pp. 115-126

Cutlip (1979):

Cutlip, M. B.: *Concentration Forcing of Catalytic Surface Rate Processes*. AIChE Journal Vol. 25, 1979, pp. 527-538

Dekker et al. (1992):

Dekker, N. J. J., Hoorn, J. A. A., Stegenga, S., Kaptejin, F., Moulin, J. A.: *Kinetics of the CO Oxidation by O₂ and N₂O over Cu-Cr/Al₂O₃*. AIChE Journal Vol. 38, No. 3, 1992, pp. 385-396

Ehrfeld et al. (2000):

Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H.: *Microreactors*. Wiley-VCH – Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage 2000

Eigler et al. (1996):

Eigler, H., Beyer, W.: *Moderne Produktionsprozesse der Elektrotechnik, Elektronik und Mikrosystemtechnik*. Expert-Verlag, 1. Auflage 1996

Emig et al. (1994):

Emig, G., Uihlein, K., Häcker, C. J.: *Separation of Catalyst Oxidation and Reduction - An Alternative to the conventional Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride*. *Studies in Surface Science and Catalysis* (82), 1994, pp. 243-251

Engel et al. (1979):

Engel, T., Ertl, G.: *Catalytic Oxidation of CO to CO₂ on a Pt catalyst surface*. *Adv. Catal.* 28 (1), 1979

Engel et al. (1982):

Engel, T., Ertl, G.: *CO Oxidation over supported Pt Catalyst*. *Aus: The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*. D. A. King & D. P. Woodruff (Herausgeber), Vol. 4, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1982, pp. 73

Engstrom et al. (1985):

Engstrom, J. R., Weinberg, W. H.: *Surface Reaction Dynamics via Temperature Modulation: Applications to the Oxidation of Carbon Monoxide on the Pt(110)-(1 x 2) Surface*. *Physical Review Letters*, Vol. 55, No. 19, 1985, pp. 2017-2020

Engstrom et al. (1988):

Engstrom, J. R., Weinberg, W. H.: *Analysis of Gas-Surface Reactions by Surface Temperature Modulation: Experimental Applications to the Adsorption and Oxidation of Carbon Monoxide on the Pt(110)-(1 x 2) Surface*. *Surface Science*, Vol. 201, 1988, pp. 145-170

Erickson et al. (2002):

Erickson, D., Dongqing, L.: *Numerical simulations of a low power microchannel thermal cycling reactor*. *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 45, 2002, pp. 3759-3770

Fichtner et al. (2001):

Fichtner, M., Mayer, J., Wolf, D., Schubert, K.: *Microstructured Rhodium Catalyst for the Partial Oxidation of Methane to Syngas under Pressure*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, pp. 3475-3483

Förster et al. (1999)

Förster, M., Augustin, W., Bohnet, M.: *Verminderung der Foulingschichtbildung auf Wärmeübertragungsflächen*. *Chemie Ingenieur Technik* (71), 1999, pp. 1391-1395

Franz et al. (1997):

Forschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichter Bericht, Januar 1997

Goschnik (1998):

Goschnik, J.: *KAMINA: Prototype electronic nose for consumer products based on novel microarrays with segmented metal oxide films*. Euroanalysis 10, Basel, CH, 6.-11. September 1998, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Menai, AUS

Gottwald (1995):

Gottwald, W.: *GC für Anwender*. Verlag Wiley-VCH, Weinheim u.a., 1. Auflage 1995

Gottwald et al. (1997):

Gottwald, W., Wachter, G.: *IR-Spektroskopie für Anwender*. Verlag Wiley-VCH, Weinheim u.a., 1. Auflage 1997

Graham et al. (1984):

Graham, W. R. C., Lynch, D. T.: *Model Validation through an Experimental Investigation of Resonance Behaviour for the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum*. In: *Catalysis on the Energy Scene*. Kaltaguine, S., Mahay, A. (Herausgeber), Stud. Surf. Sci. Catal. 19, Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1984, pp. 197-204

Guenzler et al. (1996):

Guenzler, H., Heise, H. M.: *Infrarot-Spektroskopie: Eine Einführung*. VCH-Verlag Weinheim u.a., 3. Auflage 1996

Gulari et al. (1995):

Gulari, E., Zhou, X., Sze, C.: *Catalytic-Oxidation of Carbon-Monoxide Under Periodic and Transient Operation*. *Catalysis Today* Vol. 25 (2), 1995, pp. 145-157

Haas-Santo et al. (2001):

Haas-Santo, K., Fichtner, M., Schubert, K.: *Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings*. *Applied Catalysis A: Gen.* 220 (2001), pp. 79-92

Hagendorf et al. (1998):

Hagendorf, U., Janicke, M., Schüth, F., Schubert, K., Fichtner, M.: *A Pt/Al₂O₃ coated microstructure reactor/heat exchanger for the controlled H₂/O₂-reaction in the explosion regime*. Proc. of the 2nd Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 2, March 9-12, 1998, New Orleans, LA, USA, pp. 81-87

Hering et al. (1989):

Hering, E., Martin, R., Stohrer, M.: *Physik für Ingenieure*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 3. Auflage 1989

Heuberger (1991):

Heuberger, A. (Hsgb.): *Mikromechanik. Mikrofertigung mit Methoden der Halbleitertechnologie*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 1991

Hessel et al. (2002):

Hessel, V., Löwe, H.: *Mikroverfahrenstechnik: Komponenten – Anlagenkonzeption – Anwenderakzeptanz*. Chemie Ingenieur Technik (74) 2002, Vol. 1-2 pp. 17-30, Vol. 3 pp. 185-207, Vol. 4 pp. 381-400

Horn et al. (1967) :

Horn, F. J. M., Lin, R. C. : *Ind. Eng. Chem. Process Design Development*. Vol. 6, 1967

Hübschmann (2001):

Hübschmann, H.-J.: *Handbook of GC/MS : fundamentals and applications*. Verlag Wiley-VCH, Weinheim u.a., 1. Auflage 2001

Jamal et al. (2001):

Jamal, R., Hagestedt, A.: *LabVIEW - Das Grundlagenbuch*. Addison Wesley Verlag / Scientific Computing, 3. Auflage 2001

Jain et al. (1983):

