

Sicherheitstechnische Untersuchungen zu Mikrostrukturreaktoren für heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen im Explosionsbereich

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Sebastian Heinrich

aus Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 2014

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2014

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 2008 bis November 2012 an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Arbeitsgebiet „Explosionsdynamik“ des Fachbereichs 2.2 „Explosionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“ und in der Anfangsphase an der Professur für Technische Chemie der TU Chemnitz.

An erster Stelle danke ich Herrn *Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm* für die Initiierung dieses Forschungsprojekts, die Diskussionsbereitschaft sowie das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung auch in schwierigen Projektabschnitten.

Herrn *Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken* danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Bei Herrn *Dr. rer. nat. Hartmut Hieronymus* bedanke ich mich für die Betreuung der Arbeit, die stete Diskussionsbereitschaft sowie die Unterstützung auch in schwierigen Phasen.

Bei Herrn *Dr.-Ing. Christian Liebner* bedanke ich mich für die zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen in vielen fachlichen und auch nicht-fachlichen Angelegenheiten.

Meinem ehemaligen Mitstreiter und Freund *Florian Edeling* danke ich nicht nur für die Unterstützung beim Anlagenaufbau und der Versuchsdurchführung, sondern auch für das sehr gute Arbeitsklima und die vielen hilfreichen Diskussionen auch jenseits des Fachlichen.

Den Mitarbeitern des Arbeitsgebiets „Explosionsdynamik“, Herrn *Hansjörg Seeger, Stefan Seifert, Reinhold Wendler* danke ich für die Unterstützung bei ausgewählten technischen Fragestellungen, *Andre Schulz* und *Daniel Buro* auch für die Durchführung einiger Versuche.

Herrn *Stefan Schälke* danke ich für die Durchführung der CFD-Rechnungen.

Bei meinem Kollegen *Thomas Lange* bedanke ich mich für wichtige Vorarbeiten zu diesem Projekt, wie die grundlegende Auslegung des Mikroreaktors und die Herstellung des Katalysators, und auch für hilfreiche Diskussionen.

Den Mitarbeitern der Professur für Technische Chemie der TU Chemnitz danke ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit.

Für die finanzielle Förderung gilt der Dank der *Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG* (Vorhaben HI 876/4-1 und KL 1071/8-1).

Meinen *Freunden* und insbesondere meinen *Eltern* und *Großeltern* danke ich für Vieles in meinem Leben.

Bei meiner Freundin *Simone* bedanke ich mich für die uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	3
Inhaltsverzeichnis.....	5
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	7
Zusammenfassung.....	11
Abstract	17
1 Einleitung.....	21
2 Grundlagen und Stand der Forschung.....	25
2.1 Sicherheitstechnische Grundlagen.....	25
2.1.1 Detonative Explosionsausbreitung.....	31
2.1.2 Deflagrative Explosionsausbreitung	39
2.1.3 Wärmeexplosion.....	44
2.2 Mikroverfahrenstechnik.....	49
2.2.1 Eigenschaften von Mikrostrukturreaktoren.....	49
2.2.2 Explosionsausbreitung in Mikrostrukturreaktoren.....	51
2.2.3 Zündung in Mikrostrukturreaktoren.....	53
2.3 Heterogen katalysierte Ethen-Partialoxidation.....	55
3 Experimenteller Teil	59
3.1 Mikrostrukturreaktor	59
3.2 Versuche zur Bestimmung der Explosionsgrenzen.....	67
3.2.1 Versuchsapparatur.....	68
3.2.2 Analytik/Messtechnik.....	71
3.2.3 Versuchsdurchführung	73
3.3 Versuche zur Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle	74
3.3.1 Versuchsapparatur.....	74
3.3.2 Analytik/Messtechnik.....	78
3.3.3 Versuchsdurchführung	81

4	Ergebnisse und Diskussion	83
4.1	Untersuchungen zur Explosionsausbreitung im Mikroreaktor	84
4.1.1	Experimentelle Bestimmung der Explosionsgrenzen	84
4.1.2	Anwendung der Lambda-Regel	93
4.1.3	Extrapolation der experimentell bestimmten Detonationsgrenzen	95
4.1.4	Diskussion der gemessenen/berechneten Detonationsgrenzen	98
4.2	Untersuchungen zur Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle	102
4.2.1	Einfluss der Reaktortemperatur und des Volumenstroms	102
4.2.2	Einfluss der Katalysatorschichtdicke	110
4.2.3	Einfluss des Druckes	111
4.2.4	Diskussion der Ergebnisse	117
	Literaturverzeichnis	123
	Abbildungsverzeichnis	131
	Tabellenverzeichnis	135
	Veröffentlichungen	137

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	Faktor aus ARRHENIUS-Term	$\text{s}\cdot\text{mol/L}$
a_v	volumenbezogene Wärmeaustauschfläche ($= A/V$)	m^{-1}
c	Konzentration	mol/L
C	elektrische Kapazität	F
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
d	Durchmesser	mm
d_{Kat}	Katalysatorschichtdicke	mm
d_{μ}	Plattenabstand des Mikroreaktors	mm
d_q	Löschabstand	mm
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
f	Frequenz	s^{-1}
g	Proportionalitätsfaktor zwischen λ und L_i	-
h	spezifische Enthalpie	J/kg
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
k_0	Geschwindigkeitskonstante aus ARRHENIUS-Term	s^{-1}
k_W	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
l	Länge	mm
l_f	laminare Flammendicke	mm
L_i	Länge der Induktionszone	mm
m	Masse	g
\dot{m}_{FE}	flächenspezifischer Massenstrom	$\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$
n	Reaktionsordnung	-
\dot{n}	(flächenspezifischer) Stoffmengenstrom	mol/s
p	Druck	bar
P_{el}	elektrische Leistung	W
Q_R	Reaktionszone im CJ-/ZND-Modell	-
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{q}	flächenspezifischer Wärmestrom	W/m^2
r_v	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$
R	universelle Gaskonstante	$\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$
R	Radius	mm

Re	REYNOLDS-Zahl	-
Δs	Abstand	mm
$S_{i,x}$	Selektivität des Reaktands i zum Produkt x	%
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C
U	elektrische Spannung	V
U_i	Umsatz des Reaktands i	%
v	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	mL
\dot{V}	Volumenstrom	mL/min
x	Stoffmengenprozent	Mol-%
y	radiale Ausdehnung	mm

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² ·K)
β	Stofftransportkoeffizient	m/s
δ	Dicke der laminaren Grenzschicht	m
ε	Emissionsgrad	-
λ	Detonationszellbreite	mm
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
ρ	Dichte	kg/m ³
τ	Induktionszeit	s
τ	Verweilzeit in Unterkapitel 3.1	s

Abkürzungen und Indizes

Index	Bedeutung
0	Anfangsbedingungen
abs	Absolutwert
A	Reaktand A (allgemein)
CJ	CHAPMAN-JOUGUET
DA	Druckanstieg
Det	Detonation
DS	Durchströmungsvorgang
Ex	Explosion

F	Fluidphase
HS	Hotspot
i	Innen(durchmesser)
(N)IR	(nahes) Infrarot
K	Kühlung (Wärmeabfuhr)
Kat	Katalysator
μ	Mikroreaktor
max	maximal
MOC	Sauerstoffgrenzkonzentration (<i>engl.: minimum oxygen concentration</i>)
N	Standardbedingungen für Gase ($p = 1 \text{ bar}$; $T = 273,15 \text{ K}$) [50]
O	Oberfläche
OEG	obere Explosionsgrenze
R	Reaktor / Reaktion / Reaktionsbedingungen
S	sicherer Anfangsdruck / Durchmesser / Plattenabstand
STK	sicherheitstechnische Kenngröße
UEG	untere Explosionsgrenze
W	Wand
Z	Zünd(temperatur)

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind sicherheitstechnische Untersuchungen zur Durchführbarkeit von heterogen katalysierten Gasphasenoxidationsreaktionen in Mikrostrukturreaktoren innerhalb des für konventionelle makroskopische Reaktoren geltenden Explosionsbereichs. Die Motivation für diese Untersuchungen ist eine mögliche Prozessintensivierung, indem stöchiometrische Feed-Zusammensetzungen mit Luft oder sogar mit reinem Sauerstoff sicher betrieben werden können. Während die entsprechenden Untersuchungsverfahren und sicherheitstechnischen Kenngrößen für makroskopische Apparate bekannt sind, war eine sichere Auslegung von technischen Mikroreaktoren, die im konventionellen Explosionsbereich betrieben werden sollen, jedoch bisher nicht möglich. Dazu fehlten das entsprechende Grundlagenwissen und standardisierte Untersuchungsmethoden.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zu zwei Fragestellungen behandelt. Die erste Frage ist die nach den Explosionsgrenzen im Mikroreaktor und der Entwicklung eines entsprechenden Bestimmungsverfahrens. Diese Fragestellung ist an den primären Explosionsschutz angelehnt, das heißt der Vermeidung explosionsfähiger Mischungen. Die zweite Fragestellung ist an den sekundären Explosionsschutz angelehnt und hat Untersuchungen zur Wirksamkeit von Zündquellen im Mikroreaktor zum Inhalt. Diese Frage ist von Bedeutung, wenn Mischungen eingesetzt werden, die auch innerhalb des Mikroreaktors explosionsfähig sind. Nachfolgend werden die Untersuchungsergebnisse zu den beiden Fragestellungen einzeln zusammengefasst. Daraus werden Schlussfolgerungen zur sicheren Durchführung heterogen katalysierter Oxidationsreaktionen gezogen sowie weiterer Forschungsbedarf diskutiert. Im Rahmen der ersten Fragestellung wurden die Explosionsgrenzen einer binären Ethen/Sauerstoff-Mischung bei Anfangsdrücken von $p_0 \leq 1$ bar experimentell bestimmt. Im untersuchten Mikroreaktor mit einer Kanalhöhe von $d_\mu = 0,25$ mm wurde die untere Explosionsgrenze (UEG) zu $x_{\text{Ethen}} = 6$ Mol-% und die obere Explosionsgrenze (OEG) zu $x_{\text{Ethen}} = 46$ Mol-% bestimmt ($p_0 = 1$ bar und $T_0 = 20^\circ\text{C}$). Demgegenüber beträgt die UEG in einem makroskopischen Reaktor $x_{\text{Ethen}} = 2,7$ Mol-% und die OEG $x_{\text{Ethen}} = 81,6$ Mol-%. Diese Ergebnisse zeigen, wie weit sich das Prozessfenster durch die Verwendung von mikrostrukturierten

rierten Bauteilen in den konventionellen Explosionsbereich hinein öffnen lässt. Für den Ethenoxid-Prozess ergibt sich die Schlussfolgerung, dass dieser Prozess im untersuchten Mikrostrukturreaktor mit der stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Partialoxidation ($x_{\text{Ethen}} = 67 \text{ Mol-\%}$) unter den gegebenen Bedingungen sicher durchführbar ist. In makroskopischen Reaktoren ist dies nicht der Fall, da sich diese Mischung dort innerhalb des Explosionsbereichs befindet. Andererseits geht aus den Ergebnissen auch hervor, dass eine inhärente Sicherheit unter allen Bedingungen nicht gegeben ist, da der Explosionsbereich im untersuchten Mikroreaktor nicht vollständig verschwindet.

Die experimentelle Bestimmung der Explosionsgrenzen wurde mit Ethen als Stellvertreter der Explosionsgruppe II B durchgeführt. Demzufolge gelten die ermittelten Grenzen für alle Gase innerhalb dieser Explosionsgruppe. Für alle weniger durchschlagsfähigen Gase der Explosionsgruppe II A stellen die ermittelten Grenzen eine aus sicherheitstechnischer Sicht konservative Abschätzung dar. Für Rahmenbedingungen, die von den hier vorliegenden abweichen (Geometrie; Druck; Temperatur; andere, durchschlagsfähigere Gase), muss der Explosionsbereich neu ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde unter Mitwirkung der „Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung“ (BAM) die Spezifikation DIN SPEC 12981 erarbeitet. Darin wird ein sicherheitstechnisches Prüfverfahren für mikrostrukturierte Komponenten beschrieben, die im konventionellen Explosionsbereich betrieben werden sollen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen lieferten Grundlagenwissen für die Erarbeitung dieser Spezifikation. Damit ist eine Möglichkeit gegeben, die Explosionsgrenzen von mikrostrukturierten Bauteilen nach einem standardisierten Untersuchungsverfahren zu bestimmen.

Bei den experimentell untersuchten Anfangsdrücken von $p_0 \leq 1,3 \text{ bar}$ wurden nur Detonationen beobachtet. Deflagrationen wurden bei erhöhten Anfangsdrücken und -temperaturen im Rahmen der Untersuchungen zur zweiten Fragestellung beobachtet. Für die Ausbreitung von Detonationen wurde geprüft, welche sicherheitstechnischen Modelle zur Abschätzung der Detonationsgrenzen in rechteckigen Mikrokanälen anwendbar sind. Danach können sichere Kanalabstände $d_{\mu,S}$ mittels der Detonationszellbreite λ nach der Gleichung $d_{\mu,S} < \lambda / 6$ abgeschätzt werden.

Werden indes Mischungen eingesetzt, die auch im Mikroreaktor explosionsfähig sind, dann müssen Zündquellen vermieden werden. Bei heterogen katalysierten Reaktionen stellt der Katalysator infolge von Hotspots bzw. Wärmeexplosionen eine potentielle Zündquelle im Mikroreaktor dar. Wissenschaftlichen Veröffentlichungen zufolge sind die Angaben zur Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle im Mikroreaktor jedoch widersprüchlich. Einige

Autoren verneinen die Möglichkeit einer Zündung infolge einer unkontrolliert ablaufenden chemischen Reaktion für einen bestimmten Bereich von reaktionstechnisch interessanten Reaktionsbedingungen. Aus Sicht der Prinzipien der chemischen Sicherheitstechnik ist jedoch ausnahmslos nach den Grenzen der als sicher anzusehenden Bedingungen zu fragen. Dieser Forderung wird im Rahmen der zweiten Fragestellung nachgegangen. Dazu wurden die Einflussgrößen Temperatur, Druck, Mischungszusammensetzung, Volumenstrom und Katalysatorschichtdicke experimentell variiert. Im Ergebnis wurden Hotspots von bis zu $\Delta T_{HS} = 400^\circ\text{C}$ beobachtet, die in Abhängigkeit von den Versuchsparametern als Zündquelle einer Kettenexplosion in der Gasphase wirkten. Dieser Übergang einer Wärmeexplosion am Katalysator in eine Kettenexplosion in der Gasphase wurde in Mikroreaktoren bisher nicht beobachtet oder nicht berichtet.

Bei der Untersuchung des Einflusses des Volumenstroms auf die Hotspot-Temperaturen wurde im Mikroreaktor ein abweichendes Verhalten verglichen mit makroskopischen Reaktoren festgestellt. Bei der großtechnischen Prozessführung in Rohrbündel-Reaktoren bewirkt eine Vergrößerung des Gesamtvolumenstroms eine Verkleinerung der Hotspot-Temperatur [2]. Gleichzeitig verschiebt sich die Position des Hotspots durch die kürzeren Verweilzeiten in Richtung des Reaktorausgangs. Dies wurde im Mikroreaktor nicht beobachtet. Einerseits bleibt die Position des Hotspots im Mikroreaktor unbeeinflusst vom Volumenstrom, andererseits führt eine Vergrößerung des Volumenstroms zum Anstieg der Hotspot-Temperatur und zur Wärmeexplosion. Aus dieser Beobachtung muss eine wichtige Schlussfolgerung gezogen werden. Ein Sicherheitskonzept, das zur Verringerung der Hotspottemperatur und zum „Hinausschieben“ des Hotspots aus dem Reaktor auf einer Vergrößerung des Volumenstroms beruht, darf im Bereich der Mikroverfahrenstechnik nicht angewandt werden.

Weiterhin wurden im Mikroreaktor viel größere Zündtemperaturen beobachtet als in makroskopischen Reaktoren. Größere Zündtemperaturen im Mikroreaktor bedeuten einen Zugewinn an Sicherheit im Bereich des sekundären Explosionsschutzes. Die Bestimmung der genauen Werte der Mikro-Zündtemperatur ist ein Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Darüber hinaus wurden hinsichtlich der Initiierung der Explosion in der Gasphase weitere Kenntnisse erlangt. Bei erhöhten Drücken und Temperaturen wurden im Mikroreaktor erstmals Deflagrationen beobachtet. Die Deflagrationen traten je nach Versuchsbedingungen auch aus dem Mikroreaktor aus und führten zu einer Zündung in den angrenzenden makroskopischen Kammern. Dies ist insofern von Bedeutung, als dass diese Ausbreitungsform bei sicherheitstechnischen Betrachtungen zusätzlich zur detonativen Ausbreitungsform mit be-

rücksichtigt werden muss. Verglichen mit den Detonationsgrenzen ergibt sich unter Berücksichtigung der deflagrativen Explosionsausbreitung bei größeren Drücken und Temperaturen ein vergrößerter Mikro-Explosionsbereich. Ein Ansatzpunkt für zukünftige Arbeiten besteht demzufolge darin, die Löschabstände und Deflagrationsgrenzen in Mikroreaktoren in Abhängigkeit von den Prozessparametern zu berechnen. Damit ließe sich das Auftreten von Kettenexplosionen (Detonationen und Deflagrationen) in der Gasphase für die jeweiligen Prozessbedingungen vorhersagen.

Die Ergebnisse aus den beiden Fragestellungen zum primären und sekundären Explosionsschutz lassen sich wie in Abb. 1 dargestellt, zusammenfassen. Dazu ist in Abb. 1 der Explosionsbereich des Mikroreaktors in Abhängigkeit vom Anfangsdruck, der Temperatur und dem Stoffmengenanteil qualitativ eingezeichnet. Wird innerhalb dieses Mikro-Explosionsbereichs gearbeitet, kommt es dann zu sicherheitstechnisch kritischen Zuständen, wenn die Mikro-Zündtemperatur infolge eines Hotspots oder einer Wärmeexplosion erreicht wird (Fall 1 in Abb. 1). Zur Vermeidung einer Explosion in der Gasphase müssen in diesem Fall einerseits die Mikro-Zündtemperaturen und andererseits die maximalen Hotspot-Temperaturen bekannt sein. Unterschreitet die Summe aus Reaktortemperatur und maximaler Hotspot-Temperatur mit einem gewissen Sicherheitsabstand den Wert der Mikro-Zündtemperatur, dann ist der Katalysator keine wirksame Zündquelle trotz explosionsfähiger Mischung. Wird in einem anderen Fall mit Mischungen außerhalb des Mikro-Explosionsbereichs gearbeitet, so stellt ein möglicher Hotspot gegebenenfalls ein reaktionstechnisches, jedoch kein sicherheitstechnisches Problem dar. Eine Zündung im Mikroreaktor ist in diesem Fall nicht möglich (Fall 2 in Abb. 1).

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse leisten einen Beitrag zum grundlegenden sicherheitstechnischen Verständnis hinsichtlich der Betriebsweise von Mikrostrukturreaktoren innerhalb des konventionellen Explosionsbereichs. Inwieweit heterogen katalysierte Partialoxidationen zukünftig in Mikrostrukturreaktoren durchgeführt werden, liegt neben den sicherheitstechnischen Aspekten aber auch am reaktionstechnischen Potential und an wirtschaftlichen Faktoren.

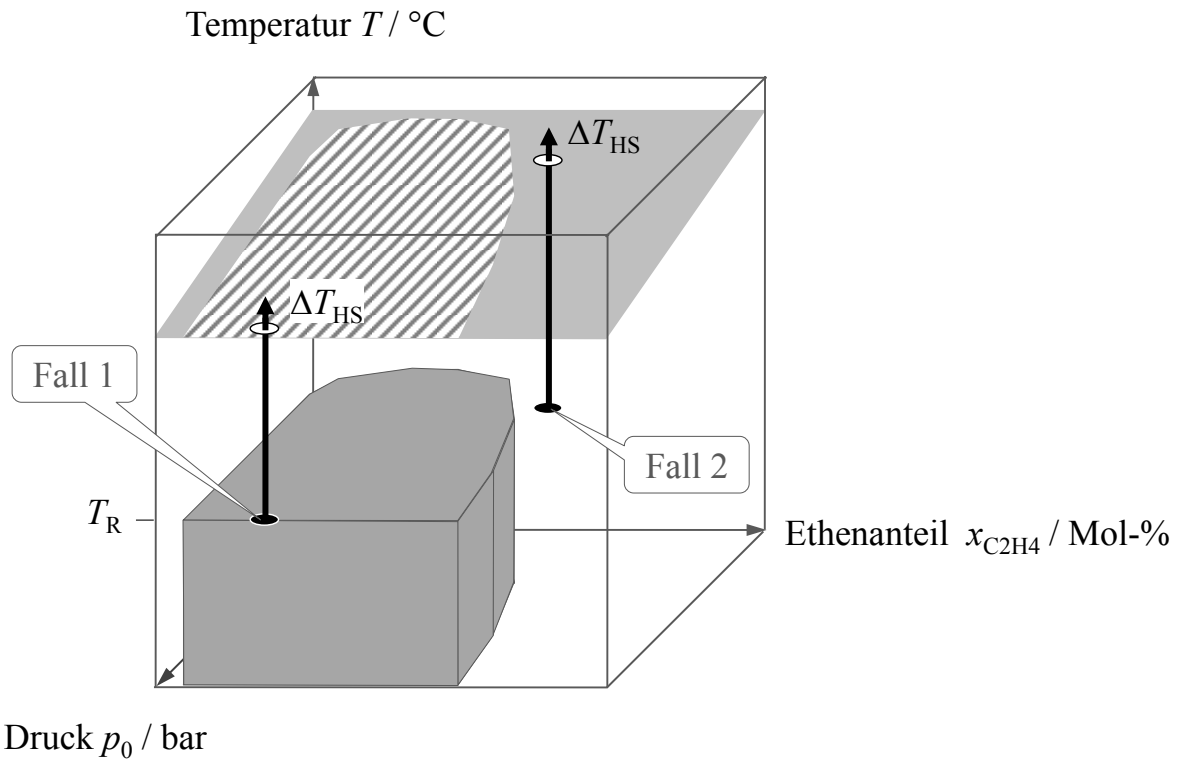


Abb. 1: Veranschaulichung zu den sicheren und unsicheren Betriebsbedingungen im Mikroreaktor. Grauer Körper: Explosionsbereich des Mikroreaktors; T_R : Reaktortemperatur; schraffierte Fläche: Zündtemperaturen des Mikroreaktors; schwarze Pfeile: Hotspot-Temperaturen; Fall 1: Hotspot initiiert Explosion in der Gasphase; Fall 2: Hotspot führt nicht zu einer Zündung in der Gasphase, da die Gasmischung im Mikroreaktor nicht explosionsfähig ist. Die Abhängigkeit der Explosionsgrenzen von der Temperatur ist hier nicht berücksichtigt. Als Explosionsgrenzen müssen Detonations- und Deflagrationsgrenzen berücksichtigt werden. Die mit steigendem Druck abfallende Ebene der Zündtemperaturen berücksichtigt die Abhängigkeit der Zündtemperatur vom Anfangsdruck. Die Abhängigkeit der Zündtemperatur vom Ethenanteil ist hier nicht berücksichtigt.

Abstract

This thesis deals with safety studies on the feasibility of heterogeneously catalysed gas-phase oxidation reactions within the conventional explosive range using microstructured reactors. The motivation of this research consists in a possible process intensification by safely using stoichiometric feed mixtures with air or even pure oxygen. Whereas the investigation methods and the corresponding safety characteristics for macroscopic reactors are well known, a safe design of technical microreactors was not previously possible. Therefore, the appropriate basic knowledge and standard test methods were still missing.