Jain, A. K., Hudgins, R. R., Silveston, P. L. : *Adsorption/Desorption Models: How Useful for Predicting Reaction Rates under Cycle Operation*. The Canadian J. of Chem. Eng. 61, 1983, pp. 46-49

Jensen (2001):

Jensen, K. F. : *Microchemical Systems for Synthesis of Chemicals and Information*. Proc. of the International JCII Workshop on Micro Chemical Plants, May 24, 2001, Tokyo, pp. 1-5

Julia (1918):

Julia, G. M.: *Mémoire sur l'iteration des fonctions rationnelles*. Journal de Math. Pure et Appl. 8 (1918), pp. 47-245

Kahlich et al. (1997):

Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A., Behm, R. J.: *Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃*. J. Catal. 171, 1997, pp. 93-105

Kandlikar (2002):

Kandlikar, S. G.: *Fundamental issues related to flow boiling in minichannels and microchannels*. Experimental Thermal and Fluid Science 26, 2002, pp. 389-407

Kang et al. (2002):

Kang, S.-W., Huang, D.: *Fabrication of star grooves and rhombus grooves micro heat pipes*. Journal of Micromechanics and Microengineering 12, 2002, pp. 525-531

Lee et al. (1995):

Lee, J. K., Hudgins, R. R., Silveston, P. L.: *A cycled trickle bed reactor for SO₂-Oxidation*. Chem. Eng. Sci. 50 (16), 1995, pp. 2523-2530

Levenspiel (1962):

Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 1. Auflage 1962

Liauw (1994):

Liauw, M. A.: *Zur Auswirkung räumlicher Nichthomogenität, globaler Kopplung und Drift auf die Dynamik heterogen katalytischer Modellsysteme*. Inaugural-Dissertation, Universität Bremen, 1994

Li (2002):

Li, Z.: *Entwicklungsstand zur Regelung elektrisch beheizter Mikrostrukturapparate*. Interner Bericht IMVT-90, Juni 2002

Lin (1966):

Lin, R. C.: *Periodic Processes in Chemical Engineering*. Ph.D. Thesis, Rice University, 1966

Löf et al. (1993):

Löf, P., Stenbom, B., Norden, H., Kasemo, B.: *Rapid Sintering in NO of Nanometer-Sized Pt Particles on γ -Al₂O₃ observed by CO Temperature-Programmed Desorption and Transmission Electron Microscopy*. Journal of Catalysis, Vol. 144, No. 1, 1993, pp. 60-76

Lund et al. (2000):

Lund, C. D., Surko, C. M., Maple, M. B., Yamamoto, S. Y.: *Model discrimination in oscillatory CO oxidation on platinum catalysts at atmospheric pressure*. Surface Science 459, 2000, pp. 413-425

Luo et al. (2001):

Luo, L., Hoareau, B., D'Ortona, U., Tondeur, D., Le Gall, H., Corbel, S.: *Design, fabrication and experimental study of a new compact mini heat-exchanger*. Proc. of the 5th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 5, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2001, pp. 68-69

Lynch (1983):

Lynch, D. T.: *Modelling of Resonant Behaviour during Forced Cycling of Catalytic Reactors*. The Canadian J. of Chem. Eng. 61, 1983, pp. 183-188

Lynch et al. (1984):

Lynch, D. T., Wanke, S. E.: *Oscillations during CO Oxidation over Supported Metal Catalysts Part I & II*. Journal of Catalysis 88, 1984, pp. 333-344, pp. 345-354

Madou (1997):

Madou, M. J.: *Fundamentals of Microfabrication*. CRC Press Boca Raton, London, New York, Washington D.C., 1. Auflage 1997

Mandelbrot (1982):

Mandelbrot, B.: *The fractal geometry of nature*. W.H. Freeman & Company, 1. Auflage 1982

Matlosz et al. (2001)

Matlosz, M., Rode, S., Commenge, J.M.: *Microstructures for SMART reactors: Precision performance in industrial production*. Proc. of the 5th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 5, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2001, pp. 13-22

Matros (1982):

Matros, Yu. Sh.: *Catalytic Processes under unsteady-state conditions*. Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 43, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1. Auflage 1982

Mayer et al. (2000):

Mayer, J., Fichtner, M., Wolf, D., Schubert, K.: *A Microstructure Reactor for the Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas*. Proc. of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt/M., Germany, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2000, pp. 187-196

Menz et al. (1997):

Menz, W., Mohr, J.: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. Wiley-VCH – Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage 1997

Mortensen et al. (1999):

Mortensen, M., Minet, R. G., Tsois, T. T., Benson, S. W.: *The development of a dual fluidized-bed reactor system for the conversion of hydrogen chloride to chlorine*. Chemical Engineering Science 54, 1999, pp. 2131-2139

Münch (1993):

Münch, W.v.: *Werkstoffe der Elektrotechnik*. B.G. Teubner, Stuttgart, 7. Auflage (1993)

Nyquist (1997):

Nyquist, R. A.: *The handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts Vol. 3*. Academic Press, San Diego, 1997

Papathanasiou et al. (2002):

Papathanasiou, A., Li, X., Wolff, J., Rotermund, H. Kevrekidis, I. G.: *Micromanipulating Catalytic Activity: Experiments and Computation*. AIChE Annual Meeting, Nov. 3-8, 2002, Indianapolis, IN, USA

Paul et al. (2000):

Paul, B. K., Peterson, R. B., Wattanuchariya, W.: *The Effect of Shape Variation on the Performance of High-Aspect-Ratio Metal Microchannel Arrays*. Proc. of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt/M., Germany, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2000, pp. 53-61

Pence (2000):

Pence, D. V.: *Improved thermal Efficiency and Temperature Uniformity using Fractal-Like Branching Channel Networks*. Heat Transfer and Transport Phenomena in Microscale, Proc. of the Int. Conf. on Heat Transfer and Transport Phenomena in Microscale, 2000, Begell House Inc., New York, Wallingford (U.K), pp. 142-148

Peng et al. (1993):

Peng, X., Hu, H., Wang, B.: *Forced convection and flow boiling and heat transfer for liquids flowing through microchannels*. Int. Journal Heat Mass Transfer, Vol. 36 No. 14, 1993, pp. 3421-3427

Peng et al. (1998):

Peng, X., Hu, H., Wang, B.: *Bubble formation of liquid boiling in microchannels*. Science in China (Series E), Vol. 41 No. 4, 1998, pp. 404-410

Peng et al. /2/ (1998):

Peng, X., Hu, H., Wang, B.: *Boiling nucleation during liquid flow in microchannels*. Int. Journal Heat Mass Transfer, Vol. 41 No. 1, 1998, pp. 101-106

Petzow (1994):

Petzow, G.: *Metallographisches, Keramographisches und Plastographisches Ätzen*. Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 6. Auflage, 1994

Pfeifer et al. (2002):

Pfeifer, P., Schubert, K., Fichtner, M., Liauw, M. A., Emig, G.: *Methanol Steam Reforming in Microstructures: Difference between Palladium and Copper Catalysts and Testing of Reactors for 200W Fuel Cell Power*. Proc. of the 6th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 6, March 10-14, 2002, New Orleans, LA, USA, pp. 125-130

Pfleging (1999):

Pfleging, W.: *Lasermaterialbearbeitung in der Medizintechnik und Mikrosystemtechnik*. LaserOpto, 31(1999) Nr.5, pp. 54-57

Poser et al. (2000):

Poser, S., Ehricht, R., Schulz, T., Uebel, S., Dillner, U., Köhler, J. M.: *Rapid PCR in Flow-Through Si Chip Thermocyclers*. Proc. of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt/M., Germany, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2000, pp. 410-419

Quiram et al. (2000):

Quiram, D. J., Jensen, K. F., Schmidt, M. A., Ryley, J. F., Mills, P. L., Wetzel, M. D., Ashmead, J. W., Bryson, R. D., Delaney, T. M., Kraus, D. J., McCracken, J. S.: *Development of a Turnkey Multiple Microreactor Test Station*. Proc. of the 4th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 4, March 5-9, 2000, Atlanta, GA, USA, pp. 55-61

Rebrov et al. (2001):

Rebrov, E. V., de Croon, M. H. J. M., Schouten, J. C.: *Development of a cooled microreactor for platinum catalyzed ammonia oxidation*. Proc. of the 5th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 5, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2001, pp. 49-59

Renken (1990):

Renken, A.: *Application of Unsteady-state Processes in Modelling Heterogeneous Catalytic Kinetics*. Proceedings of the Int. Conf. on Unsteady State Processes in Catalysis, June 5-8, 1990, Novosibirsk, UdSSR, pp. 183-201

Rouge et al. (2001):

Rouge, A., Renken, A.: *Forced periodic temperature oscillations in microchannel reactors*. Proc. of the 5th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 5, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2001, pp. 230-239

Rouge et al. /2/ (2001):

Rouge, A., Spoetzi, B., Gebauer, K., Schenk, R., Renken, A.: *Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol*. Chemical Engineering Science 56, 2001, pp. 1419-1427

Ruge et al. (1991):

Ruge, I., Mader, H.: *Halbleiter-Technologie Bd. 4*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 3. Auflage 1991

Schaller et al. (1999):

Schaller, Th., Bohn, L., Mayer, J., Schubert, K.: *Microstructure grooves with a width of less than 50 nm cut with ground hard metal micro end mills*. Precision Engineering 23 (1999) pp. 229-235

Schubert et al. (1988):

Schubert, K.; Bier, W., Linder, G., Schmid, P., Bichler, P.: *Verfahren zur Herstellung von Feinstrukturkörpern*. Deutsches Patent
Nr. DE-OS 37 09 278 (29.9.1988), DE-PS 37 09 278 (20.10.1988)

Schubert et al. (1989):

Schubert, K., Bier, W., Linder, G., Seidel, D.: *Herstellung und Test von kompakten Mikro-Wärmeüberträgern*. Chemie Ingenieur Technik, 61(1989) pp. 172-173

Schubert et al. (1998):

Schubert, K., Bier, W., Brandner, J., Fichtner, M., Franz, C., Linder, G.: *Realization and Testing of Microstructure Reactors, Micro Heat Exchangers and Micromixers for Industrial Applications in Chemical Engineering*. Proc. of the 2nd Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 2, March 9-12, 1998, New Orleans, LA, USA, pp. 88-95

Schubert et al. (2001):

Schubert, K., Brandner, J. J., Fichtner, M., Linder, G., Schygulla, U., Wenka, A.: *Microstructure Devices for Applications in Thermal and Chemical Process Engineering*. Microscale Thermophysical Engineering Vol.5 No.1, 2001, pp. 17-35

Shaw et al. (1978):

Shaw, R. K., London, A. L.: *Laminar flow forced convection in ducts*. Academic Press, London, 1978

Silveston (1980):

Silveston, P. L.: *Harmonic behaviour of the rate of catalytic oxidation of CO under cycling conditions*. Chem Eng. Sci. 35 (3), 1980, pp. 273-282

Silveston (1991):

Silveston, P. L.: *Catalytic oxidation of carbon monoxide under periodic operation*. Can. J. of Chem. Eng. 69 (7), 1991, pp. 1106-1120

Silveston (1996):

Silveston, P. L.: *Automotive exhaust catalysis: Is periodic operation beneficial?* Chem. Eng. Sci. 51 (10), 1996, pp. 2419-2426

Stephan (1988):

Stephan, K.: *Wärmeübergang beim Kondensieren und beim Sieden*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1. Auflage 1988

Sterman et al. (1990):

Sterman, L. E., Udstie, B. E.: Chem. Eng. Sci. 45, 1990, pp. 721-737

Stief et al. (2001):

Stief, T., Langer, O.-U.: *Prediction of the potential of microreactors for heterogeneously catalysed gas phase reactions*. Proc. of the 5th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 5, May 27-30, 2001, Strasbourg, France, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2001, pp. 121-130

Stief /2/ (2001):

Stief, T.: *Numerische Untersuchungen des dynamischen Verhaltens von Mikrostrukturen im Hinblick auf die periodische Reaktionsführung*. Dissertation D290, Universität Dortmund. Shaker-Verlag, 2001

Tönnes (2002):

Tönnes, E.: *Bericht über das Praxissemester am Institut für Mikroverfahrenstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe*. Fachhochschule Köln, Fakultät für Chemie, 2002

Tonkovich et al. (1998):