Within the present work, investigations were carried out with regard to two issues. The first question is about the explosive limits in a microreactor and the development of an appropriate standard test method. This question is related to the primary explosion protection, which means the avoidance of explosive mixtures. The second question is related to the secondary explosion protection and deals with investigations on the effectiveness of ignition sources within the microreactor. This question is important if mixtures are used, which are explosive in the microreactor. In the following, the obtained results for the two questions are summarized separately. From this, conclusions with regard to the key issue of the safe operation of heterogeneously catalysed oxidation reactions are drawn, and need for further research is discussed.

Regarding the first question, the explosive limits of a binary ethylene/oxygen mixture at initial pressures of $p_0 \leq 1$ bar were experimentally determined. The lower explosive limit (LEL) was determined to $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 6$ mol-% and the upper explosive limit (UEL) to $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 46$ mol-% at a channel height of $d_\mu = 0.25$ mm, an initial pressure of $p_0 = 1$ bar and a temperature of $T_0 = 20^\circ\text{C}$. In contrast, the LEL for a macroscopic reactor amounts to $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2.7$ mol-% and the UEL to $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 81.6$ mol-% at the same pressure and temperature conditions. These results show, up to which amounts of ethylene the process window can be extended into the conventional explosive range by using this microstructured reactor. With respect to the ethylene oxide process, it can be concluded, that this process can be operated safely at the stoichiometric mixture composition with regard to the partial oxidation reaction at the given conditions using

the microreactor. This is not possible in macroscopic reactors since this mixture composition there is within the explosive limits. On the other hand these results also show that an inherent safety at all operation conditions will not be achieved since the explosive range does not completely disappear in the microreactor.

The experimental determination of the explosive limits was done with ethylene as the representative of the explosion group II B. Consequently, the determined limits are applicable for all gases within this explosion group. For conditions which differ from the ones presented here, like other geometries, pressures, temperatures or gases, the explosive limits must be re-determined. For this purpose, the specification DIN SPEC 12981 was elaborated in collaboration with the “Federal Institute for Materials Research and Testing”. This specification describes a standard test method for microstructured components for the use within the conventional explosive limits. The experimental investigations presented in this work provided basic knowledge for the elaboration of this specification. Thereby, the determination of the explosive limits of microstructured components is possible by means of a standard test method.

Only detonative explosion propagation was observed for the experimentally investigated initial pressures of $p_0 \leq 1.3$ bar. Deflagrative explosion propagation was observed at elevated initial pressures and temperatures and is discussed within the scope of the second issue. Regarding the propagation of detonations, it was considered which safety models are applicable for rectangular micro channels in order to estimate and extrapolate the detonability limits. Accordingly, values of safe channel heights $d_{\mu,S}$ can be estimated using the detonation cell size λ and the equation $d_{\mu,S} < \lambda / 6$.

However, if mixtures are used which are explosive in the microreactor, then ignition sources must be avoided. In case of heterogeneously catalysed reactions, the catalyst is such an ignition source due to hot spots or thermal explosions. The potential of a hot spot at the catalyst surface acting as ignition source of a chain explosion inside the gas phase is contradictorily discussed within the scientific publications. Some authors deny the possibility of ignition due to uncontrolled chemical reactions for a certain range of reaction conditions. But from the perspective of the principles of chemical safety engineering, the limits of safe operation conditions must be determined without any exceptions. This is the subject matter of the second question. For this, parameters like the reactor temperature, pressure, mixture composition, flow rate and thickness of the catalyst layer were experimentally varied. As a result, hot spots were observed up to $\Delta T_{HS} = 400^\circ\text{C}$, which acted as ignition source of a chain explosion in the gas phase depending on the initial parameters. This initiation and propagation of a chain ex-

plosion in the gas phase, caused by a hot spot in the microreactor, has not been observed or at least reported before.

The influence of the flow rate on hot spot temperatures was observed to be the opposite one compared with macroscopic reactors. In the microreactor, the hot spot temperature increases with increasing flow rate and the axial position of the hot spot nearly remains the same with increasing flow rate. In contrast, the hot spot temperature decreases with increasing flow rate in macroscopic reactors and the position of the hot spot is shifted towards the reactor outlet. This means, a safety concept for microreactors shall not include attempts to drive a hot spot out of the reactor by increasing the flow rate since this kind of reactor safety management could be hazardous.

Concerning the ignition temperatures, it was found that the ignition temperatures inside the microreactor are much higher than in macroscopic reactors. Higher ignition temperatures inside the microreactor are a gain in the field of secondary explosion protection. The determination of the exact values of the micro-ignition temperatures is a subject of current investigations at the Federal Institute for Materials Research and Testing.

Regarding the initiation of the gas phase explosion, further information have been obtained. At elevated pressures and temperatures stable deflagrations were observed in the microreactor for the first time. Depending on the experimental conditions, the deflagrations also ignited the mixture inside the adjacent macroscopic chambers. This is important in so far as for safety considerations this propagation form must be taken into account in addition to the detonative one. Taking into account the deflagrative explosive limits at higher initial pressures and temperatures, the overall micro-explosive range is enlarged compared to the detonative explosive range. A subject for future work therefore is to calculate the quenching distances and deflagrative limits in microreactors as a function of the process parameters. Thus, the incidence of chain explosions (detonations and deflagrations) in the gas phase could be predicted for the relevant process conditions.

The above presented results concerning the two issues of primary and secondary explosion protection can be summarized as shown in Fig. 1. For this purpose, the explosive range of the microreactor is given as a function of the initial pressure, the temperature and the mole fraction. When working within this micro-explosive range, explosion of the gas phase can occur if the micro-ignition temperature is reached by means of a hot spot or a thermal explosion (case 1 in Fig. 1). To prevent an explosion in the gas phase, on the one hand the micro-ignition temperatures and on the other hand the maximum hot spot temperatures must be known in this case. If the sum of reactor temperature and maximum hot spot temperature does not ex-

ceed the value of the micro-ignition temperature, taking a certain safety margin into consideration, then the catalyst cannot act as ignition source. If using a mixture composition outside the micro-explosive range, then the hot spot might be an issue in terms of reaction engineering but it is no safety problem so far. An ignition is not possible in this case since the mixture is not explosive inside the microreactor (case 2 in Fig. 1).

The results obtained in this work contribute to the field of safety considerations of microreactors operated within the conventional explosive limits. However, apart from the safety aspects the overall potential of microstructured reactors for carrying out heterogeneously catalysed partial oxidations depends also on the reaction engineering potential and on economic factors.

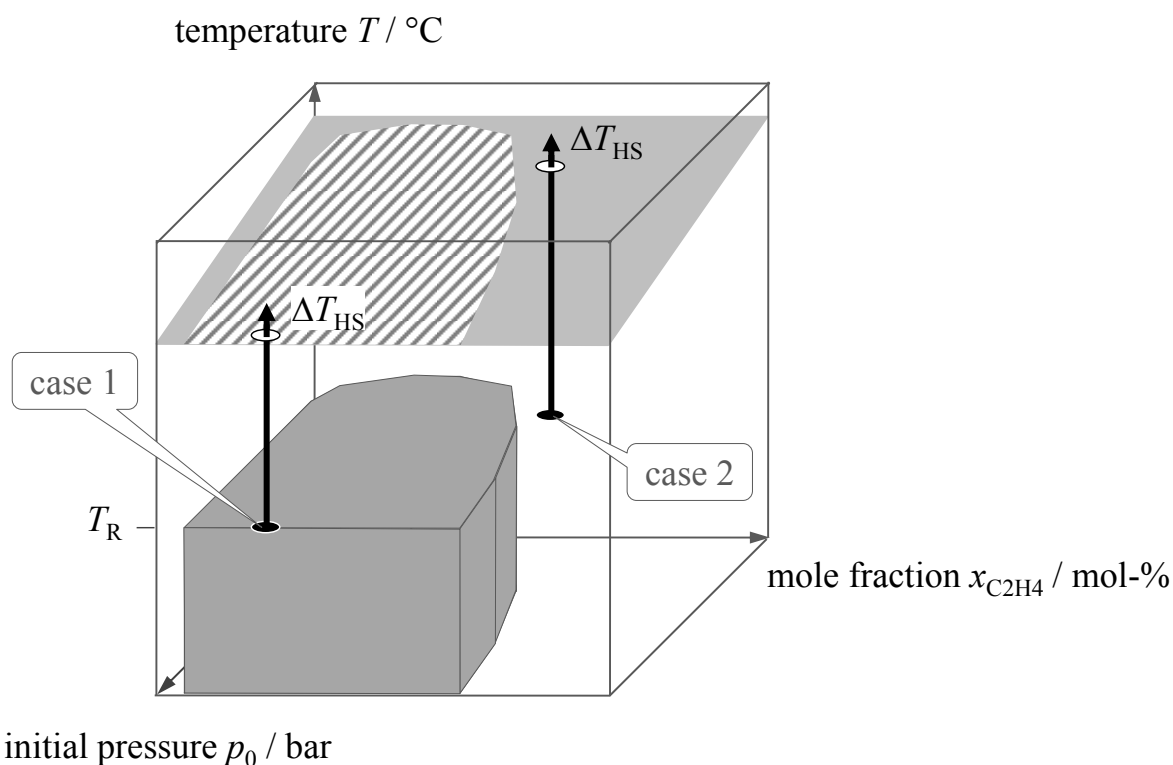


Fig. 1: Illustration of safe and unsafe operation conditions inside the microreactor. Grey field: explosive range of the microreactor; T_{R} : reactor temperature; hatched area: micro-ignition temperatures; black arrows: hot spot temperatures; case 1: hot spot initiates an explosion in the gas phase; case 2: hot spot does not initiate an explosion in the gas phase since the mixture is not explosive inside the microreactor. The dependency of the explosive limits on the temperature is not taken into consideration here. Both, detonative and deflagrative explosive limits have to be taken into account as explosive limits. The decreasing plane of the ignition temperatures illustrates the dependency on the pressure. The dependency of the ignition temperatures on the mole fraction of ethylene is not taken into account here.

1 Einleitung

Heterogen katalysierte Partialoxidationen in der Gasphase sind eine wichtige Klasse von Reaktionen, die üblicherweise durch eine große Wärmeproduktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet sind. Hinzu kommt, dass bedingt durch das Reaktionssystem, bestehend aus brennbarem Edukt und Oxidationsmittel, innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen explosionsfähige Stoffgemische auftreten können. Daher werden heterogen katalysierte Partialoxidationen in konventionellen Labor- und Produktionsreaktoren üblicherweise außerhalb des Explosionsbereichs durchgeführt. Als sichere technische Reaktionsführungen hinsichtlich der Gefahr von Kettenexplosionen sind in konventionellen Rohrbündelreaktoren die folgenden drei Betriebsweisen üblich:

1. Magere Betriebsweise
2. Fette Betriebsweise
3. Inertisierung

Im ersten Fall wird mit sehr kleinen Kohlenwasserstoff-Konzentrationen in der Nähe der unteren Explosionsgrenze (UEG) des Kohlenwasserstoffs gearbeitet. Ein Beispiel hierfür ist die Partialoxidation von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, die mit einem *o*-Xylol-Anteil von $x_{\text{o-Xylol}} \leq 2$ Mol-% bei einer Reaktortemperatur von $T_R = 350^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 1\text{--}2$ bar durchgeführt wird. Die UEG von *o*-Xylol in Luft beträgt 1 Mol-% bei $T = 20^\circ\text{C}$ und $p = 1$ bar. Ein Nachteil dieser Betriebsweise sind die geringeren Raum-Zeit-Ausbeuten, die mit der sehr niedrigen Kohlenwasserstoff-Konzentration einhergehen.

Im zweiten Fall wird mit so großen Kohlenwasserstoff-Konzentrationen gearbeitet, dass die obere Explosionsgrenze überschritten wird. Ein Beispiel hierfür ist die Partialoxidation von Ethen zu Ethylenoxid, die mit einem Ethen-Anteil von $x_{\text{Ethen}} \approx 30$ Mol-% bei einer Reaktortemperatur von $T_R = 250^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 20$ bar durchgeführt wird. Nachteile dieser Betriebsweise sind die geringen Umsatzgrade und die Abtrennung und Rückführung des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs.

Im Fall der Inertisierung wird das Reaktionsgemisch so stark verdünnt, dass die sogenannte Sauerstoff-Grenzkonzentration unterschritten wird und eine Explosion nicht mehr möglich ist. Ein Nachteil dieser Betriebsweise ist die notwendige Abtrennung des Inertgases.

Einen grundlegend anderen Ansatz zur sicheren technischen Reaktionsführung stellt die Verwendung von Mikrostrukturreaktoren dar. Mikrostrukturierte Bauteile unterscheiden sich von makroskopischen Bauteilen durch einen stark beschleunigten Wärme- und Stofftransport in Richtung kleinster Abmessungen (Submillimeterbereich). Hinzu kommen die großen spezifischen Oberflächen, die oberflächenabhängige thermische und chemische Phänomene intensivieren. Obwohl eine inhärente Sicherheit durch Unterdrückung von Explosionen jeder Art auch bei Mikroreaktoren nicht gegeben ist, vergrößert sich doch das sichere Betriebsfenster im Vergleich zu konventionellen Reaktoren. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass Betriebsweisen im konventionellen Explosions- oder Runaway-Bereich zu den neuen Prozessfenstern gehören, innerhalb derer eine Prozessintensivierung mit Mitteln der Mikroverfahrenstechnik möglich ist [44]. Die Prozessintensivierung ergibt sich daraus, dass sowohl die Vorteile der mageren als auch die der fetten Betriebsweise gleichzeitig nutzbar sind (großer Oxidationsmittelanteil bei gleichzeitig großem Kohlenwasserstoffanteil), ohne die jeweiligen Nachteile (geringe Raum-Zeit-Ausbeute und Eduktrückführung infolge geringen Umsatzes) in Kauf nehmen zu müssen.

Dass mikrostrukturierte Bauteile sowohl Wärme- als auch Kettenexplosionen (Deflagrationen und Detonationen) in gewissen Bereichen unterdrücken können, ist bekannt [79], [111]. Hinsichtlich des sicherheitstechnisch unbedenklichen Einsatzes von mikrostrukturierten Reaktoren für heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen müssen jedoch zuvor noch offene Fragen beantwortet werden.

Ein mögliches Szenario ist eine von außen in den Mikroreaktor einlaufende Explosion, die durch den Reaktor hindurchschlagen und sich in angrenzende makroskopische Gefäße ausbreiten kann. Somit stellt sich die Frage nach den Explosionsgrenzen im Mikroreaktor bzw. einem geeigneten Bestimmungsverfahren, da sich die Norm DIN EN 1839 auf makroskopische Apparaturen bezieht. Deren Anwendung würde einerseits zu einer unverhältnismäßig starken Beschränkung der mikrostrukturierten Komponenten führen, andererseits kann die Annahme einer bedingungslosen, inhärenten Sicherheit dagegen zu gefährlichen Betriebszuständen führen. Diese Fragestellung ist an den primären Explosionsschutz angelehnt, dem die Vermeidung explosionsfähiger Stoffgemische zugrunde liegt.

Lässt sich die Entstehung explosionsfähiger Mischungen nicht gänzlich vermeiden, müssen Zündquellen vermieden werden. Diese Fragestellung ist an den sekundären Explosionsschutz

angelehnt. Im Fall von heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen stellen Hotspots auf der Katalysatoroberfläche eine solche mögliche Zündquelle dar. Mikrostrukturierte Bauteile sind verglichen mit makroskopischen Komponenten durch deutlich größere spezifische Wärmeabfuhrleistung gekennzeichnet, sodass bei vielen reaktionstechnischen Untersuchungen von Oxidationsreaktionen in Mikroreaktoren keine Hotspots beobachtet werden. Dass Hotspots in Mikroreaktoren prinzipiell möglich sind, zeigen aber beispielsweise Untersuchungen von VESER [111]. Belastbare experimentelle Ergebnisse, ob ein Hotspot im Mikroreaktor zu einer Flammenablösung in die Gasphase, also zur Zündung, führen kann, fehlten jedoch bisher. Bisher ist man in der wissenschaftlichen Literatur davon ausgegangen, dass ein Hotspot im Mikroreaktor nicht zu einer Zündung der Gasphase führen kann. Für einen gewissen Bereich reaktionstechnisch interessanter Betriebsbedingungen mag dies auch zutreffen, aus sicherheitstechnischer Sicht muss jedoch uneingeschränkt nach allen Betriebszuständen gefragt werden. Daraus ergibt sich auch die Forderung einiger Autoren, die fast ausschließlich theoretischen Betrachtungen dazu experimentell zu überprüfen [65].

Diese beiden Fragestellungen, nämlich die Bestimmung der Explosionsgrenzen im Mikroreaktor einerseits und die Beurteilung der Wirksamkeit eines Hotspots als Zündquelle für eine Kettenexplosion in der Gasphase andererseits, werden im Rahmen dieser Arbeit behandelt.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Im ersten Unterkapitel werden sicherheitstechnische Kenngrößen, Begriffsdefinitionen sowie Verlaufsformen von Explosionen allgemeingültig beschrieben, d. h. unabhängig von der Mikroverfahrenstechnik. Nach einer Einführung in die Mikroverfahrenstechnik im zweiten Unterkapitel werden an dieser Stelle sicherheitstechnische Fragestellungen diskutiert, die für den sicheren Betrieb von Mikroreaktoren für heterogen katalysierte Gasphasenoxidationen relevant sind. Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Reaktionssystem wird im dritten Unterkapitel behandelt.

2.1 Sicherheitstechnische Grundlagen

Der Begriff Explosion kann als Oberbegriff für verschiedene, stark exotherm ablaufende chemische Reaktionen angesehen werden. Nach der DIN EN 13237 [18] ist eine *Explosion* eine plötzliche Oxidations- oder Zerfallsreaktion mit Anstieg der Temperatur, des Druckes oder beider gleichzeitig. Hierbei unterscheidet man hinsichtlich des Verlaufes der Explosion nach deflagrativ und detonativ verlaufenden Explosionen. *Deflagrationen* sind definiert als Explosionen, die sich mit Unterschallgeschwindigkeit ausbreiten. *Detonationen* sind definiert als Explosionen, die sich mit Überschallgeschwindigkeit ausbreiten und durch eine Stoßwelle gekennzeichnet sind. Die Wirkung dieser beiden Verlaufsformen ist sehr unterschiedlich. Die während der Explosion auftretenden Spitzendrücke und Druckanstiegsgeschwindigkeiten sind bei detonativen Ausbreitungsmodi deutlich größer als bei deflagrativen Ausbreitungsformen. Die Druck-Zeit-Verläufe für eine Detonation sowie eine Deflagration sind in Abb. 2 gegenübergestellt. Modelle zur Beschreibung von Detonationen sowie sicherheitstechnische Kenngrößen zu detonativen und deflagrativen Verlaufsformen werden in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 behandelt.

Aus mechanistischer Sicht gehören Deflagrationen und Detonationen zu den Kettenexplosionen. Eine *Kettenexplosion* ist dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmefreisetzung nach der Zündung beispielsweise von Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen erst ver-

zögert einsetzt (Zeitpunkt $t_0 + \tau$). Innerhalb dieser Induktions- oder Zündverzugszeit τ baut sich nach einem Kettenreaktionsmechanismus (Radikalbildung, Kettenverzweigung und Kettenabbruch) eine entsprechende Radikalkonzentration ohne nennenswerte Energiefreisetzung auf. Erst danach ist die Explosion anhand von Temperatur- und Druckanstieg beobachtbar. Zur Auslösung einer Kettenexplosion bedarf es einer Zündung. Neben dem Mechanismus der Kettenexplosion existiert der Mechanismus der Wärmeexplosion. Eine *Wärmeexplosion* kann als Zündquelle für eine Kettenexplosion dienen. Der Mechanismus beim Ablauf einer Wärmeexplosion sowie Modelle zur Beschreibung werden in Abschnitt 2.1.3 behandelt.

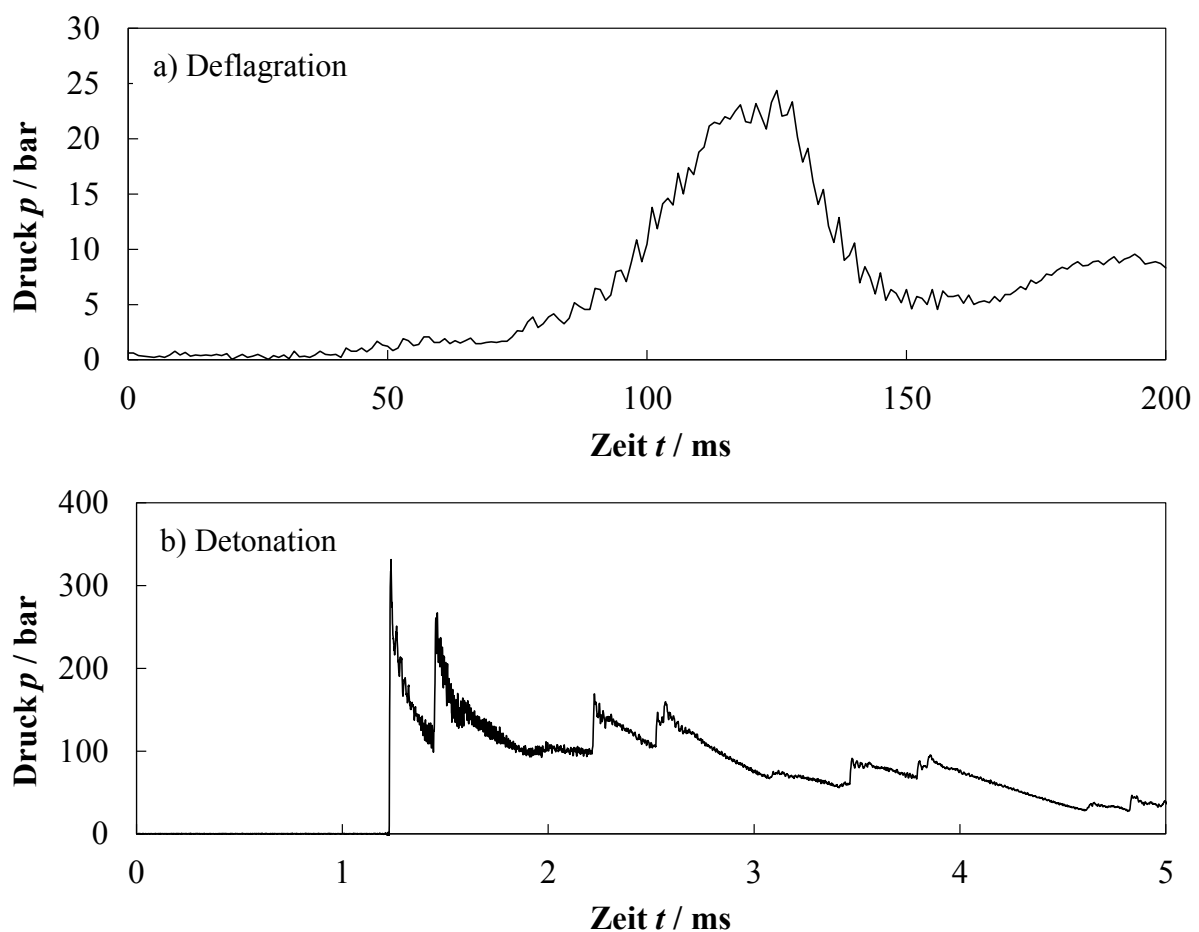


Abb. 2a) Gemessener Druck-Zeit-Verlauf einer Deflagration. $x_{\text{Ethen}} = 65 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 35 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$. b) Gemessener Druck-Zeit-Verlauf einer Detonation. $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$. Die sich wiederholenden Druckanstiege resultieren aus der Reflexion der Druckwelle an den Rohrenden. Die Grundlinie der Druckkurven entspricht p_0 .