Tonkovich, A. L. Y., Jimenez, D. M., Zilka, J. L., LaMont, M., Wang, Y., Wegeng, R. S.: *Microchannel Chemical Reactors for Fuel Processing*. www.pnl.gov/microcats/aboutus/publications/microchemical/spring98aichefp.pdf

Van Neer et al. (1996):

Van Neer, F. J. R., Kodde, A. J., Den Uil, H., Bliiek, A.: *Understanding of Resonance Phenomena on a Catalyst under Forced Concentration and Temperature Oscillations*. Can. J. of Chem. Eng. Vol. 74, 1996, pp. 664-673

Veser et al. (2000):

Veser, G., Friedrich, G., Freygang, M., Zengerle, R.: *A modular microreactor design for high-temperature catalytic oxidation reactions*. Proc. of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt/M., Germany, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1. Auflage 2000, pp. 674-686

Veser et al. (2002)

Veser, G., Chattopadhyay, S.: *Intrinsic reactor safety in catalytic microreactors : A case study*. AIChE Annual Meeting, Nov 2-8, 2002, Indianapolis, Indiana, USA

Viljoen et al. (2002):

Viljoen, H., Whitney, S., Nelson, M.: *Three Minute PCR Amplification of Bacillus Anthracis*. AIChE Annual Meeting, Nov 2-8, 2002, Indianapolis, Indiana, USA

Wärmeatlas (1994):

Verein Deutscher Ingenieure, VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hsgb.): *VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. VDI Verlag, 7. Auflage 1994

Wandrey et al. (1973):

Wandrey, C., Renken, A.: *Zur Beeinflussung der Produktverteilung durch periodische Konzentrationsschwankungen bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen*. Chemie Ingenieur Technik (45), 1973, pp. 854-859

Walter et al. (2000):

Walter, S., Liauw, M. A.: *Fast Concentration Cycling in Microchannel Reactors*. Proc. of the 4th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 4, March 5-9, 2000, Atlanta, GA, USA, pp. 209-214

Webb (1994):

Webb, R. L.: *Principles of Enhanced Heat Transfer*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1. Auflage 1994

Wenka et al. (2002):

Wenka, A., Brandner, J. J., Schubert, K.: *A Computer-Based Simulation of the Thermal Process in an Electrically Powered Micro Heat Exchanger*. Proc. of the 6th Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 6, March 10-14, 2002, New Orleans, LA, USA, pp. 345-350

Wießmeier (1996):

Wießmeier, G.: *Monolithic Micro Reactors Possessing Micro Channels and Regular Meso Pore Systems for the Performance of Heterogeneously Catalyzed Gas Phase Reactions*. Dissertation. Universität Karlsruhe, Shaker-Verlag 1996

Wießmeier et al. (1998):

Wießmeier, G., Hönicke, D.: *Strategy for the Development of Micro Channel Reactors for Heterogeneously Catalyzed Reactions*. Proc. of the 2nd Int. Conf. on Microreaction Techn. IMRET 2, March 9-12, 1998, New Orleans, LA, USA, pp. 24-32

Will et al. (2002):

Will, H., Scholz, P., Ondruschka, B.: *Heterogene Gasphasenkatalyse im Mikrowellenfeld*. Chemie Ingenieur Technik (74), 8, 2002, pp. 1057-1067

Wunsch et al. (2001):

Wunsch, R., Fichtner, M., Görke, O., Haas-Santo, K., Schubert, K.: *Verfahren zur Aufbringung von Al₂O₃-Beschichtungen in Mikrokanälen von komplett gefertigten Mikrostrukturreaktoren*. Chemie Ingenieur Technik (73), 2001, pp. 1168-1172

Anhang A Prozessdaten

Anhang .A.1 Prozessdaten für die Simulation

Kühlmedium

verwendetes Fluid	deionisiertes Wasser
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 18 \text{ °C}$
Massenstrom	$\dot{m} = 28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$

Reaktionsgasmischung

verwendete Gasmischung	Stickstoff
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 26 \text{ °C}$
Volumenstrom	$\dot{V} = 100,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Steuerparameter

angelegte Spannung	simuliert
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 1080 \text{ W}$
Elektrische Leistung im simulierten Bereich	$P_{\text{el}} = 180 \text{ W}$
Teilperiodendauer	$\Delta t_{\text{H}} = 3 \text{ s}$
	$\Delta t_{\text{C}} = 3 \text{ s}$

Anhang .A.2 Prozessdaten zu Experimenten zum thermischen Verhalten

Ermittlung grundlegender Spannungs-Temperaturkennlinien

Kühlmedium

verwendetes Fluid	deionisiertes Wasser
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 10 \text{ °C}$
Massenstrom	$\dot{m} = 0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \dots 28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Steigerung des Massenstroms je Experiment	$\Delta \dot{m} = 2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Eintrittsdruck des Kühlmediums	$P_{\text{Ein}} = 0,1 \text{ MPa} \dots 1,0 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Kühlpassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,0 \text{ MPa} \dots 0,9 \text{ MPa}$

Reaktionsgasmischung

verwendete Gasmischung	Stickstoff
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 25 \text{ °C}$
Volumenstrom	$\dot{V} = 200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Eintrittsdruck der Gasmischung	$P_{\text{Ein}} = 0,25 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Reaktionspassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,15 \text{ MPa}$

Steuerparameter

Alarmtemperatur	$T_G = 200 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 0 \text{ V} \dots 160 \text{ V}$
Spannungssteigerung	$\Delta U = 10 \text{ V}$
Intervalllänge mit konstanter Spannung	$\Delta t_{\text{const}} = 5 \text{ min}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 0 \text{ W} \dots 3070 \text{ W}$

Experimente mit Zeitsteuerung

Kühlmedium

verwendetes Fluid	deionisiertes Wasser
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 10 \text{ °C}$
Massenstrom	$\dot{m} = 10 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \dots 28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Eintrittsdruck des Kühlmediums	$P_{\text{Ein}} = 0,24 \text{ MPa} \dots 1,0 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Kühlpassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,14 \text{ MPa} \dots 0,9 \text{ MPa}$