Gegenüber den oben erwähnten unterschiedlichen Verlaufsformen von Explosionen beschreiben *sicherheitstechnische Kenngrößen* (STK) die Rahmenbedingungen, unter denen eine Ex-

plosionsausbreitung möglich ist. Sie sind keine reinen Stoffgrößen sondern vom angewandten Bestimmungsverfahren abhängig. Sie dienen vielfach der Erstellung einer Rangabfolge nach Gefährlichkeit und liefern nicht absolute Werte. Die für die vorliegende Arbeit relevanten STK sind der *Explosionsbereich* und die *Zündtemperatur* sowie der *Löschabstand*, die *Grenz- und Normspaltweite*. Die beiden erstgenannten STK beziehen sich auf Kettenexplosionen im Allgemeinen und werden nachfolgend erklärt. Die drei letztgenannten STK gelten für die deflagrative Explosionsausbreitung und werden im Abschnitt 2.1.2 behandelt.

Als *Explosionsbereich* wird nach der DIN EN 1839 [20] der Konzentrationsbereich eines brennbaren Stoffes in Luft bzw. einem Luft/Inertgasgemisch bezeichnet, in dem eine Explosion auftreten kann. Hierbei werden zwei Bestimmungsverfahren unterschieden. Bei der Rohr- methode (Methode T) ist das Entscheidungskriterium für eine Explosion die optische Flammenablösung. Bei der Bombenmethode (Methode B) ist es eine 5%-ige Druckerhöhung über dem Anfangsdruck. Als obere (OEG) und untere Explosionsgrenze (UEG) wird der Anteil an Brennstoff im Gasgemisch bezeichnet, bei dem das oben genannte Kriterium nach Einwirken einer Zündquelle gerade noch nicht erfüllt ist. Neben dem in der DIN EN 1839 beschriebenen Bestimmungsverfahren existieren noch weitere Verfahren, z. B. das nach der internationalen Norm ASTM E681–09 [6]. Die ermittelten Explosionsgrenzen können sich je nach angewandtem Verfahren leicht voneinander unterscheiden.

Der Explosionsbereich eines brennbaren Stoffes kann im sogenannten Explosionsdreiecksdiagramm dargestellt werden. Das Explosionsdreiecksdiagramm eines Ethen/Stickstoff/Sauerstoff-Gemisches ist in Abb. 3 gezeigt. Die dazugehörigen Werte der OEG und UEG des Ethen-Luft- bzw. Ethen-Sauerstoff-Gemisches sind in Tab. 1 angegeben. Neben den Eigenschaften des brennbaren Stoffes hängen die gemessenen Explosionsgrenzen u. a. von folgenden Parametern ab:

- Druck und Temperatur

Mit steigendem Druck und steigender Temperatur vergrößert sich der Explosionsbereich, wobei der Einfluss auf die OEG stärker ausgeprägt ist als auf die UEG [13]. Die Explosionsgrenzen einer Ethen/Luft-Mischung bei erhöhten Drücken und Temperaturen sind in Tab. 2 angegeben.

- Größe und Form des Explosionsgefäßes

In der oben genannten DIN EN 1839 werden die Gefäßabmessungen vorgegeben. Nach der T-Methode muss ein Rohr mit einem Innendurchmesser von $d = 80$ mm und

einer Mindestlänge von $l = 300$ mm verwendet werden. Daraus ergibt sich ein Oberflächen/Volumen-Verhältnis von $A/V = 57 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Der Wert des A/V -Verhältnisses für das Gefäß nach der B-Methode ist in der gleichen Größenordnung. Bei Verwendung eines Prüfgefäßes mit einem deutlich kleineren Innendurchmesser vergrößert sich das A/V -Verhältnis stark. Eine Verkleinerung von $d = 80$ mm auf $d = 1$ mm führt beispielsweise zu einem Wert von $A/V \approx 4000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Somit vergrößert sich der Wandanteil relativ mit der Abnahme des Volumens. Durch den größeren Wandanteil wird der Explosion einerseits mehr Wärme entzogen, andererseits werden verstärkt Radikale durch Wandstöße entzogen. In Reaktionsgefäßen mit gegenüber der Norm stark verkleinerten inneren Abmessungen, wie beispielsweise in Mikrostrukturreaktoren, ist demnach mit einer Verkleinerung des Konzentrationsbereichs, in dem Explosionen auftreten können, zu rechnen. Man kann daher einen kleineren Explosionsbereich im Mikroreaktor erwarten.

- Zündquelle (Art und Energie)

In der oben genannten Norm werden Induktionsfunken und Schmelzdraht als Zündquellen angegeben. Darüber hinaus gibt es weitere, unterschiedlich starke Zündquellen, die zu abweichenden Explosionsgrenzen führen können. Beispielsweise ist eine in das Prüfgasgemisch einlaufende Detonation eine sehr starke Zündquelle, die zu einer Vergrößerung der STK Explosionsbereich führen kann. Eine heiße Oberfläche ist demgegenüber eine etwas schwächere Zündquelle.

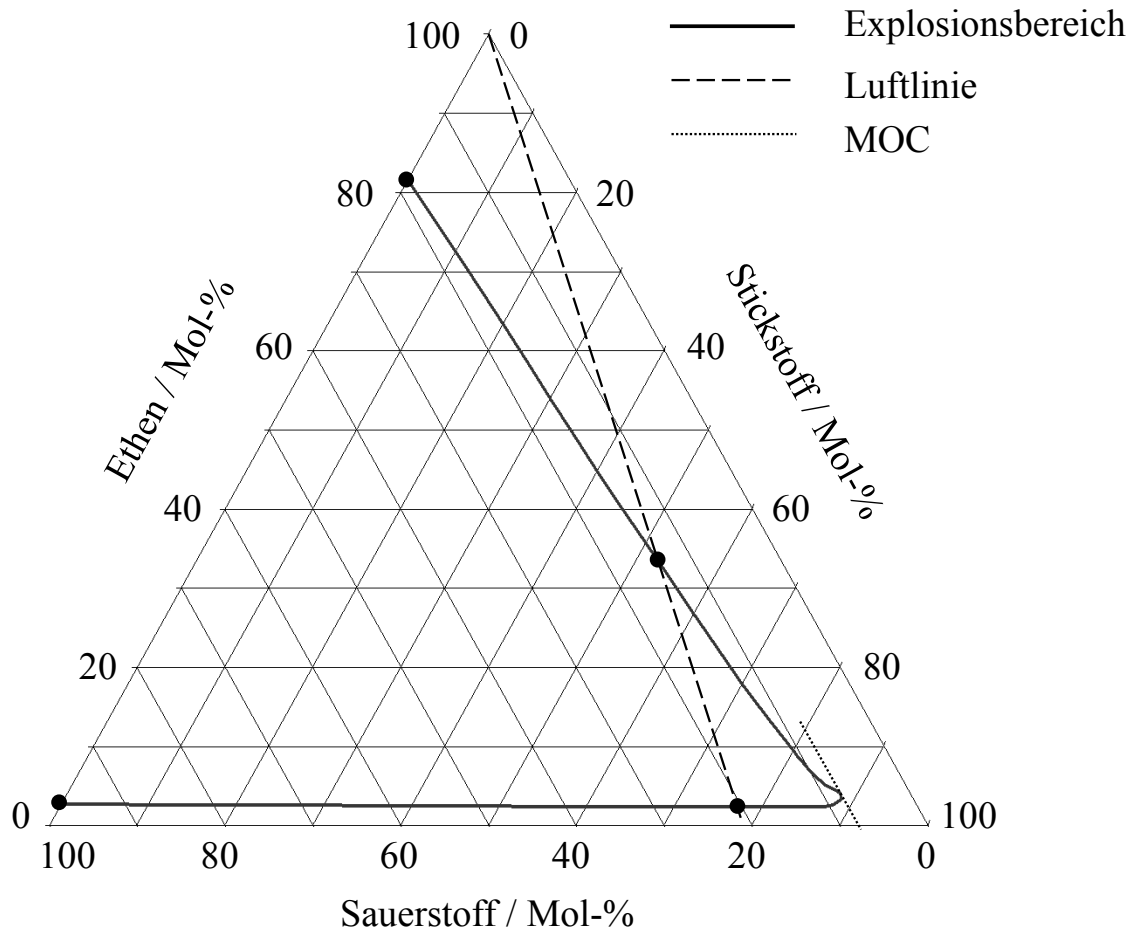


Abb. 3: Explosionsdreiecksdiagramm für Ethen bei $p = 1$ bar und $T = 20^\circ\text{C}$ nach DIN EN 1839 (Quelle: Chemsafe [8]). Schwarze Punkte auf der Ethen-Achse: untere und obere Explosionsgrenze von Ethen in Sauerstoff, schwarze Punkte auf der Luftlinie: untere und obere Explosionsgrenze von Ethen in Luft, MOC: Sauerstoffgrenzkonzentration.

Tab. 1: Explosionsgrenzen von Ethen in Luft und Sauerstoff bei $p = 1$ bar und $T = 20^\circ\text{C}$ nach DIN EN 1839 (Quelle: Chemsafe [8]).

Oxidator	UEG / Mol-%	OEG / Mol-%
Sauerstoff	2,7	81,6
Luft	2,6	33,4

Tab. 2: Explosionsgrenzen von Ethen in Luft bei erhöhten Drücken und Temperaturen nach DIN EN 1839 (Quelle: Chemsafe [8]).

p / bar	T / °C	UEG / Mol-%	OEG / Mol-%
1	20	2,6	33,4
10	20	2,2	53,2
100	20	2,4	80,8
1	100	2,3	33,2
100	100	2,2	87,4

Eine heiße Oberfläche kann als Zündquelle für eine Explosion dienen. In diesem Zusammenhang ist die Zündtemperatur eine wichtige STK. Als *Zündtemperatur* wird nach der DIN EN 14522 [19] die niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche bezeichnet, bei der unter festgelegten Prüfbedingungen die Entzündung eines brennbaren Gases oder Dampfes in einem inhomogenen Gemisch mit Luft oder Luft/Inertgas auftritt. Als Prüfbedingungen werden u. a. ein offenes Glasgefäß (sofern bei Atmosphärendruck gemessen wird), eine Wartezeit von fünf Minuten und ein optisches Kriterium (sichtbare Flamme) angegeben. Die Zündtemperatur erlaubt lediglich eine Abstufung der Zündfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten und Gase an heißen Oberflächen. Es handelt sich hierbei nicht um die Temperatur, unterhalb derer keine Selbstentzündung mehr möglich ist. Unter industriell relevanten Bedingungen (Oberflächen/Volumen-Verhältnis, längere Verweilzeiten in einem Vorratsbehälter) kann es auch unterhalb der tabellierten Zündtemperatur zu einer Zündung kommen. Daher ist diese STK mit einem gewissen Sicherheitsabstand anzuwenden.

Aus mechanistischer Sicht beruht die Wirkung einer heißen Oberfläche als Zündquelle darauf, dass an dieser heißen Oberfläche innerhalb einer Zündverzugszeit eine entsprechende Menge an Radikalen gebildet wird, die zu einer Kettenexplosion führt. Nach HEIN [40] und STEEN [103] sind Druck, Oxidator, Gemischzusammensetzung, Strömungsverhältnisse, Wandeffekte und Zündverzugszeit wichtige Einflussgrößen auf die Zündtemperatur. Im Rahmen des SAFEKINEX-Projekts¹ wurden u. a. systematische Untersuchungen zur Zündtemperatur verschiedener homogenisierter Gasgemische bei erhöhten Drücken durchgeführt. Bei einer Druckerhöhung steigt einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit im Gasgemisch, andererseits sinkt der Rekombinationsanteil der Radikale an der Wand relativ zur Vergrößerung der Teilchendichte im Inneren des Gefäßes. Dadurch können bei größeren Drücken schneller ausrei-

¹ SAFEKINEX: SAFE and Efficient hydrocarbon oxidation processes by KINetics and Explosion eXpertise. EU 5th Framework Programme on Energy, Environment and Sustainable Development [73]

chend Radikale gebildet werden, die zur Initiation einer Kettenexplosion führen können. Die Verringerung der Zündtemperatur mit steigendem Druck wird in Tab. 3 für ein stöchiometrisches Ethen/Luft-Gemisch hinsichtlich der Totaloxidation gezeigt.

Tab. 3: Zündtemperaturen einer stöchiometrischen Ethen/Luft-Mischung in Abhängigkeit vom Anfangsdruck [73].

Druck / bar	Zündtemperatur / °C
5	430
10	385
30	315

Neben den verschiedenen Verlaufsformen von Explosionen und den STK werden unter dem Begriff des *Explosionsschutzes* Maßnahmen zusammengefasst, die Explosionen entweder vollständig verhindern oder zumindest so begrenzen sollen, dass keine Personenschäden auftreten. Nach einem methodischen Ansatz werden die Maßnahmen wie folgt kategorisiert: Im primären Explosionsschutz sollen gefährliche Mengen oder Konzentrationen von Gefahrstoffen vermieden werden, die zu Brand- oder Explosionsgefahren führen können. Ist dies nicht (vollständig) möglich, sollen im Bereich des sekundären Explosionsschutzes Maßnahmen zur Vermeidung von Zündquellen getroffen werden. Im Bereich des tertiären Explosionsschutzes sollen schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten verhindert werden. In einigen Bereichen der chemischen Industrie werden darüber hinausgehende Maßnahmen umgesetzt, die in der Vorhaltung von Werksfeuerwehren, Rettungs- und Krankenhauskapazitäten bestehen.

2.1.1 Detonative Explosionsausbreitung

CHAPMAN-JOUGUET-Modell Grundlegende Überlegungen zu stationären Detonationsfronten gehen auf D. L. CHAPMAN sowie E. JOUGUET und L. CRUSSARD zurück [9]. Danach besteht eine Detonation ganz allgemein aus einer Stoßwelle, an die sich eine Reaktionszone anschließt. Stoßwelle und Reaktionszone werden als unendlich dünn angenommen. Bei einer stationären Detonation muss die durch die chemische Reaktion freigesetzte Energie ausreichen, um die Stoßwelle aufrecht zu erhalten. Abb. 4 veranschaulicht diese Modellvorstellung, indem ein Koordinatensystem angenommen wird, das sich mit der Stoßwelle bewegt.

Das unverbrannte Gas (Index 1) strömt mit der Geschwindigkeit v_1 in die Stoßwelle hinein. Durch den Verdichtungsstoß steigen Temperatur und Druck lokal stark an. In der sich direkt an die Stoßwelle anschließenden, unendlich dünnen Reaktionszone (Q_R) erfolgt die Energiefreisetzung. Die Verbrennungsprodukte strömen aus der Reaktionszone hinaus (Index 2). Der Zustand hinter der Reaktionszone lässt sich über die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie thermodynamisch berechnen (Gl. 1 bis Gl. 3).

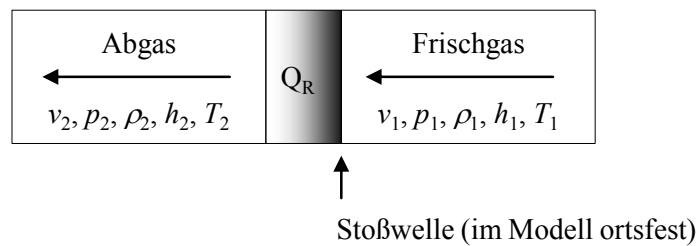


Abb. 4: Veranschaulichung zur Detonationsausbreitung nach CHAPMAN und JOUGUET.

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 = \dot{m}_{FE} \quad \text{Gl. 1}$$

$$p_1 + \rho_1 v_1^2 = p_2 + \rho_2 v_2^2 \quad \text{Gl. 2}$$

$$h_1 + \frac{v_1^2}{2} = h_2 + \frac{v_2^2}{2} \quad \text{Gl. 3}$$

Diese Berechnungen lassen sich durch Darstellung der RAYLEIGH-Geraden und HUGONIOT-Kurven im p - V -Diagramm veranschaulichen (Abb. 5). Beide Kurven ergeben sich aus den drei Erhaltungsgleichungen². Durch die Stoßwelle ändern sich die Zustandsgrößen im unverbrannten Gas von p_1 , ρ_1 und T_1 nach p_1^* , ρ_1^* und T_1^* , woraufhin die chemische Reaktion eingeleitet wird ($q = q_R$). In der einzig möglichen stationären Lösung ist die RAYLEIGH-Gerade Tangente an die HUGONIOT-Kurve (CHAPMAN-JOUGUET-Bedingung). In diesem CJ-Punkt ist die Geschwindigkeit hinter der Detonationsfront gleich der örtlichen Schallgeschwindigkeit. Ein Modellfehler des CJ-Modells ist die angenommene Eindimensionalität. Experimentell beobachtbare Detonationsfronten besitzen dagegen eine dreidimensionale Struktur, die das CJ-Modell nicht zu erklären vermag. Weiterhin werden ausschließlich thermodynamische

² zur Herleitung siehe [9], [71], [85], [103]

Berechnungen an einem idealen Gas durchgeführt. Eine Kinetik der chemischen Reaktion wird nicht berücksichtigt (Annahme einer unendlich dünnen Reaktionszone). Trotz aller Modellfehler stimmen die nach dem CJ-Modell berechneten Detonationsgeschwindigkeiten und Detonationsdrücke in vielen Fällen sehr gut mit den experimentell gemessenen Werten überein. In Tab. 4 wurden Detonationsgeschwindigkeiten und -drücke für verschiedene Brenngas/Luft- und Brenngas/Sauerstoff-Gemische mittels des frei erhältlichen Softwareprogrammes GasEQ [84] nach dem CJ-Modell berechnet.

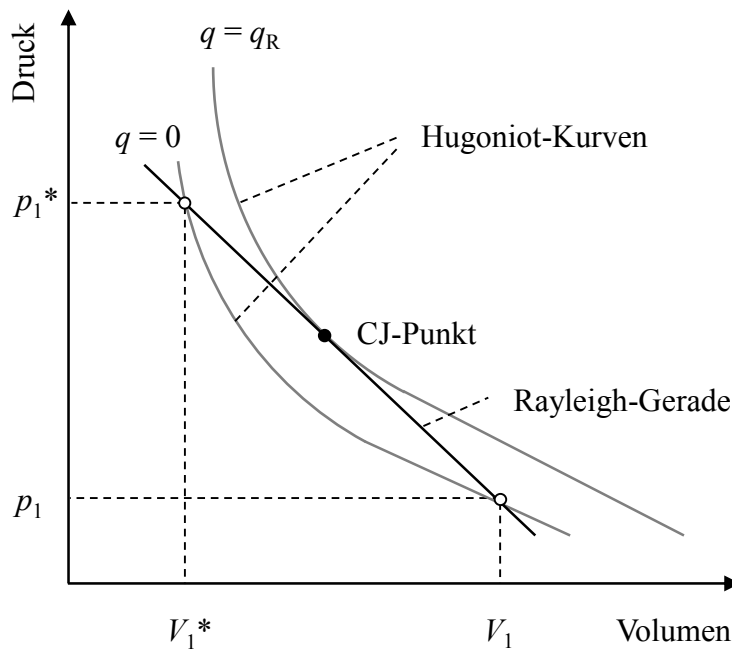


Abb. 5: HUGONIOT-Kurven und RAYLEIGH-Gerade im p - V -Diagramm.

Tab. 4: Berechnete Detonationsgeschwindigkeiten und -drücke ausgewählter stöchiometrischer Brenngas/Oxidator-Gemische hinsichtlich der Totaloxidation bei $T_0 = 25^\circ\text{C}$ und $p_0 = 1 \text{ bar}$ (Quelle: GasEQ [84]).

Gas	Sauerstoff		Luft	
	$v_{\text{CJ}} / \text{m/s}$	$p_{\text{Ex}} / \text{bar}$	$v_{\text{CJ}} / \text{m/s}$	$p_{\text{Ex}} / \text{bar}$
Wasserstoff	2843	18,1	1979	15,2
Ethen	2378	32,1	1826	17,9
Propan	2362	34,9	1802	17,6
Methan	2395	28,3	1805	16,6

ZND-Modell Das ZND-Modell (nach ZEL'DOVICH, VON NEUMANN und DÖRING) stellt eine Weiterentwicklung zum CJ-Modell dar, indem es nicht mehr von einer unendlich dünnen Reaktionszone ausgeht. Die Reaktionszone (Q_R) besitzt eine endliche Dicke, sodass Transportvorgänge sowie eine Reaktionskinetik berücksichtigt werden können [9], [85]. Nach der Stoßwelle folgt ein Bereich, in dem sich innerhalb einer Induktionszeit τ Radikale ohne nennenswerte Energiefreisetzung bilden. Daran schließt sich die chemische Reaktion mit der entsprechenden Energiefreisetzung an (Abb. 6). Der Zustand hinter der Reaktionszone entspricht dem der CJ-Theorie.

Durch diese im Vergleich zum CJ-Modell abgewandelten Annahmen beschreibt das ZND-Modell die im Experiment beobachtbare Druckspitze besser („VON NEUMANN-Spike“). Die dreidimensionale Struktur einer experimentell beobachtbaren Detonation kann aber auch mit dem ZND-Modell nicht beschrieben werden. In aktuellen Arbeiten werden dreidimensionale Berechnungen der Detonationsstrukturen vorgestellt [33], [109], [110], [112]. Verglichen mit den eindimensionalen Modellen sind diese Modelle deutlich aufwendiger. Demgegenüber vermögen auch die aktuellsten Modelle nicht die im Experiment beobachtbaren Detonationszellbreitenverteilungen³ zu erklären. Die eindimensionalen CJ- und ZND-Modelle liefern trotz ihrer Einfachheit in vielen Fällen brauchbare Mittelwerte und werden daher in der hier vorliegenden Arbeit eingesetzt.

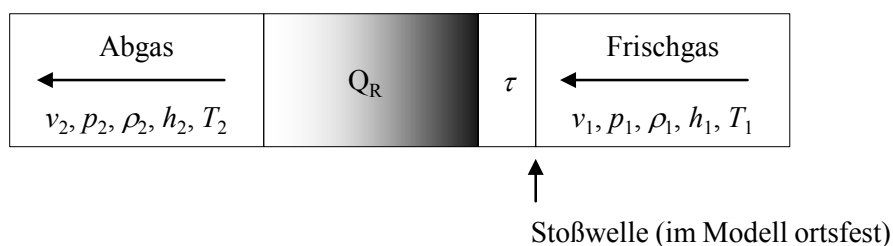


Abb. 6: Veranschaulichung zur Detonationsausbreitung nach ZEL'DOVICH, VON NEUMANN und DÖRING.

Dreidimensionale Betrachtung Experimentell beobachtbare Detonationsfronten besitzen eine dreidimensionale Struktur, die sich aus halbkugelförmigen „Einzeldetonationen“ innerhalb der einhüllenden Stoßwellenfront bildet. Abb. 7 veranschaulicht dies, indem die Ausbreitung einer Detonationsfront zu drei Zeitpunkten dargestellt ist. Die im ZND-Modell beschriebene Induktionszone ist in Abb. 7 durch den Abstand zwischen Stoßwelle und Flammenfront

³ Beschreibung der Detonationszellbreite unter „Dreidimensionale Betrachtung“

angedeutet. Die Punkte, an denen sich die halbkugelförmigen Einzeldetonationen überlagern, werden als Tripelpunkte bezeichnet und weisen durch die Überlagerung besonders hohe lokale Drücke auf. Durch die räumliche Ausbreitung der Mikrodetonationen bewegen sich die Tripelpunkte periodisch voneinander weg und wieder aufeinander zu. Die Ausbreitung dieser Einzeldetonationen lässt sich beispielsweise visualisieren, indem man sich die Eigenschaft der hohen Drücke an den Tripelpunkten zunutze macht. Dazu wird die Gefäßwand mit einer Schicht eines weicheren Materials versehen (Bleifolie oder berußtes Blech), in die sich die Tripelpunkte tiefer eindrücken als die restliche Detonationsfront. Abb. 8 zeigt ein berußtes Blech, das einer Detonation ausgesetzt wurde. Die dabei entstandenen, sich regelmäßig wiederholenden Strukturen werden als Detonationszellen bezeichnet; die Breite dieser Zellen wird als Detonationszellbreite λ bezeichnet.

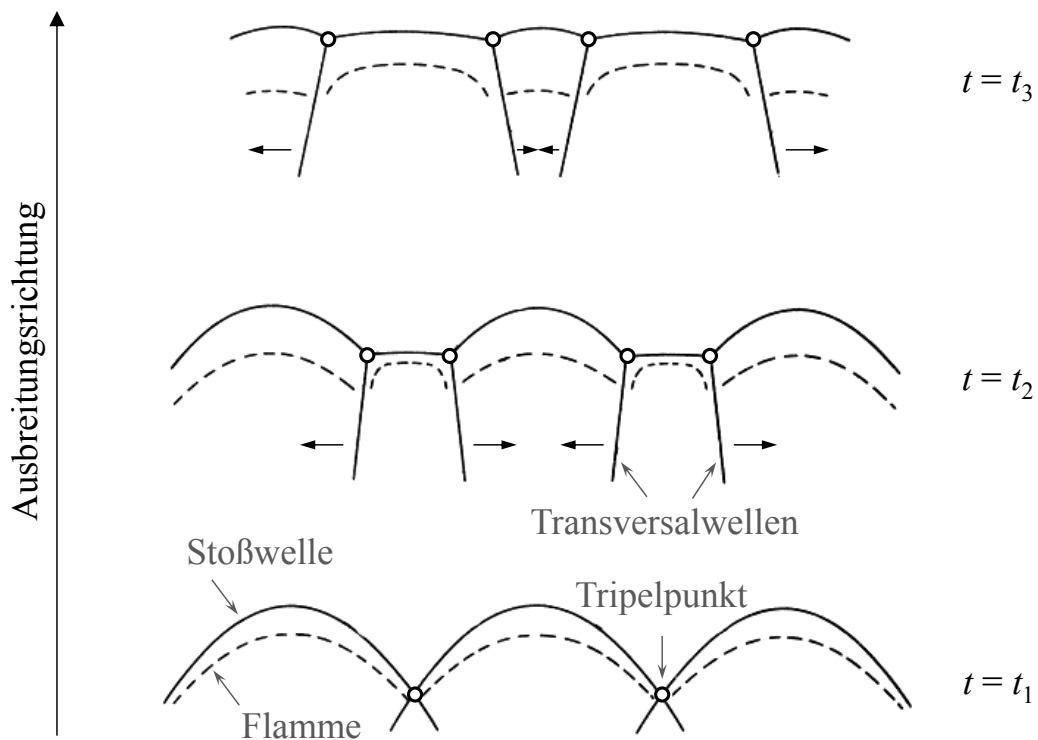


Abb. 7: Ausbreitung einer Detonationsfront (nach [29]).

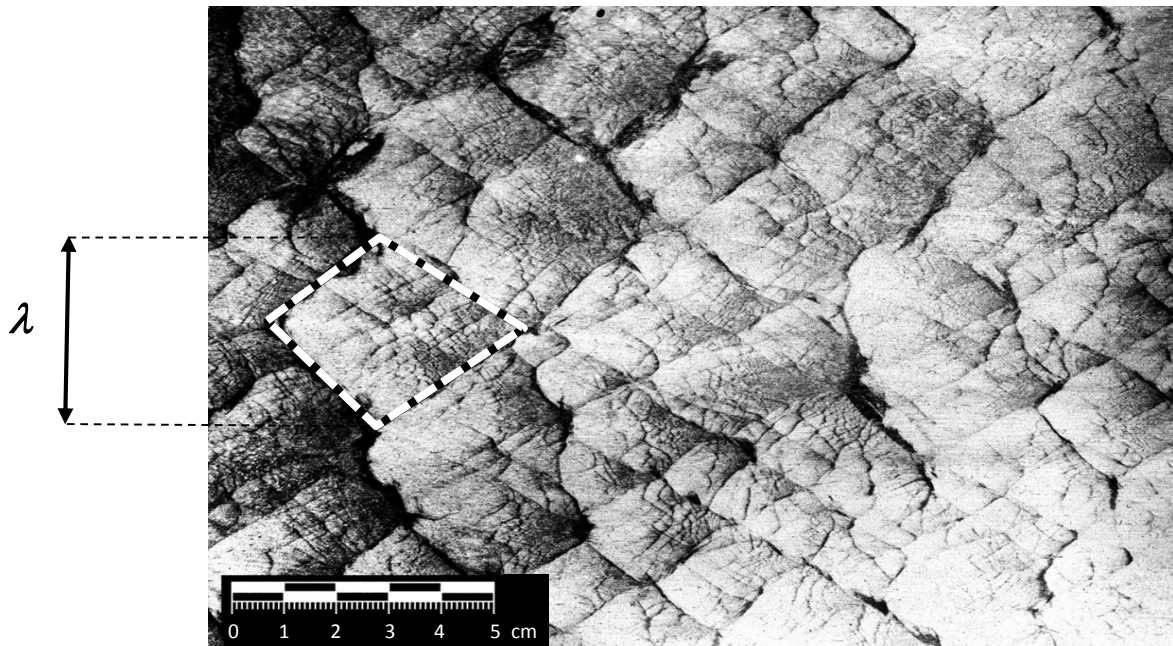


Abb. 8: Detonationszellen auf einem beruhten Blech. Der markierte Bereich kennzeichnet eine Detonationszelle.

Detonationszellbreite Die Detonationszellbreite λ ist eine wichtige Größe für die Charakterisierung sowohl von gewollten (Auslegung von Triebwerken) als auch von ungewollten Detonationen (chemische Produktionsanlagen) [109]. Dabei gilt: Je kleiner die Zellbreite einer detonationsfähigen Mischung ist, desto brisanter ist die Mischung. In Tab. 5 sind Werte der Zellbreiten für ausgewählte Gasmischungen aufgelistet. Die Zellbreite hängt vom Brennstoff, dem Oxidator, der Gemischzusammensetzung, dem Druck, der Temperatur und dem Ausbreitungsmodus der Detonation ab⁴. Es gelten die folgenden Abhängigkeiten:

- Druck

Die Zellbreite verhält sich gemäß Gl. 4 umgekehrt proportional zum Anfangsdruck [36]. Abb. 9 zeigt die Druckabhängigkeit der Zellbreite am Beispiel einer Ethen/Sauerstoff-Mischung.

$$\lambda \sim p_0^n; \quad n \approx -1 \qquad \text{Gl. 4}$$

⁴ Weiterführende Betrachtungen zur Zellbreite und zu den Ausbreitungsmodi einer Detonation können beispielsweise [115] und den darin zitierten Quellen entnommen werden.

- Gemischzusammensetzung
Die Zellbreite besitzt ein Minimum in der Nähe der ideal stöchiometrischen Mischung mit einem Oxidator wie Luft oder Sauerstoff und steigt zur brennstoffärmeren Seite stärker an als zur brennstoffreicheren Seite [15], [64], [70].
- Temperatur
Der Einfluss der Temperatur auf die Zellbreite ist uneinheitlich, da mit steigender Temperatur zwar die Energie der Teilchen zunimmt, bei konstantem Druck aber gleichzeitig die Dichte abnimmt. Für Ethen/Sauerstoff-Gemische wird eine Zunahme der Detonationszellbreite mit steigender Temperatur beobachtet (300 K – 600 K). Für Wasserstoff wird dagegen eine Abnahme mit steigender Temperatur beobachtet [36].

Mit der Zellbreite und unter Zuhilfenahme des in Gl. 5 angegebenen Zusammenhangs („Lambda-Drittel-Regel“) lässt sich derjenige Rohrdurchmesser bestimmen, unterhalb dessen keine Detonationsausbreitung mehr möglich ist [35], [85], [109]. Die $\lambda/3$ -Regel gilt für den Ausbreitungsmodus der sogenannten Spindetonation (engl.: „spinning detonation“). Da dieser Ausbreitungsmodus für Detonationen vor allem bei Gemischen auftritt, die sich an den Detonationsgrenzen befinden, ist die $\lambda/3$ -Regel zur Abschätzung der Grenzbedingungen anwendbar [9]. Die $\lambda/3$ -Regel wird in der Praxis nicht als exaktes Auslegungskriterium herangezogen, sondern als erste, oftmals gute Näherung.

Für rechteckige Kanäle finden sich in der Literatur zwei verschiedene Formen der Lambda-Regel. Abschätzungsmodell A (Gl. 6) berücksichtigt die Höhe und Breite des Kanals und geht im Falle einer quadratischen Kanalform in die allgemeine Form der $\lambda/3$ -Regel (Gl. 5) über [109]. Ist die Höhe des Kanals dagegen deutlich kleiner als die Breite, geht Gl. 6 in Gl. 7 über. Für die in dieser Arbeit untersuchten Mikrokanäle ist dies der Fall, sodass die Berechnungen im Unterkapitel 4.1 nach Gl. 7 erfolgen. Abschätzungsmodell B (Gl. 8) berücksichtigt die Höhe und die Breite des Kanals nicht und liefert bei gleicher Zellbreite λ größere sichere Kanalhöhen als das Modell A [11].

$$d_{S,Rohr} < \lambda / \pi \approx \lambda / 3 \quad \text{Gl. 5}$$

$$h_{S,Kanal} < (h / b + 1) \cdot \lambda / (2 \pi) \quad \text{Gl. 6}$$

$$h_{S,Kanal} < \lambda / (2 \pi) \approx \lambda / 6 \quad \text{Gl. 7}$$

$$h_{S,Kanal} < \lambda \quad \text{Gl. 8}$$

Tab. 5: Zellbreiten λ und $\lambda/3$ -Werte ausgewählter stöchiometrischer Gasgemische hinsichtlich der Totaloxidation bei $T_0 = 25^\circ\text{C}$ und $p_0 = 1 \text{ bar}$ [12], [36], [70], [110].

Gas	Zellbreite in Luft		Zellbreite in Sauerstoff	
	λ / mm	$\lambda/3 / \text{mm}$	λ / mm	$\lambda/3 / \text{mm}$
Wasserstoff	10 – 15	3 – 5	1,5	0,5
Ethen	25 – 29	8 – 10	1 – 0,45	0,3 – 0,15
Propan	69	23	0,62	0,21
Methan	300	100	2,8	0,93

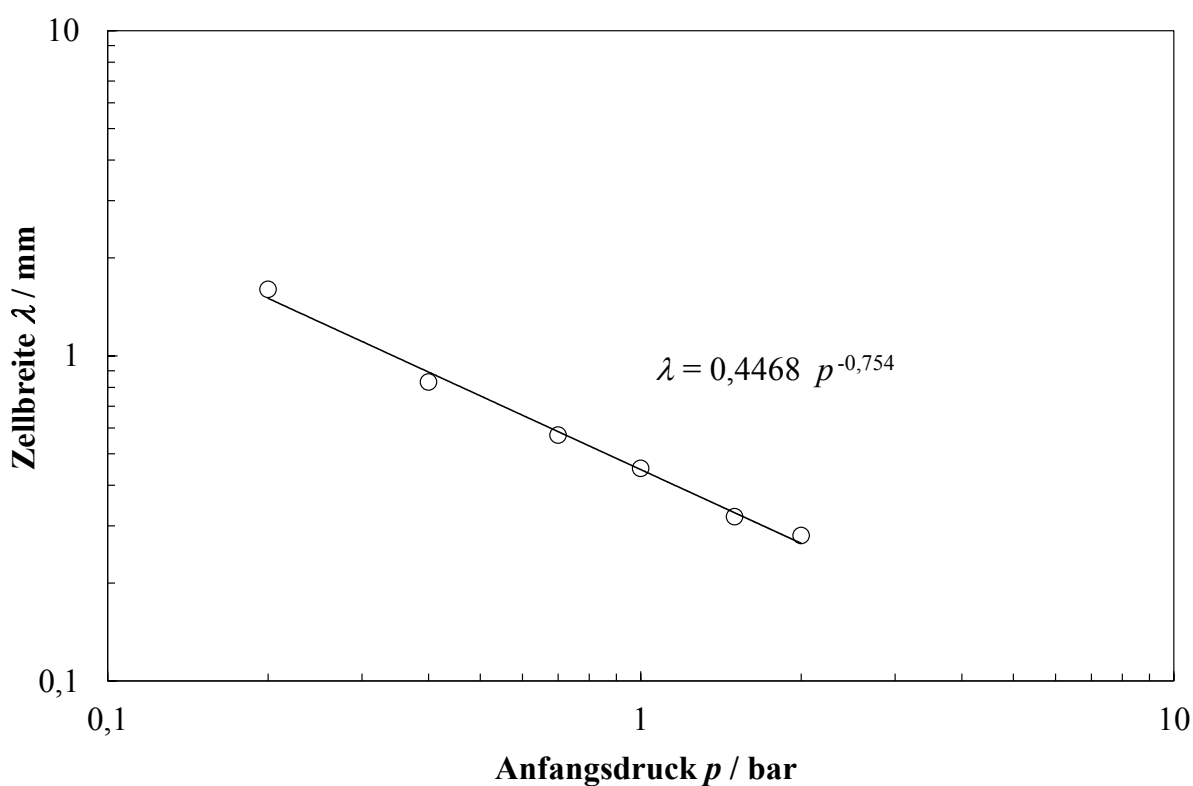


Abb. 9: Zellbreite λ einer stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Totaloxidation bei Raumtemperatur [12].

Berechnung von Detonationszellbreiten mittels des ZND-Modells Die Berechnung von Detonationszellbreiten mittels des ZND-Modells entspricht dem Versuch, die komplexe dreidimensionale Struktur der Detonationsfront mit berechneten Werten eines eindimensionalen Modells zu verknüpfen. Dazu wird in zwei Schritten vorgegangen. Im ersten Schritt wird die Induktionszonenlänge L_i aus der mess- oder berechenbaren CJ-Detonationsgeschwindigkeit v_{CJ} und der messbaren Induktionszeit τ berechnet (Gl. 9). HIDAOKA et al. [46] führten Messun-

gen zur Induktionszeit einer Ethen/Sauerstoff-Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration durch. Im Ergebnis dieser Untersuchungen ergab sich ein analytischer Ausdruck für die Induktionszeit τ . Dieser Ausdruck wurde für die Berechnung der Induktionszonenlängen L_i in Abschnitt 4.1.3 der vorliegenden verwendet (Gl. 9) [85]. Werte für die Konstante a aus dem ARRHENIUS-Gesetz und für die Aktivierungsenergie E_A wurden aus der Veröffentlichung von HIDAHA et al. übernommen. Die Sauerstoffkonzentration c_{O_2} einer gegebenen Ethen/Sauerstoff-Mischung kann nach dem idealen Gasgesetz berechnet werden. Die Werte der CJ-Detonationsgeschwindigkeit v_{CJ} , der Anfangsdichte ρ_0 , der Dichte nach der Stoßwelle ρ und der Temperatur T nach der Stoßwelle können mit dem Programm GasEQ [84] berechnet werden. Im zweiten Schritt wird aus der berechneten Induktionszonenlänge die Zellbreite berechnet. SHCHELKIN et al. [101] verknüpften die Werte von L_i und λ über einen konstanten Faktor g (Gl. 10). Diese Berechnungsmethode wird wegen ihrer Einfachheit oft angewandt, trotz des aus physikalischer Sicht nicht ganz eindeutigen Zusammenhangs zwischen der experimentell beobachtbaren Zellbreite λ und der Induktionszonenlänge L_i aus dem ZND-Modell [109]. In Veröffentlichungen von GAVRIKOV [33], MEVEL [82] und NG [86] werden Ansätze diskutiert, welche die Abhängigkeit des Faktors g beispielsweise von der Konzentration des brennbaren Gases berücksichtigen. Berechnet man den Wert für g aus experimentell gemessenen Werten der Zellbreite λ und aus dem ZND-Modell berechneten Werten der Induktionszonenlänge L_i , erhält man für viele brennbare Gase näherungsweise einen konstanten Wert [109] oder, wie von NETTLETON [85] angegeben, einen Bereich zwischen $g = 50 - 100$. Für die Berechnungen in Abschnitt 4.1.3 wird, wie auch in einer Arbeit von FISCHER et al. [30], vereinfachend ein konstanter Wert von $g = 80$ eingesetzt.

$$L_i = v_{CJ} \cdot \tau \cong v_{CJ} \cdot a \cdot \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \frac{1}{c_{O_2}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Gl. 9}$$

$$\lambda = g \cdot L_i \quad \text{Gl. 10}$$

2.1.2 Deflagrative Explosionsausbreitung

Im Gegensatz zur Detonation, bei der die chemische Reaktion durch eine Stoßwelle ausgelöst wird, erfolgt die Flammenausbreitung bei einer Deflagration nur durch die ablaufende chemische Reaktion, sodass Transportprozesse wie Diffusion und Wärmeleitung eine größere Rolle

spielen. In diesem Abschnitt werden STK erläutert, die sich auf die Grenzen der selbsterhaltenden Flammenausbreitung beziehen. Allgemeine Modelle zur deflagrativen Flammenausbreitung finden sich zum Beispiel in BARTLMÄ [9] und WARNATZ et al. [113].

Löschabstand Als Löschabstand d_q wird derjenige Rohrdurchmesser bezeichnet, bei dessen Unterschreitung keine Flammenausbreitung in einem ruhenden explosionsfähigen Gemisch mehr möglich ist. Der Löschabstand kann nach der Norm ASTM E 582:2007 bestimmt werden [5]. Für planparallele Platten beträgt der Löschabstand das 0,65fache des Löschabstands eines Rohres [10]. Neben der Geometrieabhängigkeit wird der Löschabstand eines Gasgemisches auch vom Druck, der Temperatur, der Gemischzusammensetzung und dem Oxidator beeinflusst. Der Löschabstand verhält sich umgekehrt proportional zum Druck und zur Temperatur [103]. Dies ist insofern von Bedeutung, als dass die für atmosphärische Bedingungen angegebenen Werte für d_q unter Prozessbedingungen (oftmals höhere Drücke und Temperaturen) nicht direkt angewendet werden können. Hinsichtlich der Abhängigkeit des Löschabstandes vom Brennstoffanteil ist bekannt, dass dieser in der Nähe der ideal stöchiometrischen Gemischzusammensetzung ein Minimum besitzt und mit kleiner sowie größer werdenden Brennstoffkonzentrationen stark ansteigt [103]. Möglichkeiten zur analytischen Beschreibungen der Konzentrationsabhängigkeit von d_q existieren nur in kleinen Bereichen in der Nähe der ideal stöchiometrischen Gemischzusammensetzung. Löschabstände für ausgewählte Gasgemische sind in Tab. 6 aufgelistet.

Das Erlöschen einer Flamme beim Unterschreiten einer bestimmten Abmessung lässt sich wie folgt erklären: Bei einem Verbrennungsvorgang ist die Wärmeerzeugungsgeschwindigkeit proportional zum Volumen; die Wärmeabfuhr proportional zur Oberfläche. Bei der stabilen, d. h. selbsterhaltenden Flammenausbreitung wird durch die ablaufende chemische Reaktion mehr Wärme erzeugt als bei der Ausgangstemperatur T_0 über die Wand abgeführt wird. Eine Verkleinerung des Rohrdurchmessers führt zu einer starken Vergrößerung des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses und damit verbunden zu einer Vergrößerung des relativen Wärmeverlusts. Die Wärmeabfuhr ist dabei linear von der Temperatur abhängig, die Wärmeerzeugung hingegen exponentiell (ARRHENIUS-Ansatz). Durch diese exponentielle Abhängigkeit reagiert die Wärmeerzeugung empfindlicher auf die, relativ betrachtet, größer werdenden Wärmeverluste infolge kleiner werdender Rohrdurchmesser, bis hin zum vollständigen Erlöschen der Flamme beim Unterschreiten des Löschabstandes [103]. Das Erlöschen der Flamme an einer kalten Wand lässt sich also vor allem auf die erhöhte Wärmeabfuhr an die Wand zu-

rückführen. Die Radikalrekombination an der Wand ist erst bei höheren Wandtemperaturen von Bedeutung [87].

Erste Untersuchungen zur Flammenausbreitung wurden bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts von H. DAVY durchgeführt. Seine Erkenntnis, dass unterhalb bestimmter Abmessungen keine Flammenausbreitung mehr möglich ist, führte 1815 zur Konstruktion der Gruben-Sicherheitslampe.

Eine quantitative Beschreibung dieser Effekte ist mittels numerischer Simulation möglich [1], [17], [81], [87]. ALY et al. [1] berechnen den Löschabstand eines Propan/Luft-Gemisches und veranschaulichen die sinkenden Werte der Flammentemperatur in Abhängigkeit vom Abstand zur Plattenwand. Berechnungen von DAOU et al. [17] zeigen, dass in einem Bereich zwischen der Wand und dem fünf- bis sechsfachen des Wertes der laminaren Flammendicke⁵ eine Flammenausbreitung infolge zu großer Wärmeverluste nicht möglich ist. Dieser empirische Zusammenhang zwischen Löschabstand d_q und laminarer Flammendicke l_f wird in Gl. 11 wiedergegeben [17], [90].

Tab. 6: Löschabstände ausgewählter ideal stöchiometrischer Gasgemische bei $T_0 = 25^\circ\text{C}$ und $p_0 = 1 \text{ bar}$ [3], [36], [53].

Gas	Löschabstand in Luft / mm	Löschabstand in Sauerstoff / mm
Wasserstoff	0,59	0,05
Ethen	1,22	0,19
Propan	1,80	0,25
Methan	2,03	0,30

$$d_q = c \cdot l_f; \quad c = 5 - 6 \quad \text{Gl. 11}$$

Grenzspaltweite Als Grenzspaltweite wird nach der internationalen Norm DIN EN 60079-20-1 [21] diejenige Spaltweite bezeichnet, bei der bei gegebener Gemischzusammensetzung ein Flammendurchschlag durch diesen Spalt gerade nicht mehr erfolgt. Dazu wird der Abstand zweier kugelförmigen Halbschalen mittels einer Stellschraube solange verringert, bis

⁵ Detailliertere Betrachtungen zur laminaren Flammendicke finden sich zum Beispiel in [43] und den darin zitierten Quellen.

die in der inneren Explosionskammer gezündete Explosion nicht mehr in die äußere Kammer austritt (Abb. 10). Das Messverfahren ist geeignet für Gemische mit einem Sauerstoffvolumenanteil bis maximal 25% und wird üblicherweise unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Bei stark davon abweichenden Bedingungen (deutlich größere Sauerstoffanteile und größere Anfangsdrücke) kann noch innerhalb der inneren Explosionskammer ein Übergang von einer Deflagration zu einer Detonation stattfinden. Die Grenzspaltweite ist nur für deflagrative Explosionsverläufe definiert.