Reaktionsgasmischung

verwendete Gasmischung	Stickstoff
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 25 \text{ °C}$
Volumenstrom	$\dot{V} = 100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \dots 500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Eintrittsdruck der Gasmischung	$P_{\text{Ein}} = 0,12 \text{ MPa} \dots 0,48 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Reaktionspassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,02 \text{ MPa} \dots 0,38 \text{ MPa}$

Steuerparameter

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 0 \text{ V} \dots 210 \text{ V}$
Spannungssteigerung	$\Delta U = 10 \text{ V}$
Intervalllänge mit konstanter Spannung	$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 0 \text{ W} \dots 5290 \text{ W}$
Teilperiodendauer	$\Delta t = 0,31 \text{ s} \dots 30 \text{ s, variabel}$

Experimente mit kürzer werdender Teilperiodendauer (symmetrisch) und konstanter elektrischer Leistung

Kühlmedium

verwendetes Fluid	deionisiertes Wasser
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 10 \text{ °C}$
Massenstrom	$\dot{m} = 28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Eintrittsdruck des Kühlmediums	$P_{\text{Ein}} = 1,0 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Kühlpassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,9 \text{ MPa}$

Reaktionsgasmischung

verwendete Gasmischung	Stickstoff
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 25 \text{ °C}$
Volumenstrom	$\dot{V} = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Eintrittsdruck der Gasmischung	$P_{\text{Ein}} = 0,25 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Reaktionspassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,15 \text{ MPa}$

Steuerparameter

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 42 \text{ V}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 212 \text{ W}$
Minimale Teilperiodendauer	$\Delta t_{\text{min}} = 1 \text{ s}$
Maximale Teilperiodendauer	$\Delta t_{\text{max}} = 30 \text{ s}$
Änderung der Teilperiodendauer	$dt = 1 \text{ s} \dots 5 \text{ s}$
Intervalllänge mit konstanter Teilperiodendauer	$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$

Experimente mit kürzer werdender Teilperiodendauer (symmetrisch) und steigender elektrischer Leistung: Konstanter Temperaturhub

Konstanter Temperaturhub

$$\Delta T = 100 \text{ K}$$

Kühlmedium

verwendetes Fluid

deionisiertes Wasser

Eintrittstemperatur

$$T_{\text{Ein}} = 10 \text{ °C}$$

Massenstrom

$$\dot{m} = 28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

Eintrittsdruck des Kühlmediums

$$P_{\text{Ein}} = 1,0 \text{ MPa}$$

Druckverlust in der Kühlpassage eines *FTC-Reaktors*

$$\Delta P = 0,9 \text{ MPa}$$

Reaktionsgasmischung

verwendete Gasmischung

Stickstoff

Eintrittstemperatur

$$T_{\text{Ein}} = 25 \text{ °C}$$

Volumenstrom

$$\dot{V} = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$$

Eintrittsdruck der Gasmischung

$$P_{\text{Ein}} = 0,25 \text{ MPa}$$

Druckverlust in der Reaktionspassage eines *FTC-Reaktors*

$$\Delta P = 0,15 \text{ MPa}$$

Steuerparameter

Alarmtemperatur

$$T_G = 300 \text{ °C}$$

angelegte Spannung

$$U = 42 \text{ V} \dots 128 \text{ V}$$

Spannungssteigerung

$$\Delta U = \text{variabel}$$

Intervalllänge mit konstanter Spannung

$$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$$

Elektrische Gesamtleistung

$$P_{\text{el,Ges}} = 212 \text{ W} \dots 2000 \text{ W}$$

Minimale Teilperiodendauer

$$\Delta t_{\text{min}} = 1 \text{ s}$$

Maximale Teilperiodendauer

$$\Delta t_{\text{max}} = 30 \text{ s}$$

Änderung der Teilperiodendauer

$$dt = 1 \text{ s} \dots 5 \text{ s}$$

Intervalllänge mit konstanter

$$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$$

Teilperiodendauer

Experimente mit Temperatursteuerung

Kühlmedium:

verwendetes Fluid	deionisiertes Wasser
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 10 \text{ °C}$
Massenstrom	$\dot{m} = 28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Eintrittsdruck des Kühlmediums	$P_{\text{Ein}} = 1,0 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Kühlpassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,9 \text{ MPa}$

Reaktionsgasmischung:

verwendete Gasmischung	Stickstoff
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 25 \text{ °C}$
Volumenstrom	$\dot{V} = 200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Eintrittsdruck der Gasmischung	$P_{\text{Ein}} = 0,25 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Reaktionspassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,15 \text{ MPa}$

Steuerparameter

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 0 \text{ V} \dots 190 \text{ V}$
Spannungssteigerung	$\Delta U = 10 \text{ V}$
Intervalllänge mit konstanter Spannung	$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 0 \text{ W} \dots 4330 \text{ W}$
Teilperiodendauer	variabel, selbsteinstellend nach Grenztemperaturen
Untere Grenztemperatur	$T_U = 20 \text{ °C} \dots 200 \text{ °C}$
Obere Grenztemperatur	$T_O = 40 \text{ °C} \dots 250 \text{ °C}$

Experimente zur Ermittlung der minimalen Periodendauer: Zielzeitmethode

Kühlmedium:

verwendetes Fluid	deionisiertes Wasser
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 10 \text{ °C}$
Massenstrom	$\dot{m} = 28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Eintrittsdruck des Kühlmediums	$P_{\text{Ein}} = 1,0 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Kühlpassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,9 \text{ MPa}$

Reaktionsgasmischung:

verwendete Gasmischung	Stickstoff
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 25 \text{ °C}$
Volumenstrom	$\dot{V} = 200,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Eintrittsdruck der Gasmischung	$P_{\text{Ein}} = 0,25 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Reaktionspassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,15 \text{ MPa}$

Steuerparameter

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 42 \text{ V} \dots 168 \text{ V}$
Spannungssteigerung	$\Delta U = 10 \text{ V}$
Intervalllänge mit konstanter Spannung	$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 212 \text{ W} \dots 3400 \text{ W}$
Teilperiodendauer	$\Delta t = 0,5 \text{ s} \dots 30 \text{ s}$
	nach $t_{\text{target},1}$ und $t_{\text{target},2}$ festgelegt

Anhang .A.3 Prozessdaten zur Herstellung der Katalysatoren

Zur Herstellung des verwendeten Platin-Katalysators wurden die in Abschnitt 7.2 beschriebenen Verfahren verwendet.