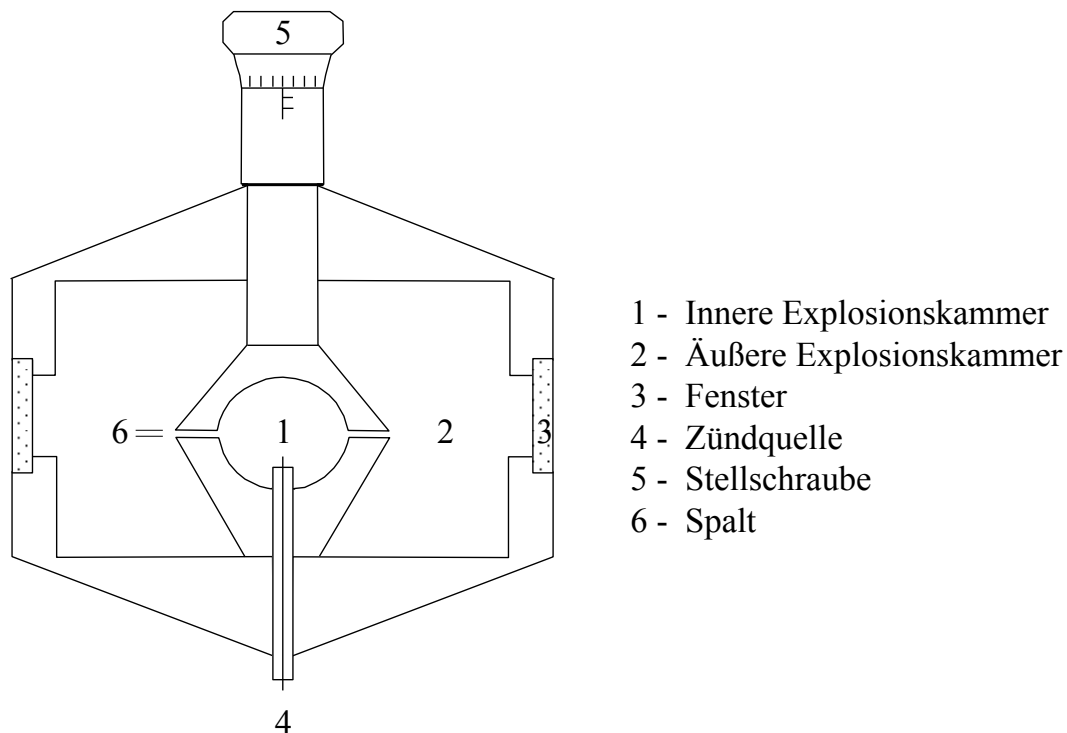


Abb. 10: Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung der Grenzspaltweite.

Normspaltweite Als Normspaltweite eines brennbaren Gases oder Dampfes wird der niedrigste Wert der vorangegangenen erwähnten Grenzspaltweite bezeichnet, der unter Variation der Gemischzusammensetzung gemessen wird. Die Normspaltweite darf nicht mit einer zünddurchschlagssicheren Spaltweite verwechselt werden. Eine zünddurchschlagssichere Spaltweite hängt stark von Form und Abmessungen des im konkreten Fall zu bewertenden Spaltes ab und kann kleiner sein als die mit einer Spaltlänge von 25 mm ermittelte Normspaltweite. Der Hintergrund zur Bestimmung der STK Normspaltweite ist, dass eine Rangabfolge verschiedener brennbarer Gase und Dämpfe nach ihrem Flammendurchschlagvermögen erstellt

wird. Diese Rangabfolge bleibt auch bei Veränderung einer Einflussgröße (z. B. Spaltlänge $l < 25$ mm) erhalten. Im konkreten Fall muss die Apparatur mit dem entsprechenden Gasgemisch getestet werden. Kommt es dabei nicht zum Zünddurchschlag, kann die Apparatur wegen der Allgemeingültigkeit der Rangabfolge mit allen Gasen mit größeren Normspaltweiten betrieben werden. Die Normspaltweite wird u. a. zur Auslegung von Flammendurchschlagssicherungen nach der DIN EN ISO 16852 [22] verwendet. Normspaltweiten und Löschabstände verschiedener Gase sind in Tab. 7 gegenübergestellt. Anhand der Normspaltweite werden Gase zu Explosionsgruppen zusammengefasst (Tab. 8).

Tab. 7: Gegenüberstellung von Normspaltweiten und Löschabständen verschiedener stöchiometrischer Brenngas/Luft-Mischungen hinsichtlich der Totaloxidation [3].

Gas	Normspaltweite / mm	Löschabstand d_q / mm	$0,65 d_q$ / mm
Wasserstoff	0,28	0,59	0,38
Methan	1,14	2,03	1,32
Ethan	0,91	1,50	0,98
Ethin	0,37	0,64	0,42
Ethen	0,65	1,22	0,79
Butadien	0,84	1,22	0,79
Benzol	0,99	1,90	1,24
Methanol	0,92	1,50	0,98
Ethylenoxid	0,66	1,17	0,76
Diethylether	0,84	1,83	1,19

Tab. 8: Einteilung der Explosionsgruppen anhand der Normspaltweite [22].

Explosionsgruppe	Normspaltweite / mm	Vertreter der Gruppe
II A1	$\geq 1,14$	Methan
II A	$> 0,90$	Propan
II B1	$\geq 0,85$	Ethen
II B2	$\geq 0,75$	Ethen
II B3	$\geq 0,65$	Ethen
II B	$\geq 0,50$	Wasserstoff
II C	$< 0,50$	Wasserstoff

2.1.3 Wärmeexplosion

Mechanistische Betrachtung Die beiden Mechanismen Kettenexplosion und Wärmeexplosion unterscheiden sich dahingehend, dass die Kettenexplosion durch einen starken Anstieg der Anzahl reaktiver Teilchen (Radikale), die Wärmeexplosion hingegen durch einen starken Temperaturanstieg gekennzeichnet ist. Zu einer Wärmeexplosion kann es kommen, wenn an einer Stelle im Reaktor die lokale Wärmeproduktionsgeschwindigkeit durch die chemische Reaktion die Wärmeabfuhrleistung des Reaktors dauerhaft übersteigt. Der Ablauf lässt sich allgemein wie folgt beschreiben: Wird die bei einer exothermen chemischen Reaktion (Starttemperatur T_0) produzierte Wärme nicht ausreichend abgeführt, kommt es gemäß der Wärmekapazität des Systems zu einer Temperaturerhöhung ΔT_1 . Die Reaktionsgeschwindigkeit r_v hängt exponentiell von der Temperatur ab (Gl. 12), die Wärmeabfuhr dagegen linear (Gl. 13). Aus der erhöhten Systemtemperatur ($T_0 + \Delta T_1$) ergibt sich bei ausreichender Reaktandenmenge eine exponentiell größere Reaktionsgeschwindigkeit und damit verbunden ein noch größerer Wärmestrom, der zu einer weiteren Temperaturerhöhung ΔT_2 führt. Der exponentielle Temperaturanstieg wird als Wärmeexplosion bezeichnet. Im Falle homogener Gas- oder Flüssigphasenreaktionen in abgeschlossenen Behältern ist ein starker Druckanstieg möglich, der zur teilweisen oder vollständigen Zerstörung des Reaktionsgefäßes führen kann.

Das Verhalten von Wärmeproduktion \dot{Q}_R und Wärmeabfuhr \dot{Q}_K lässt sich im sogenannten SEMENOV-Diagramm veranschaulichen, indem \dot{Q}_R und \dot{Q}_K als Funktion der Temperatur aufgetragen werden (Abb. 11). Die beiden Schnittpunkte der Funktionen stellen mögliche Betriebszustände des Systems dar. Bei dem Punkt 1 handelt es sich um einen stabilen Betriebspunkt, weil die Steigung der Geraden der Wärmeabfuhrleistung größer als die der Wärmeproduktionskurve ist (Gl. 14). Das heißt, im Falle einer Erhöhung der Wärmeproduktionsgeschwindigkeit überwiegt die Wärmeabfuhr, sodass sich die Mischung solange abkühlt, bis wieder der stabile Betriebspunkt erreicht ist. Umgekehrt führte eine verringerte Wärmeproduktionsgeschwindigkeit dazu, dass die Wärme nicht mehr ausreichend abgeführt werden kann, sodass sich die Mischung solange aufheizt, bis auch hier wieder der stabile Betriebspunkt erreicht ist. Bei dem Punkt 2 handelt es sich um einen instabilen Betriebspunkt, da hier die Steigung der Wärmeproduktionskurve größer als die der Wärmeabfuhrleistung ist. Eine Verringerung der Systemtemperatur führt dazu, dass das System in den stabilen Betriebspunkt 1 übergeht, eine Vergrößerung der Temperatur führt zu einem exponentiellen Temperaturanstieg entsprechend der \dot{Q}_R -Kurve. Neben diesen beiden Punkten existiert oftmals noch ein dritter (stabiler) Betriebspunkt bei größeren Temperaturwerten. Die Ursache dafür kann in

einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge eines starken Eduktverbrauchs begründet liegen (Annahme einer Reaktionsordnung größer Null) oder in einer Stofftransportlimitierung wie sie bei heterogen katalysierten Reaktionen auftreten kann.

$$\dot{Q}_R = V \cdot (-\Delta H_R) \cdot r_V = V \cdot (-\Delta H_R) \cdot c_A \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Gl. 12}$$

$$\dot{Q}_K = k_w \cdot A \cdot (T - T_W) \quad \text{Gl. 13}$$

$$\frac{d\dot{Q}_K}{dT} > \frac{d\dot{Q}_R}{dT} \quad \text{Gl. 14}$$

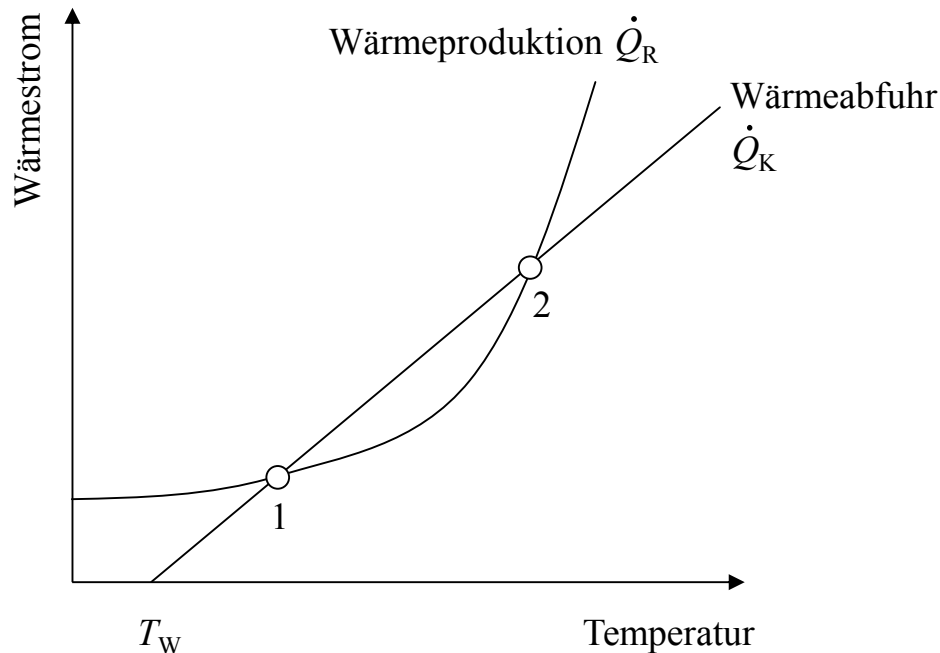


Abb. 11: SEMENOV-Diagramm für eine Reaktion nullter Ordnung. 1) stabiler Betriebspunkt, 2) instabiler Betriebspunkt, T_W : Temperatur des Kühlmediums.

Modellvorstellungen Im Folgenden werden zwei Grenzfälle zur Beschreibung von Wärmeexplosionen vorgestellt. In der Theorie von SEMENOV [100] wird ein räumlich homogenes System ohne Konzentrations- und Temperaturgradienten betrachtet. Dies entspricht einer sehr guten Durchmischung im Reaktionsmedium, wie sie beispielsweise bei Gasen und Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität möglich ist. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung wird dann

einzig durch den Wärmetransportwiderstand an der Wand bestimmt. Weiterhin wird der Eduktverbrauch zu Beginn vernachlässigt. Somit wird von einer ausreichenden Reaktandenmenge ausgegangen, die gleichbedeutend ist mit einer Reaktion nullter Ordnung.

Im Gegensatz zur Theorie von SEMENOV werden in der Theorie von FRANK-KAMENETSKII [31] räumliche Inhomogenitäten bezüglich Temperatur und Konzentration berücksichtigt. Dies entspricht beispielsweise einer Feststoffschüttung, bei der der Wärmetransportwiderstand im Reaktionsmedium selbst liegt. Der Wärmetransportwiderstand an der Wand ist demgegenüber vernachlässigbar. Abbildung 12 veranschaulicht die den beiden Modellen zugrunde liegenden Annahmen hinsichtlich der Temperaturverteilung.

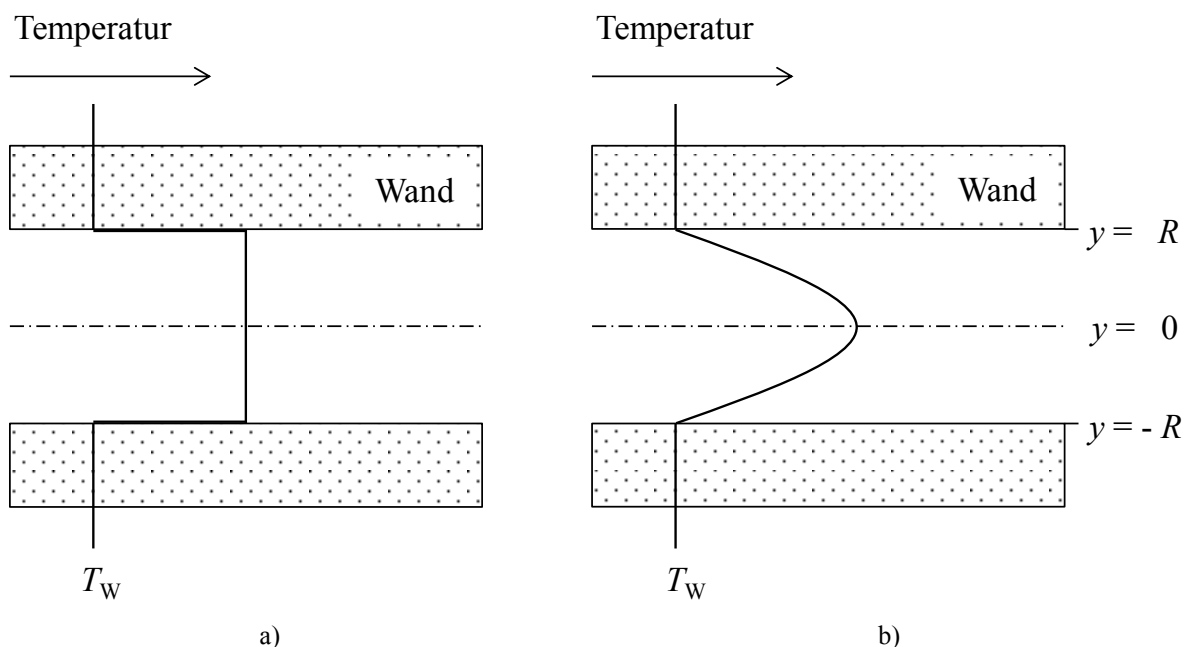


Abb.12: Gegenüberstellung der Modelle zur Wärmeexplosion von a) SEMENOV und b) FRANK-KAMENETSKII hinsichtlich der Temperaturverteilung. T_W : Temperatur des Kühlmediums, R : Radius des Behälters.

Heterogen katalysierte Reaktion Im Unterschied zu einem homogenen Reaktionssystem wird die Wärme bei einem heterogenen Reaktionssystem am Katalysator frei. Je nachdem, ob der Katalysator als Schüttung in einem Festbettreaktor oder als Wandkatalysator vorliegt, unterscheiden sich die Betrachtungen zur Wärmebilanz. Nachfolgend werden beide Fälle kurz vorgestellt. Im Falle einer Katalysatorschüttung müssen die Reaktanden zunächst aus der Fluidphase an die aktiven Zentren des Katalysators gelangen. Innerhalb des laminaren Grenzfilms mit der Dicke δ um den Katalysator geschieht dies über Diffusion. Die Geschwindigkeit

des Transportvorgangs wird durch den Ausdruck in Gl. 15 beschrieben. Analog zum Stofftransport erfolgt der Wärmetransport innerhalb des Grenzfilms über Wärmeleitung (Gl. 16). In einem stationären Zustand müssen sich einerseits die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion am aktiven Zentrum und die Geschwindigkeit des Stofftransports gleichen, und andererseits auch die Wärmeströme der chemischen Reaktion und der Wärmeleitung identisch sein. Eine ausführlichere mathematische Herleitung dazu, wie sie beispielsweise in [27] beschrieben ist, ergibt zwei Grenzfälle in Abhängigkeit von der Temperatur der Fluidphase T_F . Für den Fall, dass die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion am aktiven Zentrum deutlich kleiner ist als die der Diffusion durch den laminaren Grenzfilm, wird die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit nur durch die Kinetik der chemischen Reaktion beeinflusst (reaktionstechnisch kontrollierter Bereich). Dies ist bei kleinen Fluidtemperaturen $T_{F,1}$ der Fall und es werden nur geringfügig vergrößerte Oberflächentemperaturen $T_{O,1}$ am Katalysator beobachtet (Abb. 13). Ist die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion am aktiven Zentrum dagegen deutlich größer als die der Diffusion, wird die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich durch die Diffusion beeinflusst (diffusionskontrollierter Bereich). Dies ist bei großen Fluidtemperaturen $T_{F,3}$ möglich und infolge dessen ergeben sich stark erhöhte Oberflächentemperaturen $T_{O,3}$ am Katalysator. Die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich nahezu temperaturunabhängig, weil der Stoffübergangskoeffizient β nur wenig von der Temperatur abhängig ist ($\beta \sim T^{0,3}$) [27]. Im Temperaturbereich der Fluidphase $T_{F,1} < T_F < T_{F,3}$ sind ein oberer und ein unterer stabiler Betriebspunkt möglich. Der Übergang vom unteren stabilen in den oberen stabilen Betriebspunkt wird als Zünden des Katalysators bezeichnet und ist zum Teil gewollt, um größere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen (Gerade $\dot{Q}_{K,2}$ in Abb. 13).

$$\dot{n} = D \frac{\Delta c}{\delta} = \beta \Delta c \quad \text{Gl. 15}$$

$$\dot{q} = \lambda \frac{\Delta T}{\delta} = \alpha \Delta T \quad \text{Gl. 16}$$

Im Falle eines Reaktors mit Wandkatalysator erfolgt die Wärmeabfuhr durch Wärmeleitung durch die Katalysatorschicht mit der Dicke d_{Kat} . Der Wärmeübergang an die reaktionsseitige

Fluidphase ist demgegenüber vernachlässigbar und kann somit nicht zu einer Limitierung führen. Der Wärmedurchgangswiderstand $1/k_w$ setzt sich in diesem Fall aus drei Teilwiderständen zusammen (Gl. 17). Der Widerstand eines porösen Metalloxidkatalysators ist dabei die limitierende Größe, sodass sich ein Ausdruck für den Wärmedurchgangskoeffizienten k_w gemäß Gl. 18 ergibt [27]. Danach wird der Wärmetransport neben der Wärmeleitfähigkeit λ_{Kat} vor allem durch die Schichtdicke des Katalysators beeinflusst. Da die Untersuchungen dieser Arbeit mit einem Wandkatalysator durchgeführt wurden, wird der Einfluss der Katalysator-schichtdicke auf die Ausbildung etwaiger Hotspots in Abschnitt 4.2.2 untersucht.

$$\frac{1}{k_w} = \frac{d_{\text{Kat}}}{\lambda_{\text{Kat}}} + \frac{d_{\text{Wand}}}{\lambda_{\text{Wand}}} + \frac{1}{\alpha_2} \quad \text{Gl. 17}$$

$$k_w = \frac{\lambda_{\text{Kat}}}{d_{\text{Kat}}} \quad \text{Gl. 18}$$

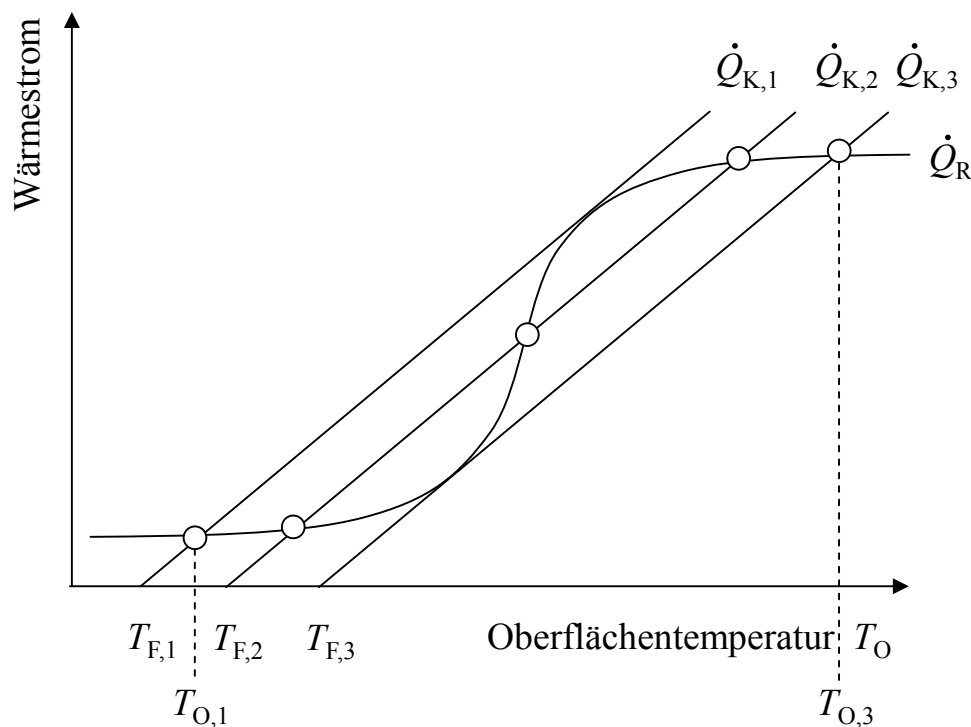


Abb. 13: Wärmeproduktionskurve und Wärmeabfuhrgeraden für drei unterschiedliche Fluidtemperaturen für eine exotherme Reaktion an einem heterogenen Katalysator.

2.2 Mikroverfahrenstechnik

Die Mikroverfahrenstechnik taucht etwa seit Ende der 80er-Jahre des 20. Jahrhunderts in wissenschaftlichen Veröffentlichungen auf und ist damit eine vergleichsweise junge Disziplin [51]. Aus dem Jahre 1986 ist ein Patent bekannt, in dem mikrostrukturierte Bauteile zur Durchführung chemischer Reaktionen ausgelegt werden [77]. In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1989 wird von Mitarbeitern des Forschungszentrums Karlsruhe der Einsatz und das Potential eines Mikrowärmetauschers beschrieben [96]. Seitdem hat sich die Mikroverfahrenstechnik rasant weiterentwickelt, was an der Vielzahl von Veröffentlichungen deutlich wird (z. B. [26], [44], [45], [66], [78], [83], [114]).