Anhang .A.4 Prozessdaten zu Experimenten mit Testreaktion

Kühlmedium

verwendetes Fluid	deionisiertes Wasser
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$
Massenstrom	$\dot{m} = 28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Eintrittsdruck des Kühlmediums	$P_{\text{Ein}} = 1,0 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Kühlpassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,9 \text{ MPa}$

Reaktionsgasmischung

verwendete Gasmischung	20 ml · min ⁻¹ CO 80 ml · min ⁻¹ O ₂ 200 ml · min ⁻¹ N ₂
Eintrittstemperatur	$T_{\text{Ein}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
Volumenstrom	$\dot{V} = 300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Eintrittsdruck der Gasmischung	$P_{\text{Ein}} = 0,35 \text{ MPa}$
Druckverlust in der Reaktionspassage eines <i>FTC-Reaktors</i>	$\Delta P = 0,25 \text{ MPa}$

Analytik

FTIR-Spektrometrie mit DTGS-Detektor, Meßküvette und Zuleitung auf 50 °C beheizt

Auflösung	8 cm ⁻¹
Meßgeschwindigkeit	2 Spektren je Sekunde, je Spektrum 4 Scans

Experimente im thermisch stationären Betriebsmodus

Steuerparameter für $T_1 = 50 \text{ °C}$

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 72,5 \text{ V}$
Intervalllänge mit konstanter Spannung	$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 631 \text{ W}$

Nach 10 Minuten stationärem Betrieb: Aufnahme von 20 FTIR Spektren im Abstand von je einer halben Minute, Mittelung der gemessenen Transmissionen.

Steuerparameter für $T_2 = 100 \text{ °C}$

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 122,5 \text{ V}$
Intervalllänge mit konstanter Spannung	$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 1801 \text{ W}$

Nach 10 Minuten stationärem Betrieb: Aufnahme von 20 FTIR Spektren im Abstand von je einer halben Minute, Mittelung der gemessenen Transmissionen.

Steuerparameter für $T_3 = 150 \text{ °C}$

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 147,5 \text{ V}$
Intervalllänge mit konstanter Spannung	$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 2611 \text{ W}$

Nach 10 Minuten stationärem Betrieb: Aufnahme von 20 FTIR Spektren im Abstand von je einer halben Minute, Mittelung der gemessenen Transmissionen.

Experimente im thermisch quasi-stationären Betriebsmodus

Steuerparameter

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 72,5 \text{ V} \dots 147,5 \text{ V}$
Spannungssteigerung	$\Delta U = 7,5 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$
Aufheizintervalllänge	$\Delta t_H = 10 \text{ min}$
Abkühlintervalllänge	$\Delta t_C = 10 \text{ min}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 622 \text{ W} \dots 2611 \text{ W}$

Während jedes Aufheiz- und Abkühlintervalls wurden 20 FTIR-Transmissionsspektren aufgezeichnet.

Experimente im thermisch instationären Betriebsmodus

Zeitsteuerung

Steuerparameter

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 67,5 \text{ V} \dots 128,5 \text{ V}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 547 \text{ W} \dots 1981 \text{ W}$
Teilperiodendauer	$\Delta t = 2,5 \text{ s} \dots 10 \text{ s, variabel}$

Während der gesamten Versuchsdauer wurden zwei FTIR-Transmissionsspektren je Sekunde aufgezeichnet.

Temperatursteuerung

Steuerparameter

Alarmtemperatur	$T_G = 300 \text{ °C}$
angelegte Spannung	$U = 67,5 \text{ V} \dots 128,5 \text{ V}$
Spannungssteigerung	$\Delta U = 2,5 \text{ V}$
Intervalllänge mit konstanter Spannung	$\Delta t_{\text{const}} = 20 \text{ min}$
Elektrische Gesamtleistung	$P_{\text{el,Ges}} = 547 \text{ W} \dots 1981 \text{ W}$
Teilperiodendauer	variabel, selbsteinstellend nach Grenztemperaturen
Untere Grenztemperatur	$T_U = 50 \text{ °C}$
Obere Grenztemperatur	$T_O = 150 \text{ °C}$

Während der gesamten Versuchsdauer wurden zwei FTIR-Transmissionsspektren je Sekunde aufgezeichnet.

Anhang B Symbole und Abkürzungen

Anhang .B.1 Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m^2	Fläche, Oberfläche
A		Reaktand
A		Proportionalitätsfaktor mit $0 < A < 4$
A1		Abschnitt eines Temperaturverlaufs
A2		Abschnitt eines Temperaturverlaufs
$A_{\text{Austausch}}$	m^2	Wärmeübertragungsfläche
A_K	m^2	Kanalstirnfläche
$A_{M,F}$	m^2	mittlere Wärmeübertragungsfläche je Folie
A_S	$m^2 \cdot m^{-3}$	spezifische Wärmeübertragungsfläche
B		Reaktand
c_P	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
$c_{P, \text{Stahl}}$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	spezifische Wärmekapazität von Stahl
$\Delta \dot{m}$	$kg \cdot min^{-1}$	Änderung des Massenstroms
ΔP	Pa	Druckverlust
Δt	s	Zeitkonstante, Teilperiodendauer, Zeitintervalllänge Zeitabweichung
Δt_C	s	Abkühlteilperiodendauer
Δt_H	s	Aufheizteilperiodendauer
Δt_{const}	s	Zeitintervall mit konstanten Parametern
Δt_{max}	s	Maximale Teilperiodendauer
Δt_{min}	s	Minimale Teilperiodendauer
ΔT	K	Temperaturdifferenz
ΔT_F	K	Temperaturabweichung
$\Delta T_{F,M}$	K	mittlere Temperaturabweichung
ΔU	V	Spannungsänderung
d_h	m	hydrodynamischer Durchmesser
dt	s	Änderung der Länge der Teilperiodendauer
e		Eulersche Zahl
E		Extinktion
$E_{m,i}$		Extinktion bei der mittleren Temperatur des thermisch instationären Betriebs
$E_{m,s}$		Extinktion beim thermisch stationären oder thermisch quasistationären Betrieb
f	Hz	Frequenz
F	$m^2 \cdot m^{-2}$	Flächenvergrößerungsfaktor
k	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient
$k_{R,AA}$	variabel	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion eines adsorbierten Reaktanden mit einem adsorbierten Reaktanden