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Eigenschaften von Mikrostrukturreaktoren erläutert und sicherheitstechnische Betrachtungen aus der wissenschaftlichen Literatur zusammengefasst, die für den Betrieb von heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen in Mikrostrukturreaktoren relevant sind. Die nachfolgend genannten „Mikro-Effekte“ gelten für alle mikrostrukturierten Bauteile (Mischer, Wärmetauscher, Reaktoren usw.). Mit Bezug auf die vorliegende Arbeit wird im Folgenden zumeist von Mikrostrukturreaktoren bzw. Mikroreaktoren gesprochen.

2.2.1 Eigenschaften von Mikrostrukturreaktoren

Mikrostrukturierte Bauteile sind dadurch gekennzeichnet, dass die in ihnen befindlichen Kanäle in mindestens einer Dimension Abmessungen von Δx kleiner/gleich einem Millimeter aufweisen [27]. Bei diesen Dimensionen treten bestimmte Effekte besonders hervor, die in makroskopischen Reaktoren vernachlässigbar sind. Man spricht daher auch von Skalierungseffekten [61]. Primär handelt es sich um folgende Effekte:

- Intensivierter Stofftransport: $\dot{n} = D \frac{\Delta c}{\Delta x}$ Gl. 19

- Intensivierter Wärmetransport: $\dot{q} = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$ Gl. 20

- Großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis: $a_v = \frac{A}{V}$ Gl. 21

Durch erhöhte Werte des Wärmedurchgangskoeffizienten k_w und dem großen Oberflächen/Volumen-Verhältnis a_v können die volumenspezifischen Wärmeabfuhrleistungen eines Mikroreaktors um einen Faktor 10^4 bis 10^6 größer sein als die von konventionellen Reaktoren [36]. Auch im Falle eines heterogenen Katalysators werden deutlich geringere Temperaturerhöhungen beobachtet [34], [37], [68]. Im Ergebnis dieser Betrachtung verringert sich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Wärmeexplosion.

Weiterhin können Mikrostrukturreaktoren durch das viel größere A/V -Verhältnis entstehende Radikale, die nach einer entsprechenden Induktionszeit eine Kettenexplosion auslösen können, in viel stärkerem Maße rekombinieren. Dadurch verringert sich auch die Wahrscheinlichkeit für eine Kettenexplosion. In Mikroreaktoren wird demnach ein kleinerer Explosionsbereich beobachtet als er nach dem konventionellen Verfahren bestimmt wird. Die Anwendung der nach DIN EN 1839 [20] ermittelten Explosionsgrenzen würde somit zu einer starken Beschränkung des Potentials von Mikroreaktoren führen.

Diese Eigenschaften erlauben es, bisher nicht sichere und stark exotherme Reaktionsbedingungen mit Mitteln der Mikroverfahrenstechnik sicherer beherrschbar zu machen. In dem von HESSEL et al. [44] vorgestellten Konzept der „*Novel Process Windows*“ gehören Betriebszustände im konventionellen Explosions- oder Runaway-Bereich zu den wichtigsten Möglichkeiten der Prozessintensivierung mittels der Mikroverfahrenstechnik. Dies betrifft beispielsweise auch die Handhabung von zersetzungsfähigen Feinchemikalien. LOEBBECKE et al. [76] zeigten dies durch die kontinuierliche Synthese von Nitroglycerin in Mikroreaktoren knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur. Die sonst übliche Begrenzung der Prozesstemperatur auf einen Wert von 100 K unterhalb der Onset-Temperatur der Zersetzungsreaktion (100 K-Regel, [107]) war nicht erforderlich.

Daneben sind heterogen katalysierte Partialoxidationen eine wichtige Klasse von Reaktionen, die in konventionellen Labor- und Produktionsreaktoren üblicherweise außerhalb des Explosionsbereichs durchgeführt werden [32], [63], [97]. Es ist zu erwarten, dass in Mikroreaktoren Explosionen von explosionsfähigen Gasen (Deflagrationen und Detonationen) in gewissen Bereichen unterdrückt werden können. Heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen in Mikrostrukturreaktoren wurden in der Vergangenheit vielfältig untersucht: [34], [37], [39], [52], [54], [55], [60], [68], [69], [80], [88], [89], [93], [98], [104], [105], [111], [116], [117], [120], [121]. Sicherheitstechnische Probleme, wie die Zündung einer Explosion in der Gasphase, wurden nicht beobachtet oder nicht berichtet und vereinzelt hält sich die Annahme einer „inhärenten“ (dem Mikroreaktor innewohnenden/inbegriffenen) Sicherheit. Diese, in den frühen Jahren der Mikroreaktionstechnik etablierte Annahme wurde durch Untersuchungen wider-

legt, bei denen sowohl eine Zündung innerhalb der Mikrostruktur als auch der Explosionsdurchschlag in angrenzende makroskopische Volumina beobachtet wurde [91], [118]. Für die sicherheitstechnische Betrachtung des Einsatzes von Mikroreaktoren für heterogen katalysierte Partialoxidationen sind zwei grundsätzliche Fragestellungen relevant:

- **Unter welchen Bedingungen verhindert der Mikroreaktor eine Explosionsausbreitung?**

Bei dieser Fragestellung geht es um Untersuchungsmethoden zur Quantifizierung des sicheren Bereichs. In Anlehnung an die „*Novel Process Windows*“ kann die Frage auch wie folgt formuliert werden: Wie weit genau lässt sich das Fenster in den konventionellen Explosionsbereich hinein öffnen? Und unter welchen Bedingungen kann auch der Mikroreaktor eine Explosionsausbreitung nicht mehr verhindern? Ein denkbares Szenario bei der Prozessführung mit explosionsfähigen Gemischen wäre, dass es in einem makroskopischen Gefäß vor dem Mikroreaktor zu einer Explosion kommt. In einem solchen Falle sollte das mikrostrukturierte Bauteil die Explosionsausbreitung stoppen, um angrenzende makroskopische Anlagenbauteile, wie beispielsweise ein Produktsammelgefäß, zu schützen.

- **Ist eine Zündung im Mikroreaktor möglich?**

Aufgrund der Anwesenheit des Katalysators kann dieser infolge möglicher Temperaturüberhöhungen grundsätzlich eine potentielle Zündquelle darstellen. Sobald eine Explosionsausbreitung im Mikroreaktor nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. vorangegangene Fragestellung), muss die Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle im Mikroreaktor berücksichtigt werden.

In den folgenden beiden Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 wird der Stand des Wissens zu den beiden obigen Fragestellungen näher erläutert.

2.2.2 Explosionsausbreitung in Mikrostruktureaktoren

Detonative Explosionsausbreitung Die in Abschnitt 2.1.1 angeführte stabile Ausbreitungsform einer Detonation erlaubt die Aufzeichnung von Detonationszellbreiten. Basierend auf den Werten dieser Zellbreiten lässt sich ein sicherer Rohrdurchmesser abschätzen, unterhalb dessen keine Detonationsausbreitung mehr möglich ist. Detonationsfähige Mischungen sind

in Mikroreaktoren prinzipiell sicherer handhabbar als in makroskopischen Behältnissen. Bei Mischungen mit reinem Sauerstoff können sich jedoch bereits bei Atmosphärendruck sichere Durchmesser von unter einem Millimeter ergeben (Tab. 5), sodass Mikroreaktoren hinsichtlich einer detonativen Explosionsausbreitung nicht inhärent sicher sind.

MANZHALEI [79] und TSUHANOVA [108] führten bereits vor der Entwicklung der Mikroverfahrenstechnik Untersuchungen zur Explosionsausbreitung in Mikrokapillaren durch. MANZHALEI untersuchte das System Ethen/Sauerstoff und beobachtete in Abhängigkeit vom Anfangsdruck verschiedene Ausbreitungsmodi der Detonation in einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von $d = 0,6$ mm. Neben einem stabilen⁶ Ausbreitungsmodus bei Drücken von $p_0 > 0,15$ bar, wurden bei kleineren Drücken ($0,05 \text{ bar} < p_0 < 0,15 \text{ bar}$) auch Detonationen beobachtet, die sich mit Geschwindigkeiten deutlich unterhalb der CJ-Geschwindigkeit ausbreiteten. Bei Drücken von $p_0 < 0,05$ bar konnte sich die Detonation in der Mikrokapillare nicht mehr ausbreiten, trotz des Vorliegens einer in makroskopischen Apparaturen detonationsfähigen Mischung. Damit wurde für eine stöchiometrische Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Totaloxidation ein Bereich gefunden, in dem Detonationen durch Mikroeffekte unterdrückt werden.

Im Zuge der Mikroverfahrenstechnik zeigten PFEIFER et al. [91], dass eine Mikrostruktur mit einem Kanalquerschnitt von $70 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ bei Drücken von $p_0 \leq 15$ bar als Detonationsperre für eine Wasserstoff/Luft-Mischung wirkt. Dagegen führte die in der Primärkammer vor der Mikrostruktur gezündete Detonation bei einem Anfangsdruck von $p_0 = 20$ bar zu einer Zündung des Gemisches in der Sekundärkammer nach der Mikrostruktur. FISCHER et al. [30] führten systematische Untersuchungen zum sicheren Anfangsdruck in Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser (1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,13 mm) mit einer stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Totaloxidation durch. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wurde der sichere Kapillardurchmesser dieser Mischung für die Bedingungen des Ethylenoxid-Prozesses zu $d_S = 0,0025$ mm extrapoliert ($p = 30$ bar, $T = 280^\circ\text{C}$).

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungen, bei denen die Zündung in einer Primärkammer vor dem mikrostrukturierten Bauteil erfolgte, erfolgte die Zündung bei WU et al. [118] und LIANG et al. [72] im Mikrokanal selbst. WU et al. beobachteten ähnlich wie MANZHALEI [79] drei verschiedene Ausbreitungsmodi der Detonation für ein stöchiometrisches Ethen/Sauerstoff-Gemisch in einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von $d = 0,5$ mm. LIANG et al. führten Untersuchungen an verschiedenen Wasserstoff/Sauerstoff-

⁶ Stabil bezieht sich hier auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit mit CJ-Geschwindigkeit.

Mischungen unter Variation des Anfangsdruckes und der Temperatur durch. Bei einem Plattenabstand von $d = 0,25$ mm wurde für ein stöchiometrisches Wasserstoff/Sauerstoff-Gemisch ein sicherer Anfangsdruck von $p_{0,s} = 0,8$ bar bestimmt, unterhalb dessen eine Zündung in der Mikrostruktur nicht mehr möglich war.

Die Ergebnisse dieser einzelnen Untersuchungen zeigen, dass es bislang noch kein einheitlich praktiziertes Untersuchungsverfahren für die Bestimmung von Explosionsgrenzen in Mikroreaktoren gibt. Dieser Aspekt ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit und wird im Ergebnisteil aufgegriffen (Unterkapitel 4.1).

Deflagrative Explosionsausbreitung Löschabstand und Normspaltweite sind die STK, welche die Grenzen der deflagrativen Explosionsausbreitung hinsichtlich der inneren Abmessungen eines Apparates angeben. Für einige Brenngase sind die Werte des Löschabstandes bei Atmosphärendruck größer als ein Millimeter (siehe Tab. 7 in Abschnitt 2.1.2). Da die inneren Abmessungen von Mikroreaktoren definitionsgemäß kleiner sind als ein Millimeter, können Mikroreaktoren die Ausbreitung von Deflagrationen dieser Mischungen unterdrücken. Andere brennbare Gase wie Wasserstoff besitzen bereits bei Atmosphärendruck einen Löschabstand von unter einem Millimeter, sodass die flammenlöschende Wirkung einer Mikrostruktur bei typischen Reaktionsbedingungen (größerer Druck und größere Temperatur) aufgehoben werden kann. Beispielsweise besitzt ein stöchiometrisches Propan/Luft-Gemisch hinsichtlich der Totaloxidation bei $p = 60$ bar und $T = 730^\circ\text{C}$ einen aus der laminaren Flammendicke berechneten Löschabstand von $d_q \leq 0,05$ mm⁷.

PIZZA et al. [92] zeigten mittels numerischer Simulation, dass eine deflagrative Flammenausbreitung in beheizten Kanälen mit Durchmessern zwischen $d = 0,3$ mm und $d = 1$ mm möglich ist. Experimentell wurden Deflagrationen in beheizten Kanälen mit Durchmessern von $d = 1\text{--}2$ mm beobachtet ([28], [119]), wohingegen die Beobachtung von Deflagrationen in Kanälen mit Durchmessern von deutlich unter einem Millimeter noch nicht berichtet wurde.

2.2.3 Zündung in Mikrostruktureaktoren

Zündquellen können sich hinsichtlich ihrer Art und Wirkung unterscheiden. Die für die Initiierung einer Explosion erforderliche Energie wird dabei in unterschiedlichen Zeiträumen und mit verschiedener Effektivität eingetragen. Die Wirksamkeit eines elektrischen Funkens als

⁷ Löschabstand $d_q = 5 \cdot l_f$ (siehe Abschnitt 2.1.2); $l_f < 0,01$ mm [38]

Zündquelle für eine Explosion innerhalb eines Mikroreaktors wurde von LIANG et al. [72] und WU et al. [118] gezeigt. Während des Betriebs von Mikroreaktoren stellen darüber hinaus heiße Oberflächen und der Katalysator selbst mögliche Zündquellen dar.

Zündtemperatur in Mikroreaktoren Die Wirkung einer heißen Oberfläche als Zündquelle beruht darauf, dass an dieser heißen Oberfläche innerhalb einer Zündverzugszeit eine entsprechende Menge an Radikalen gebildet wird, die zu einer Kettenexplosion führt (siehe Unterkapitel 2.1, Absatz „Zündtemperatur“). Andererseits findet durch das vergrößerte A/V -Verhältnis im Mikroreaktor eine verstärkte Rekombination von Radikalen, beispielsweise durch Wandstöße, statt. Durch die reduzierte Anzahl an Radikalen kann die Zündung verhindert werden bzw. findet erst bei größeren Temperaturen statt. Demnach ist die nach dem Normverfahren DIN EN 14522 [19] bestimmte Zündtemperatur wegen der Geometrieabhängigkeit nicht für Mikroreaktoren anwendbar. Das vergrößerte A/V -Verhältnis bewirkt eine Erhöhung der Zündtemperatur in Mikroreaktoren, sodass im Folgenden von der Mikro-Zündtemperatur $T_{Z,\mu}$ gesprochen wird.

Hotspot/Wärmeexplosion am Katalysator als Zündquelle Erreicht der Katalysator infolge eines Hotspots oder einer Wärmeexplosion die Mikro-Zündtemperatur, kommt es zur Zündung einer Kettenexplosion in der Gasphase.

VESER [16] beschäftigte sich mit der Frage, ob in einem Mikroreaktor eine Wärmeexplosion am Katalysator zu einer Kettenexplosion in der Gasphase führen kann. Die Untersuchungen wurden am System Wasserstoff/Luft durchgeführt. Es wurde geschlussfolgert, dass der untersuchte Mikroreaktor nur bei Anfangsdrücken von $p_0 = 1$ bar inhärent sicher sei. Bei größeren Anfangsdrücken sei die inhärente Sicherheit dagegen nicht mehr gegeben. Der Anfangsdruck ist demnach eine wichtige Größe bei der Beurteilung der Wirksamkeit von Hotspots/Wärmeexplosionen als Zündquelle. Dieser Aspekt wird im Ergebnisteil im Abschnitt 4.2.3 aufgegriffen.

Dass eine Wärmeexplosion am Katalysator eine wirksame Zündquelle sein kann, sodass in der Folge eine Flammenablösung auftritt und eine Explosionsausbreitung innerhalb der Gasphase erfolgt, wird von KLAIS et al. bestritten [56], [57], [58], [59]. Demnach seien Hotspots bei stark exothermen chemischen Reaktionen zwar möglich, Mikroreaktoren seien jedoch inhärent sicher bezüglich der Zündung einer Explosion durch eine unkontrolliert ablaufende chemische Reaktion [57]. Diese Einschätzung mag für einen gewissen Bereich von reaktionstechnisch interessanten Reaktionsbedingungen zutreffen. Andere Bereiche, wie Mischungen

brennbarer Gase mit reinem Sauerstoff, werden dagegen generell ausgenommen [57]. Aus Sicht der Prinzipien der chemischen Sicherheitstechnik ist jedoch ausnahmslos nach den Grenzen der als sicher anzusehenden Bedingungen zu fragen. Tatsächlich fordern viele Autoren danach, die fast ausschließlich theoretischen Betrachtungen zu diesem Thema experimentell zu überprüfen [65]. Auf diese Forderung wird im Ergebnisteil in Unterkapitel 4.2 eingegangen.

2.3 Heterogen katalysierte Ethen-Partialoxidation

Die Untersuchungen zur sicherheitstechnischen Betrachtung heterogen katalysierter Partialoxidationen in Mikrostrukturreaktoren wurden in der vorliegenden Arbeit beispielhaft am System Ethen/Sauerstoff durchgeführt. Ein Grund hierfür ist, dass Ethen Stellvertreter der Explosionsgruppe II B ist (siehe Abschnitt 2.1.2). Darüber hinaus besitzt Ethen eine große technische Bedeutung für die Herstellung von Ethylenoxid. Der überwiegende Teil davon wird heutzutage durch direkte katalytische Oxidation von Ethen an $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysatoren mit reinem Sauerstoff unter zusätzlicher Methanzugabe⁸ hergestellt. Ethylenoxid ist ein Zwischenprodukt auf dem Weg über Ethylenglykol zu Polyester und nur sehr geringe Mengen werden direkt verwendet, z. B. zur Sterilisation von medizinischen Geräten. Die weltweite Produktion von Ethylenoxid belief sich im Jahr 2009 auf 19 Millionen Tonnen [102].

Während des bestimmungsgemäßen Betriebs wird mit Ethen-Konzentrationen außerhalb des Explosionsbereichs gearbeitet. Die wichtigsten Prozessparameter sind in Tab. 9 zusammengefasst. Dadurch, dass sowohl das Edukt Ethen explosionsfähige Gemische mit Sauerstoff bilden kann (siehe Dreiecksdiagramm in Abb. 3) als auch das Reaktionsprodukt Ethylenoxid zersetzungsfähig ist und Folgereaktionen eingehen kann, kam es bei der Ethylenoxid-Herstellung in den vergangenen Jahrzehnten zu einer Vielzahl von schwerwiegenden Unfällen mit Explosionen. KLETZ [62] fasst die bis zum Jahr 1981 dokumentierten Unfälle in EO-Produktionsanlagen wie folgt zusammen: 18 Unfälle durch Bildung explosionsfähiger Ethen/Sauerstoff-Gemische, 17 Unfälle durch Zersetzung von Ethylenoxid, vier Unfälle durch Verwendung brennbarer Kühlflüssigkeiten und acht weitere Unfälle (z. B. durch Rückfluss von Ammoniak in einen EO-Tank). Die offenkundigen Probleme bei diesem schwierig zu

⁸ Methan wird zur Verbesserung der Wärmeabfuhr am Katalysator zugesetzt und verhält sich nahezu inert.

beherrschenden Verfahren sind ein weiterer Grund für das hohe Interesse aus Sicht der chemischen Sicherheitstechnik.

Tab. 9: Prozessparameter des sauerstoffbasierten EO-Prozesses [94].

C ₂ H ₄ -Konzentration / vol%	15 – 40
O ₂ -Konzentration / vol%	5 – 9
CO ₂ -Konzentration / vol%	5 – 15
Ar-Konzentration / vol%	5 – 15
CH ₄ -Konzentration / vol%	1 – 60
Temperatur / °C	220 – 275
Druck / bar	10 – 22
Umsatz C ₂ H ₄ / %	7 – 15
Selektivität zu EO / %	80 – 90

Kinetik Ein vereinfachtes Reaktionsschema der Ethenoxidation wird in Abb. 14 gezeigt. Es besteht aus den drei Reaktionen Partialoxidation (r_1), Totaloxidation (r_2) und Konsektivoxidation (r_3). Für die Partial- und Totaloxidation werden in einer Veröffentlichung von SACHTLER et al. [95] kinetische Daten von 13 Autoren gegenübergestellt. Die Kinetik wird in diesen Fällen vereinfachend durch Potenzansätze beschrieben. Die Aktivierungsenergien $E_{A,j}$ und Reaktionsordnungen $n_{i,j}$ aus dieser Veröffentlichung sind in Tab. 10 zusammengefasst. Potenzansätze sind für überschlägige Berechnung oftmals ausreichend.

Im Gegensatz dazu erlauben HOUGEN-WATSON-Geschwindigkeitsansätze eine aus mechanistischer Sicht genauere Beschreibung der Kinetik einer heterogen katalysierten Reaktion. Dies geschieht, indem zusätzlich zu einem kinetischen Term und einem Potentialterm ein weiterer Adsorptionsterm berücksichtigt wird. In neueren Veröffentlichungen wird davon ausgegangen, dass die Epoxidation nach einem ELEY-RIDEAL-Mechanismus verläuft. Demnach adsorbiert nur Sauerstoff an der Silberoberfläche und Ethen reagiert aus der Gasphase ohne selbst an der Silberoberfläche zu adsorbieren [48]. Kinetische Daten für Geschwindigkeitsgesetze nach dem ELEY-RIDEAL-Mechanismus finden sich in der Literatur vielfältig, gelten jedoch zumeist für sehr spezifische Reaktionsbedingungen und Katalysatoren. Dies liegt u. a. an den verschiedenen Promotoren und Totaloxidationsinhibitoren, die dazu verwendet werden, die Selektivität zum Produkt Ethylenoxid zu erhöhen.

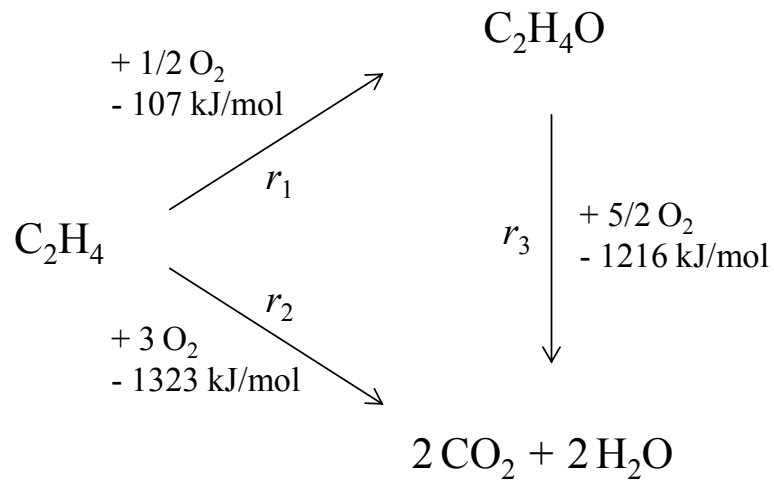


Abb. 14: Vereinfachtes Reaktionsschema der Ethenoxidation. Die angegebenen Reaktionsenthalpien gelten für $T = 250^\circ\text{C}$ und $p = 15 \text{ bar}$ [94].

Tab. 10: Kinetische Daten zur Partial- und Totaloxidation von Ethen [25], [95].

Partialoxidation (r_1)				Totaloxidation (r_2)			
$E_{A,1} / \text{kJ/mol}$	36	...	105	$E_{A,2} / \text{kJ/mol}$	31	...	138
$n_{C_2H_4,1}$	-0,03	...	1	$n_{C_2H_4,2}$	-0,2	...	1
$n_{O_2,1}$	-0,3	...	1,5	$n_{O_2,2}$	-0,3	...	2

3 Experimenteller Teil

Der in dieser Arbeit eingesetzte Mikrostrukturreaktor wird im ersten Unterkapitel beschrieben. Für die Beantwortung der beiden grundsätzlichen Fragstellungen zum sicheren Betrieb von Mikrostrukturreaktoren im Explosionsbereich (vgl. Abschnitt 2.2.1) war der Aufbau zweier verschiedener Versuchsanlagen notwendig. Die Versuche zur Bestimmung der Explosionsgrenzen werden im zweiten Unterkapitel beschrieben, die zur Untersuchung der Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle im dritten Unterkapitel.