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$k_{R,AG}$	variabel	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion eines adsorbierten Reaktanden mit einem Reaktanden aus der Gasphase
l_k	m	Kanallänge
log		dekadischer Logarithmus
\dot{m}	kg · min ⁻¹	Massenstrom
$m_{Ges,therm}$	kg	thermische Gesamtmasse
m_{th}	kg	thermische Masse
n		Proportionalitätskonstante, $0 < n < 1$
Nu		Nusselt - Zahl
P	Pa	Druck
P_{Aus}	Pa	Austrittsdruck
P_{Ein}	Pa	Eintrittsdruck
P_{el}	W	elektrische Leistung
$P_{el,Ges}$	W	elektrische Gesamtleistung
Pt_S		aktives Zentrum auf Platinoberfläche
\dot{Q}_{th}	W	thermische Leistung
Q_W	W	Wärmequelle
\dot{q}	W · m ⁻²	Wärmestromdichte
\dot{Q}	W	Wärmestrom, übertragene Wärmemenge
R	Ω	elektrischer Widerstand
Re		Reynolds - Zahl
t	s	Zeit
t_{10}	s	Ansprechzeit bis zum Erreichen von 10 % des Endwertes
$t_{10,cold}$	s	Zeit bis zum Erreichen von 10 % der unteren Temperaturgrenze
$t_{10,hot}$	s	Zeit bis zum Erreichen von 10 % der oberen Temperaturgrenze
t_{90}	s	Ansprechzeit bis zum Erreichen von 90 % des Endwertes
$t_{90,cold}$	s	Zeit bis zum Erreichen von 90 % der unteren Temperaturgrenze
$t_{90,hot}$	s	Zeit bis zum Erreichen von 90 % der oberen Temperaturgrenze
t_{D1}	s	Laufzeitverzögerung
t_{D2}	s	Laufzeitverzögerung
t_F	s	zeitliche Unsicherheit
t_m	s	Dauer der Teilperiode m
t_{m+1}	s	Dauer der Teilperiode m+1
t_g	s	thermische Zeitkonstante
$t_{target,1}$	s	Zielzeit 1: Aufheizteilperiode
$t_{target,2}$	s	Zielzeit 2: Abkühlteilperiode

Symbol	Einheit	Bezeichnung
t_V	s	Verweilzeit
T	°C, K	Temperatur
T		Transmission
T_0	°C	Ausgangstemperatur
$T_{10,cold}$	°C	10 % der unteren Grenztemperatur
$T_{10,hot}$	°C	10 % der oberen Grenztemperatur
$T_{90,cold}$	°C	90 % der unteren Grenztemperatur
$T_{90,hot}$	°C	90 % der oberen Grenztemperatur
T_{Ein}	°C	Eintrittstemperatur
T_F	K	Fluidtemperatur
T_{Fehler}	K	Temperaturunsicherheit
T_G	°C	Grenztemperatur, Alarmtemperatur
T_M	°C	mittlere Temperatur
T_{max}	°C	maximale Temperatur, maximale Dauergebrauchstemperatur
T_{min}	°C	Minimaltemperatur
$T_{m,i}$	°C	mittlere Temperatur des <i>thermisch instationären</i> Betriebs
$T_{m,s}$	°C	Temperatur im <i>thermisch stationären</i> oder <i>thermisch quasistationären</i> Betrieb
T_O	°C	obere Grenztemperatur
T_U	°C	untere Grenztemperatur
T_{U2}	°C	untere Grenztemperatur
T_W	K	Wandtemperatur
U	V	elektrische Spannung
\dot{V}_G	$m^3 \cdot s^{-1}$	Gasvolumenstrom
V_K	m^3	Kanalvolumen
V_S	l	Volumen zwischen Reaktor und Analytik
X	$mol \cdot s^{-1}$	Reaktionsumsatz

Anhang .B.2 Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
$\Delta\vartheta$	$^{\circ}C$	Übertemperatur
$\Delta\vartheta_{\infty}$	$^{\circ}C$	Grenzwert der Übertemperatur
$\Delta\vartheta(t)$	$^{\circ}C$	zeitabhängige Oberflächentemperatur
ε		Wirkungsgrad
θ_F	$^{\circ}C$	Filmtemperatur
θ_V	$^{\circ}C$	Vorlauftemperatur
λ	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
λ^e	$J \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	effektive Wärmeleitfähigkeit
ν	$m^2 \cdot s^{-1}$	kinematische Viskosität
Φ	W	Wärmestrom, übertragene Wärmemenge

Anhang .B.3 Abkürzungen

A/D	Analog / Digital
AISB	Aluminium-sek-butylat
AITIP	Aluminiumtriisopropylat
AlMg ₃	Aluminium-Magnesium-Legierung
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar	Argon
BET	Methode zur Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmet und Teller
CFD	Computational Fluid Dynamics
Cr(NO ₃) ₃	Chromnitrat
Cu(NO ₃) ₂	Kupfernitrat
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
D/A	Digital / Analog
DC	Gleichspannung (Direct Current)
FID	Flammenionisationsdetektor
FTC	<i>Fast Temperature Cycling</i>
FTIR	Fourier Transformations Infrarot
GC	Gaschromatograph
g	Gramm
H ₂	Wasserstoff
I/O	Eingabe / Ausgabe (Input / Output)
IR	Infrarot
KAMINA	Karlsruher Mikro-Nase
KBr	Kaliumbromid
Kr	Krypton
kg	Kilogramm
kHz	Kilohertz
kJ	Kilojoule
l	Liter
LADTGS	L-Alanin dotiertes deuteriertes Triglyzinsulfat
MB	Megabyte
MCT	Mercury Cadmium Tellurid
MFC(Zahlenindex)	Massenstromregler (MassFlowController) mit der Nummer (Zahlenindex)
MFM(Zahlenindex)	Massenstrommesser (MassFlowMeter) mit der Nummer (Zahlenindex)
MPa	Megapascal (1 MPa = 10 ⁴ Millibar)
MSA	Mikrostrukturapparat
MV(Zahlenindex)	Magnetventil mit der Nummer (Zahlenindex)
mA	Milliampere
ml	Milliliter
min	Minute, Minuten
mol	Mol