3.1 Mikrostrukturreaktor

Die Bauweise des in dieser Arbeit eingesetzten Mikroreaktors ist an das DEMiS-Konzept angelehnt, in dessen Rahmen ein Mikroreaktor für heterogen katalysierte Gasphasenprozesse entwickelt wurde [60], [80]. Die Vorteile dieses Konzepts sind die modulare Bauweise und ein geringer Druckverlust entlang des Strömungskanals durch einen schlitzförmigen Kanalquerschnitt. Die modulare Bauweise ermöglicht einen schnellen Umbau des Reaktors, sodass die Kanalhöhe auf einfache Art und Weise variiert werden kann. Für die Untersuchungen der Explosionsgrenzen ist dies wichtig, weil letztere von der Kanalhöhe abhängig sind. Zusätzlich wurden im Deckel ein Fenster und Drucksensoren integriert, um die Explosionsausbreitung bzw. -entstehung verfolgen zu können.

Aufbau des Mikroreaktors Der hier verwendete Mikroreaktor besteht aus einer Boden- und einer Deckelplatte aus Stahl (1.4122 oder V2A). Die beiden Platten werden mit zehn Schrauben verschraubt. Die Abdichtung nach außen wird über eine zwischen den beiden Platten befindliche, zwei Millimeter dicke Graphitflachdichtung mit Spießblecheinlage realisiert. Die Beheizung des Reaktors erfolgt mit vier Heizpatronen, die sich in einer zehn Millimeter starken Wärmeverteilerplatte aus Kupfer unter der Bodenplatte befinden. Die Kupferplatte wird zusammen mit der Deckel- und Bodenplatte verschraubt. Eine Explosionsdarstellung der

wichtigsten Reaktorbauteile ist in Abb. 15a gezeigt. Der Reaktionskanal, der zwischen der Boden- und Deckelplatte gebildet wird, ist in Abb. 15b dargestellt. Eine Fotoaufnahme des Reaktors ist in Abb. 16 gezeigt. Die Konstruktionszeichnung der Bodenplatte inklusive der Bemaßungen ist in Abb. 17, die der Deckelplatte in Abb. 18 dargestellt. Die Höhe des Reaktionskanals kann in den Stufen (1; 0,5; 0,25) mm variiert werden (Abb. 15b) und ergibt sich aus der Tiefe der Fräsung der jeweils verwendeten Bodenplatte. Die Verwendung der in Abb. 17 dargestellten Bodenplatte ergibt beispielsweise eine Kanalhöhe von $d_{\mu} = 0,5$ mm (siehe Vergrößerung rechts unten in Abb. 17). In die Deckelplatte werden die Adapter für den Gaseinlass und -auslass eingeschraubt, jeweils mit einer Graphitdichtung mit Spießblecheinlage abgedichtet. Darüber hinaus können im Deckel bis zu vier piezoelektrische Drucksensoren eingeschraubt werden. Ein in die Deckelplatte integriertes, 60 mm \times 30 mm großes und 5 mm dickes Fenster aus Saphir ermöglicht die Beobachtung des Katalysators. Die Wahl von Saphir als Fenstermaterial erfolgte aus mehreren Gründen. Ein wichtiger Grund ist die Durchlässigkeit von Saphir im NIR-Bereich für die thermografischen Aufnahmen des Katalysators unter Reaktionsbedingungen. Weiterhin besitzt Saphir einen geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als viele andere Gläser. Dieser ist mit einem Wert von etwa $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ähnlich dem von Stahl ($1.4122: 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), was für den Betrieb bei großen Temperaturen wichtig ist. Darüber hinaus weist Saphir eine größere Härte auf als beispielsweise Gläser aus Quarz oder Borosilikat. Die Abdichtung zwischen Fenster und Deckelplatte erfolgt mit einer Graphitflachdichtung mit Spießblecheinlage.

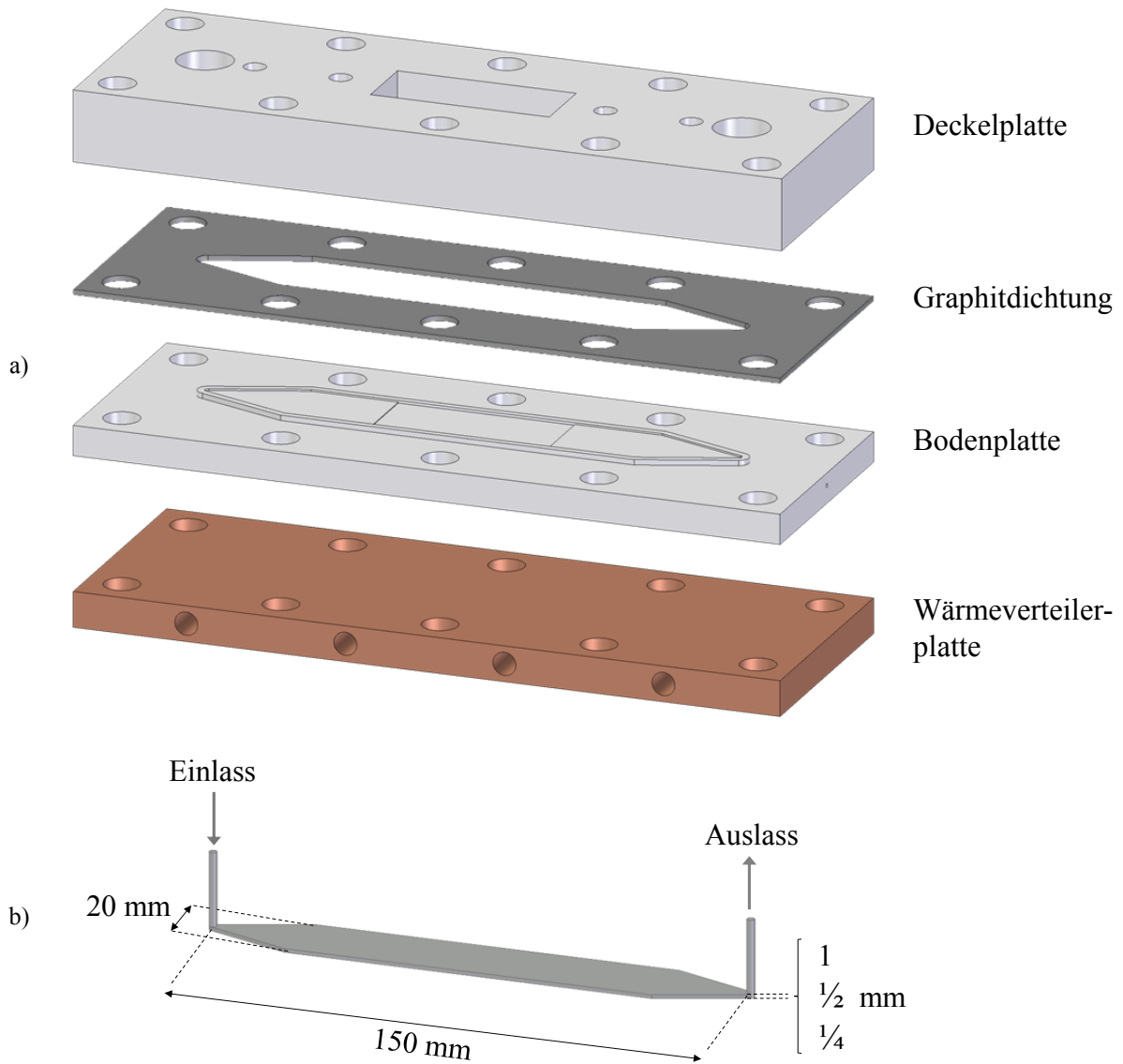


Abb. 15a) Explosionsdarstellung des Mikrostruktureaktors, b) Form und Abmessungen des Reaktionskanals, der zwischen Boden- und Deckelplatte gebildet wird.

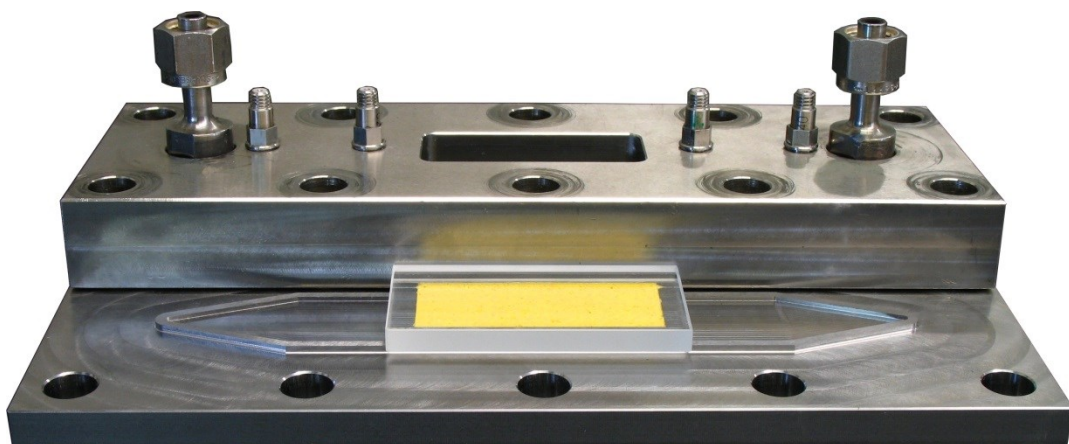


Abb. 16: Fotoaufnahme des Mikrostruktureaktors. Dargestellt sind die Bodenplatte mit Reaktionskanal, Wandkatalysator (gelber Bereich) und aufgelegtem Fenster sowie die Deckelplatte mit Adaptern für den Gasein- und Gasauslass, vier piezoelektrischen Drucksensoren und der Aussparung für das Fenster.

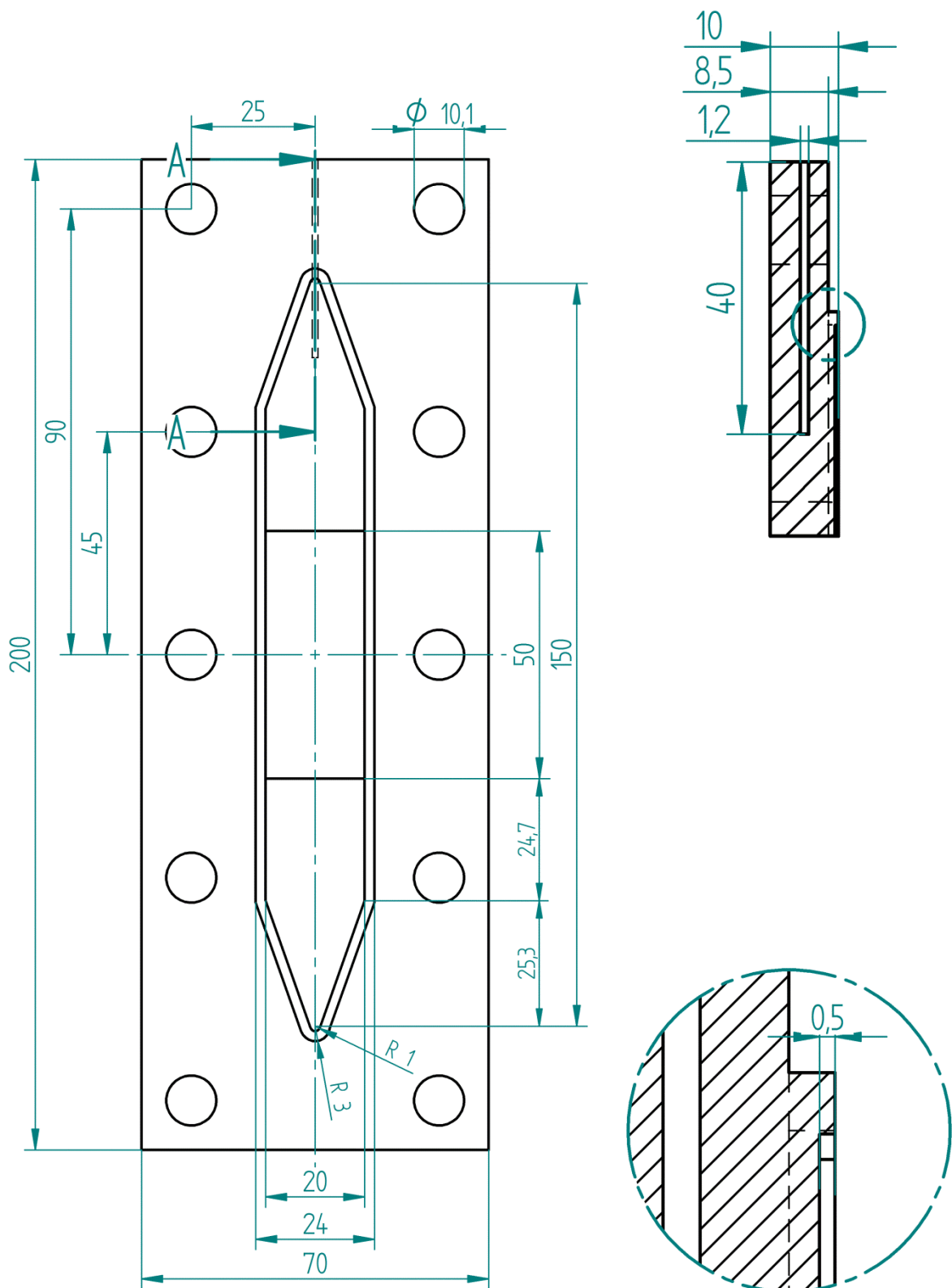


Abb. 17: Konstruktionszeichnung der Bodenplatte. Dargestellt sind die Draufsicht (links), der Schnitt A-A (rechts oben) und eine Vergrößerung innerhalb des Schnittes (rechts unten). Alle Abmessungen in Millimeter.

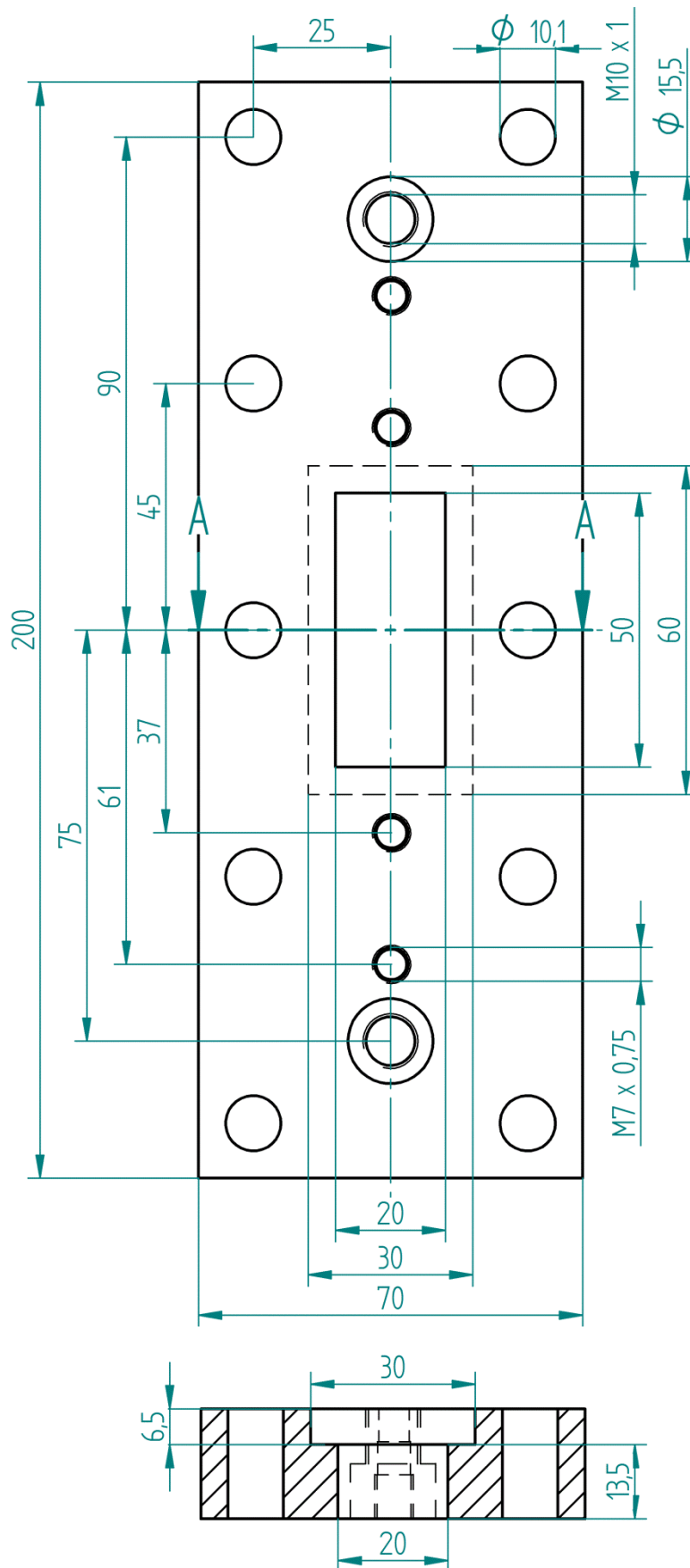


Abb. 18: Konstruktionszeichnung der Deckelplatte. Dargestellt sind die Draufsicht (oben) und der Schnitt A-A (unten). Alle Abmessungen in Millimeter.

Katalysator Der Katalysator wurde im Reaktionskanal mittig auf einer Fläche von $50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ als Wandkatalysator aufgetragen (siehe Abb. 16 und Abb. 17). Der Reaktionskanal weist dafür in diesem Bereich eine zusätzlich Vertiefung von $0,25 \text{ mm}$ auf, sodass das Reaktionsgemisch den Katalysator ungehindert überströmen kann. In der vorliegenden Arbeit wurde anstatt des für die großtechnische Ethylenoxidsynthese eingesetzten $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators ein $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysator verwendet. Der Grund hierfür ist die größere Selektivität des Vanadiumkatalysators zur Totaloxidation. Während die Totaloxidation im Rahmen der großtechnischen Prozessführung unerwünscht ist, ist diese aus Sicht der chemischen Sicherheitstechnik jedoch gerade interessant. Die Reaktionsenthalpie der Totaloxidation beträgt in etwa das Zehnfache der Reaktionsenthalpie der Partialoxidation und ist somit wesentlich für den Wärmestrom und ggf. damit verbundene Hotspots verantwortlich. Ein steigender Anteil an Totaloxidation wird unter bestimmten Bedingungen auch während des großtechnisch durchgeführten Ethylenoxid-Prozesses beobachtet. Mit zunehmender Einsatzdauer des Katalysators sinkt dessen Aktivität, welches bis zu einem gewissen Grad durch eine Vergrößerung der Reaktortemperatur kompensiert wird. Die Selektivität zur Totaloxidation steigt dabei an [94]. Die Eignung eines $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysators zur Totaloxidation von Ethen wird in einer Arbeit von DMUCHOVSKY et al. [24] beschrieben. Der Katalysator wurde vom Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart und von der Professur für Technische Chemie der TU Chemnitz bezogen. Die Herstellung und Charakterisierung des Katalysators wird in einer Veröffentlichung von LANGE et al. [69] beschrieben. Die Beschichtung der Reaktorbodenplatten mit dem Katalysator wurde an der Professur für Technische Chemie der TU Chemnitz durchgeführt. Die Beschichtungstechnik zur Einbringung des Katalysators als Wandbeschichtung wird in einer Arbeit von SCHWARZ et al. [99] beschrieben.

Fluiddynamik Die Reaktionsvolumina V_R , die sich aus den drei unterschiedlichen Kanalhöhen d_μ ergeben, sind in Tab. 11 angegeben. Weiterhin wurden für die drei Kanalhöhen die fluiddynamischen Verweilzeiten für den gesamten Reaktionskanal τ_R , die fluiddynamischen Verweilzeiten über der Katalysatorbeschichtung τ_{Kat} sowie die Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der Katalysatorbeschichtung v_{Kat} und die REYNOLDS-Zahlen im Bereich der Katalysatorbeschichtung berechnet. Die Werte in Tab. 11 sind jeweils für die beiden Volumenströme $\dot{V}_N = 10 \text{ mL/min}$ und $\dot{V}_N = 1000 \text{ mL/min}$ angegeben. Für die Berechnung der REYNOLDS-Zahlen wurde die Kanalhöhe als charakteristische Abmessung gewählt und vereinfachend die Dichte und Viskosität von Luft angenommen.

Tab. 11: Fluiddynamische Daten. Die Verweilzeiten, Strömungsgeschwindigkeiten und Re-Zahlen sind jeweils für die beiden Volumenströme $\dot{V}_N = 10 \text{ mL/min}$ und $\dot{V}_N = 1000 \text{ mL/min}$ angegeben.

d_μ / mm	V_R / mL	τ_R / s	$\tau_{\text{Kat}} / \text{s}$	$v_{\text{Kat}} / \text{m/s}$	Re
1	2,5	15 – 0,15	6 – 0,06	0,008 – 0,833	0,63 – 63
0,5	1,25	7,5 – 0,075	3 – 0,03	0,016 – 1,667	0,63 – 63
0,25	0,625	3,75 – 0,0375	1,5 – 0,015	0,033 – 3,333	0,63 – 63

Das Strömungsverhalten unter Reaktionsbedingungen wurde mittels CFD-Simulationen mit dem Programm ANSYS Fluent (Version 12) berechnet. Mittels dieser Berechnungen sollten die folgenden beiden Fragen beantwortet werden:

1. Liegt eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung der Strömung über der gesamten Kanalbreite vor?
2. Reicht der beheizte Bereich des Reaktors vor dem Katalysator aus, um den Gasstrom auch bei großen Volumenströmen auf die Reaktorsolltemperatur aufzuheizen?

Die Berechnungen wurden für ein stöchiometrisches Ethen/Sauerstoff-Gemisch hinsichtlich der Totaloxidation, bei einem Druck von $p = 10 \text{ bar}$, einem Gesamtvolumenstrom von $\dot{V}_N = 669 \text{ mL/min}$ und einer Kanalhöhe von $d_\mu = 0,5 \text{ mm}$ durchgeführt. Als Gaseingangstemperatur wurde ein Wert von $T_{\text{Gas, Ein}} = 20^\circ\text{C}$ eingesetzt, da die Zuleitung vor dem Reaktor nicht beheizt wurde. Die Reaktortemperatur sowie die Temperatur des Gases am Reaktorausgang betrug $T_R = T_{\text{Gas, Aus}} = 320^\circ\text{C}$. Ein- und Ausgang bezeichnen den kreisrunden Querschnitt mit einem Innendurchmesser von $d_i = 1,6 \text{ mm}$ vor bzw. nach dem flachen Reaktionskanal (siehe Abb. 15b).

Die Ergebnisse der CFD-Simulation hinsichtlich der Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit und der Gastemperatur sind in den Abb. 19 und Abb. 20 gezeigt. Aus Abb. 19 geht hervor, dass sich der Gasstrom bereits vor der Katalysatorbeschichtung gleichmäßig über die gesamte Breite des Kanals auffächert. An den Kanalwänden ist jeweils eine etwas geringere Strömungsgeschwindigkeit beobachtbar. Aus Abb. 20 geht hervor, dass der beheizte Bereich des Reaktors vor der Katalysatorbeschichtung ausreicht, um den Gasstrom von $T_{\text{Gas, Ein}} = 20^\circ\text{C}$ auf $T = 320^\circ\text{C}$ aufzuheizen.