mV	Millivolt
µl	Mikroliter
µm	Mikrometer
µV	Mikrovolt
N ₂	Stickstoff
NC	Numerical Coded
NiCr/Ni	Nickel-Chrom / Nickel, besondere Thermoelementlegierung
nm	Nanometer
O ₂	Sauerstoff
P(Zahlenindex)	Drucksensor mit der Nummer (Zahlenindex)
PC	Personal Computer
PCR	Polymerase-Kettenreaktion (Polymerase Chain Reaction)
Pr	Prandtl-Zahl
PROX	Preferential Oxidation
Pt(NO ₃) ₂	Platinnitrat
pA	Picoampere
pH	Maß für die Acidität einer Lösung
ppm	parts per million
RAM	Speicher (Random Access Memory)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
T(Zahlenindex)	Temperatursensor mit der Nummer (Zahlenindex)
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
V	Volt
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Anhang .C.2 Liste bisheriger Veröffentlichungen

- [1]: Guber, A. E., Köhler, U., Brandner, J. J.
Spektroskopische Untersuchungen ausgewählter Abgasströme in der Siliciumätztechnik. Proceedings of the 11th German SSA Conference Future Perspectives of the Semiconductor Safety and the Environment Protection, 6. November 1995, München, Deutschland
- [2]: Guber, A. E., Köhler, U., Brandner, J. J.
Reduction of the Pollutants Arising in Plasma Assisted Silicon Etching Processes by Use of Elemental Fluorine. International Conference on Micro Materials, April 16-18, 1997, Berlin, Germany
- [3]: Schubert, K., Bier, W., Brandner, J. J., Fichtner, M., Franz, C., Linder, G.
Realization and Testing of Microstructure Reactors, Micro Heat Exchangers and Micro Mixers for Industrial Applications in Chemical Engineering. Proc. of Process Miniaturization: 2nd International Conference on Microreaction Technology IMRET 2, March 8-12 1998, New Orleans, Louisiana, USA, pp. 88-95
- [4]: Schubert, K., Bier, W., Brandner, J. J., Fichtner, M., Franz, C., Linder, G.
Mikrostrukturapparate für die chemische und thermische Verfahrenstechnik Chemie Ingenieur Technik (70), 9 / 98
- [5]: Brandner, J. J., Fichtner, M., Schubert, K.
Electrically Heated Microstructure Heat Exchangers and Reactors. Proc. of the 3rd International Conference on Microreaction Technology IMRET 3, April 18-21, 1999, Frankfurt / M., Germany, pp. 607-616
- [6]: Brandner, J. J., Fichtner, M., Schygulla, U., Schubert, K.
Improving the Efficiency of Micro Heat Exchangers and Reactors. Proc. of the 4th International Conference on Microreaction Technology IMRET 4, March 5-9, 2000, Atlanta, Georgia, USA, pp. 244-249
- [7]: Brandner, J. J., Fichtner, M., Schubert, K.
Elektrisch beheizte Wärmeübertrager und Verdampfer mit Mikrokanalstrukturen. 4. PMT – Statuskolloquium, 30. & 31. März 2000, Forschungszentrum Karlsruhe, Deutschland
- [8]: Brandner, J. J., Fichtner, M., Linder, G., Schygulla, U., Wenka, A., Schubert, K.
Microstructure Devices For Applications in Thermal and Chemical Process Engineering. International Conference on Heat and Mass Transport Phenomena in Microscale, October 15-20, 2000, Banff, Alberta, Canada
- [9]: Schubert, K., Brandner, J. J., Fichtner, M., Linder, G., Schygulla, U., Wenka, A.
Microstructure Devices For Applications in Thermal and Chemical Process Engineering. Journal of Microscale Thermophysical Engineering, 5, 2001; pp. 17-39

-
- [10]: Brandner, J. J., Bohn, L., Schygulla, U., Wenka, A., Schubert, K.
Microstructure Devices for Thermal and Chemical Process Engineering. Proc. of the JCII Workshop on Micro Chemical Plants, May 24, 2001, Tokyo, Japan
- [11]: Brandner, J. J., Fichtner, M., Schubert, K., Liauw, M. A., Emig, G.
A new Microstructure Device for Fast Temperature Cycling for Chemical Reactions. Proc. of the 5th International Conference on Microreaction Technology IMRET 5, May 27-30, 2001, Strassbourg, Frankreich, pp. 164-174
- [12]: Brandner, J. J., Emig, G., Liauw, M. A., Schubert, K.
Fast Temperature Cycling with Microstructure Devices. Proc. of the 6th International Conference on Microreaction Technology IMRET 6, March 10-14, New Orleans, LA, USA, pp. 275-280
- [13]: Wenka, A., Brandner, J. J., Schubert, K.
A Computer-based Simulation of the Thermal Processes in an Electrically powered Micro Heat Exchanger. Proc. of the 6th International Conference on Microreaction Technology IMRET 6, March 10-14, New Orleans, LA, USA, pp. 345-350
- [14]: Brandner, J. J., Emig, G., Liauw, M. A., Schubert, K.
Fast Temperature Cycling with Microstructure Devices. Proc. of the 17th International Symposium of Chemical Reaction Engineering ISCRE 17, August 25-28, 2002, Hongkong, China
- [15]: Brandner, J. J., Emig, G., Liauw, M. A., Schubert, K.
Fast Temperature Cycling with Microstructure Devices. Proc. of the AIChE 2002 Annual Meeting, Nov 3-8, 2002, Indianapolis, Indiana, USA
- [16]: Brandner, J. J., Bohn, L., Schygulla, U., Wenka, A. and Schubert, K.
Microstructure Devices for Thermal and Chemical Engineering. In: *Microreactors: A new Technology of Synthesis*. CMC Publishing, Kanda 1-4-2, Chiyoda-Ku, Tokyo, pp. 75-87 / pp. 213-223
- [17]: Brandner, J. J., Schubert, K.
New designs for microstructure devices for thermal and chemical process engineering. Proc. of the International Workshop on Micro Chemical Plant Technology Feb 3, 2003, Heian Keikan, Kyoto, Japan, pp. 42-53