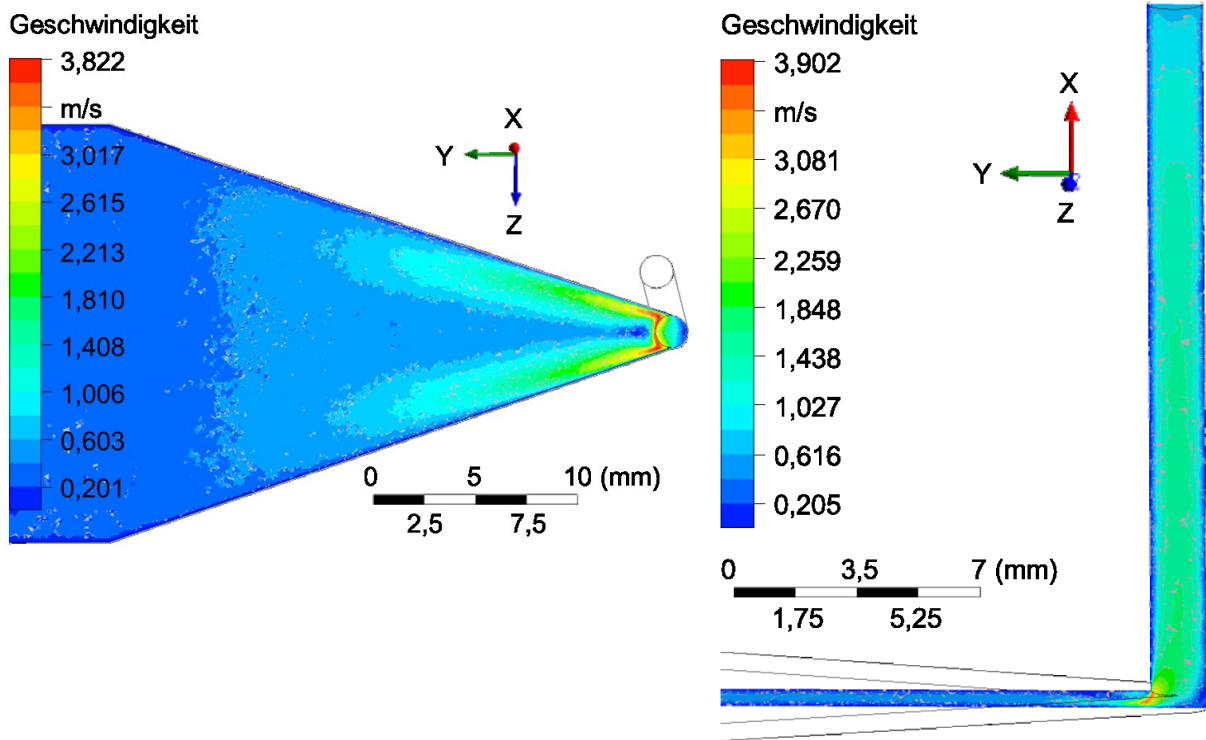


Abb. 19: Geschwindigkeitsverteilung der Gasströmung im Reaktor unter Reaktionsbedingungen. Beide Abbildungen zeigen das Einströmen des Gases in den Reaktor im stationären Zustand. $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$; $T_{\text{Gas, Ein}} = 20^\circ\text{C}$; $T_{\text{R}} = 320^\circ\text{C}$; $\dot{V}_{\text{N}} = 669 \text{ mL/min}$; $d_{\mu} = 0,5 \text{ mm}$.

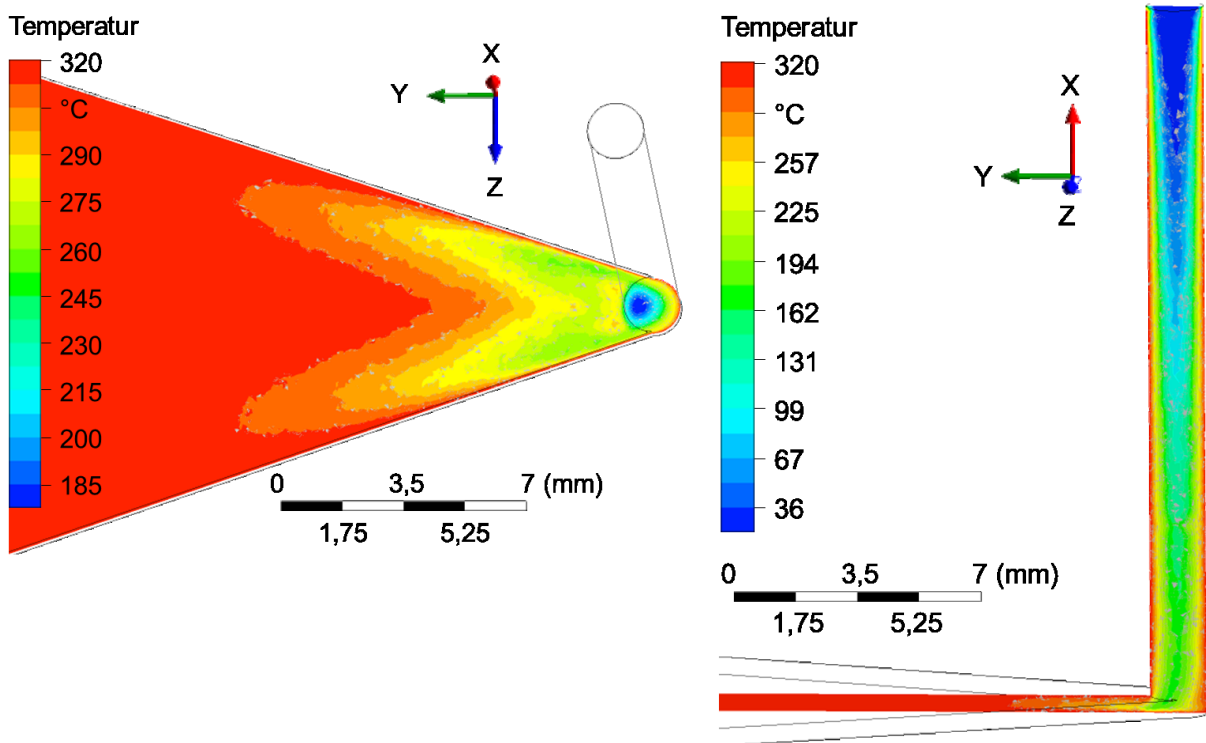


Abb. 20: Temperaturverteilung der Gasströmung im Reaktor unter Reaktionsbedingungen. Beide Abbildungen zeigen das Einströmen des Gases in den Reaktor im stationären Zustand. $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$; $T_{\text{Gas, Ein}} = 20^\circ\text{C}$; $T_{\text{R}} = 320^\circ\text{C}$; $\dot{V}_{\text{N}} = 669 \text{ mL/min}$; $d_{\mu} = 0,5 \text{ mm}$.

Temperaturregelung Zur Beheizung des Reaktors befinden sich vier Heizpatronen mit einer maximalen Gesamtleistung von $P_{el} = 500 \text{ W}$ in einer Wärmeverteilerplatte aus Kupfer unter der Bodenplatte. Die Heizpatronen werden von einem Temperaturregler angesteuert (WEST 6100+). Das für die Regelung der Reaktortemperatur verwendete Thermoelement Typ K (NiCr-Ni, IEC 584-1) befindet sich in einer 40 mm tiefen Erodierung in der Bodenplatte (Abb. 17 rechts oben). Für die thermische Isolierung wurde der Reaktor in ein Gehäuse eingebracht, das mit Formteilen aus Vermiculit ausgekleidet war. Zwischenräume wurden mit Glaswolle ausgefüllt.

Messtechnik Für die Aufzeichnung der Explosionsausbreitung können in die Deckelplatte des Reaktors bis zu vier piezoelektrische Drucksensoren eingeschraubt werden (Abb. 16). Die Drucksensoren schlossen plan mit der Innenfläche der Deckelplatte ab. Für die Bestimmung der Explosionsgrenzen des Mikroreaktors bei Temperaturen bis maximal 200°C wurden Sensoren mit einer Resonanzfrequenz von $f \geq 500 \text{ kHz}$ verwendet (PCB 113B03). Für die Messung der Explosionsdrücke bei Reaktortemperaturen von bis zu 320°C konnten zwei piezoelektrische Drucksensoren mit einer Resonanzfrequenz von $f \geq 200 \text{ kHz}$ installiert werden (PCB 112A05).

Durch das Fenster im Reaktordeckel kann dieser Bereich des Kanals unter Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Für die Aufzeichnung der Explosionsausbreitung standen zwei Hochgeschwindigkeitskameras zur Verfügung: Shimadzu HPV-1 (max. 1 000 000 Bilder/Sekunde) und Redlake MotionPro X4 (max 140 000 Bilder/Sekunde). Darüber hinaus kann die Oberflächentemperatur des Katalysators unter Reaktionsbedingungen mit einer NIR-Kamera aufgezeichnet werden (LOT XEVA 1.7 320). Die Aufzeichnung der Wärmestrahlung erfolgte integral in einem Wellenlängenbereich zwischen 900 nm und 1700 nm und mit einer Geschwindigkeit von bis zu 100 Bildern/Sekunde.

3.2 Versuche zur Bestimmung der Explosionsgrenzen

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Versuchsanordnung, die verwendete Messtechnik und die grundsätzliche Vorgehensweise bei Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Explosionsgrenzen beschrieben.

3.2.1 Versuchsapparatur

Sämtliche Versuche zur Explosionsausbreitung und zur Explosionsentstehung im Mikroreaktor wurden in einem Bunker durchgeführt und von einem Beobachtungsraum aus ferngesteuert. Durch dieses Schutzraumkonzept wird gewährleistet, dass sich zur Bedienung der Apparatur während des Versuches keine Personen in unmittelbarer Nähe der Versuchsanlage aufhalten. Zu diesem Zweck befanden sich Ansteuergeräte für die Gasdosierung, für Ventile und für die Zündung sowie die Messwerterfassung und -aufzeichnung in einem benachbarten Beobachtungsraum. Die Versuchsapparatur besteht aus der Einheit zur Gasdosierung, dem Explosionsabschnitt (Mischer, Primärkammer, Mikroreaktor, Sekundärkammer) und der Ableitung der Gasmischung. Der Explosionsabschnitt lässt sich fernsteuerbar von den Bereichen der Gasdosierung und der Gasableitung absperren. Ein Fließbild der Versuchsanlage ist in Abb. 21 gezeigt. Die einzelnen Bereiche werden nachfolgend beschrieben.

Gasdosierung Die Dosierung der verwendeten Gase Ethen 3.0, Sauerstoff 5.5 und Stickstoff 5.0 erfolgte mittels thermischer Massendurchflussregler (Brooks 5850 E) und des entsprechenden Steuergeräts (Brooks 5878). Die Massendurchflussregler wurden vor der erstmaligen Verwendung mittels eines Seifenblasen-Durchflussmessers kalibriert (Gilibrator, Deha Haan & Wittmer GmbH).

Explosionsabschnitt Die Gase wurden durch 1/8“-Edelstahlkapillaren in einen T-Mischer mit einem Innendurchmesser der Bohrungen von $d_i = 0,25$ mm geleitet. Die Durchmischung wurde in Vorversuchen mit einem paramagnetischen Sauerstoffsensoren überprüft (Servomex 4200). An den Mischer schließt sich die makroskopische Primärkammer an. In der Primärkammer konnte das explosionsfähige Gasgemisch gezündet werden. Diese in den Mikroreaktor einlaufende Explosion stellt die eigentliche Zündquelle für die Gasmischung im Mikroreaktor dar.

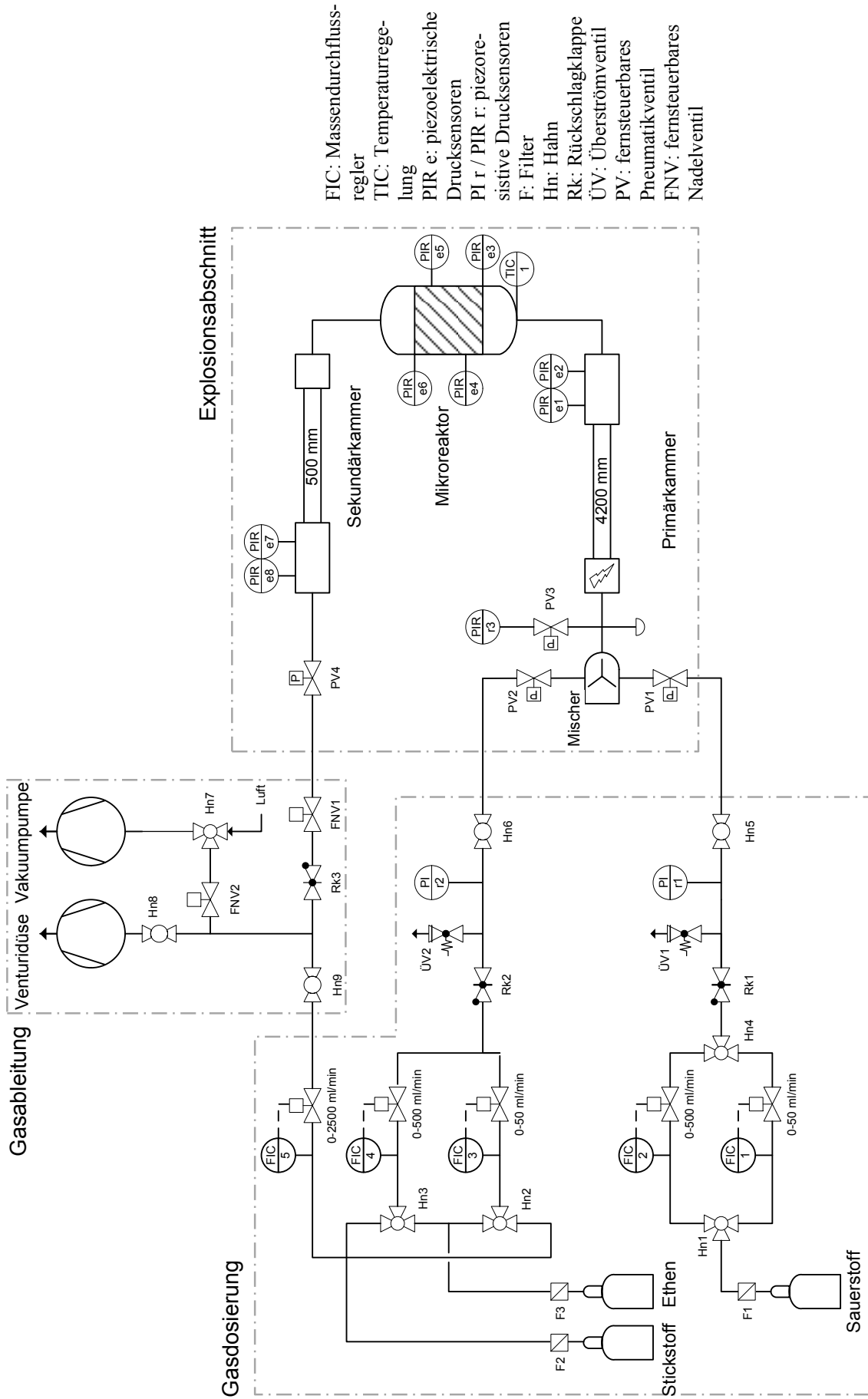
Die Primärkammer besteht aus einem dickwandigen Stahlrohr mit einer Wandstärke von $d_w = 3,5$ mm, einem Innendurchmesser von $d_i = 11$ mm und einer Länge von $l = 4200$ mm. Dieses Rohr wurde an beiden Enden mit Stahlblöcken verschweißt. Der hinsichtlich der Strömungsrichtung eingangsseitige Stahlblock konnte mit verschiedenen Zündquellen ausgestattet werden (siehe Abb. 22). Einerseits konnte zwischen zwei gegenüberliegenden Zündkerzen ein Zündfunken erzeugt werden. Dazu wurde an einem Zündgerät im Beobachtungsraum eine Spannung von $U \approx 460$ V und eine Kapazität von $C \approx 600$ μ F eingestellt. Der Vorteil dieser Methode zur Zündung der Gasmischung besteht darin, dass nahezu wartungs- und

umbaufrei beliebig oft nacheinander gezündet werden kann. Bei Anfangsdrücken unterhalb von $p_0 \leq 0,2$ bar konnten nach dieser Methode keine Explosionen gezündet werden. Für diesen Anfangsdruckbereich wurde ein „explodierender Draht“ als Zündquelle verwendet. Dazu befand sich ein Nickelindraht mit einem Durchmesser von $d = 0,12$ mm zwischen zwei Elektroden. Die beiden Elektroden befanden sich in einem Adapter, der ebenfalls über ein M10 x 1-Gewinde in den Zündblock eingeschraubt wurde. Die Entladung des Kondensators führt zu einem kurzzeitig sehr großen Stromfluss durch den Draht, wodurch dieser verdampft und ein Lichtbogen zwischen den beiden Elektroden entsteht. Nach erfolgter Zündung musste der Draht jeweils erneuert werden. Im ausgangsseitigen Stahlblock der Primärkammer (Messblock) befinden sich zwei piezoelektrische Drucksensoren (PCB 113A23) zur Aufzeichnung der Explosionsdrücke und zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeiten⁹ vor dem Übergang in den Mikroreaktor.

An den Mikroreaktor schließt sich eine makroskopische Sekundärkammer an. Die Sekundärkammer steht stellvertretend für einen größeren Behälter, wie beispielsweise ein Produktsammelgefäß. Denn während eine detonationsdruckfeste Auslegung des Mikroreaktors durch das geringe Reaktionsvolumen in vielen Fällen möglich ist, ist dies für die gesamte Versuchsanlage außerhalb des Labormaßstabs aus wirtschaftlicher Sicht nicht realisierbar. Das Austreten der Explosion in ein Produktsammelgefäß mit einem deutlich größerem Chemikalien-„hold-up“ würde in diesem Falle zu einer teilweisen oder vollständigen Zerstörung der Produktionsanlage führen und muss vermieden werden. Die Sekundärkammer besteht aus dem gleichen Stahlrohr wie die Primärkammer und weist eine Länge von $l = 500$ mm auf. Ausgangsseitig befindet sich an der Sekundärkammer der gleiche Messblock mit zwei piezoelektrischen Drucksensoren (PCB 113A23) wie an der Primärkammer.

Gasableitung Nach dem Austritt aus der Sekundärkammer wurde das noch explosionsfähige Gasmisch mit Luft verdünnt ($\dot{V}_{\text{Luft}} \approx 50$ L/min). Die verdünnte, nicht mehr explosionsfähige Mischung wurde anschließend durch den durch eine Venturi-Düse erzeugten Unterdruck abgesaugt.

⁹ zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeiten siehe Abschnitt 3.2.2



FIC: Massendurchflussregler
 TIC: Temperaturregelung
 PIR e: piezoelektrische Drucksensoren
 PI r / PIR r: piezoresistive Drucksensoren
 F: Filter
 Hn: Hahn
 Rk: Rückschlagklappe
 ÜV: Überströmventil
 PV: fernsteuerbares Pneumatikventil
 FNV: fernsteuerbares Nadelventil

Abb. 21: Fließbild der Versuchsanlage zur Bestimmung der Explosionsgrenzen.

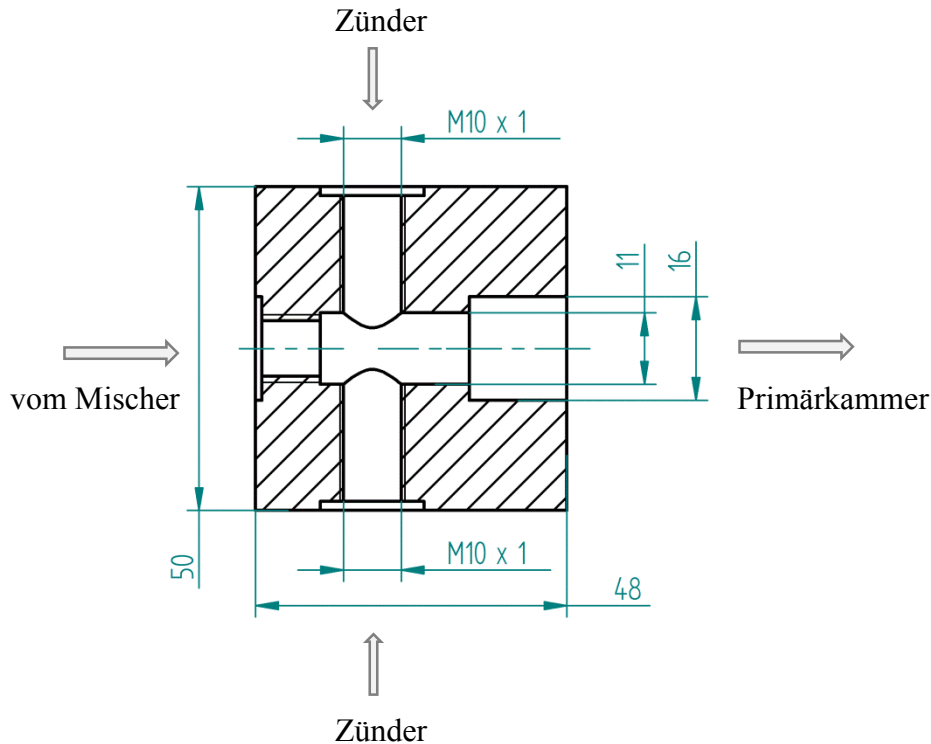


Abb. 22: Querschnitt des Zündblocks. Alle Abmessungen in Millimeter.

3.2.2 Analytik/Messtechnik

Piezoelektrische Drucksensoren Die Messung der Explosionsdrücke und die Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeiten erfolgten mittels piezoelektrischer Drucksensoren. Die verwendeten Sensoren sind mit der Einbauposition in der Versuchsanlage sowie den Abständen Δs zueinander in Tab. 12 aufgelistet. Die Drucksensoren in der Primär- und Sekundärkammer besaßen eingebaute Ladungsverstärker und wurde an einen Signalwandler angeschlossen (PCB Sensor Signal Conditioner Series 481). Die Drucksensoren im Mikroreaktor wurden zur Ladungsverstärkung an einen externen Verstärker angeschlossen (Kistler 5007 Charge Amplifier). Die Drucksignale wurden mit einer Abtastgeschwindigkeit von 1 MHz aufgezeichnet (Yokogawa DL 750).

Der Druck-Zeit-Verlauf einer Detonation wird in Abb. 23 beispielhaft gezeigt. Die in Abb. 23 dargestellten Druckwerte stellen Druckunterschiede über dem Anfangsdruck dar (Δp_{Ex}). Zur Charakterisierung der Explosion sind im Ergebniskapitel dieser Arbeit die Maximalwerte der Explosionsüberdrücke $\Delta p_{\text{Ex,max}}$ angegeben, zu denen der jeweilige Anfangsdruck addiert wurde (Gl. 22). Aus Abb. 23 geht weiterhin hervor, dass die Ausbreitung der Detonation mit Überschallgeschwindigkeit zu sehr großen Druckanstiegsgeschwindigkeiten ($\Delta p/\Delta t$) führt.

Diese macht man sich bei der Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit zunutze. Die Detonationsgeschwindigkeit zwischen zwei Drucksensoren wird aus der Zeitdifferenz zwischen dem Beginn der starken Druckerhöhung Δt_{DA} an diesen beiden Sensoren und dem Abstand zwischen den Sensoren Δs ermittelt (Gl. 23). Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeit ist die Aufzeichnung der Explosion mit einer Hochgeschwindigkeitskamera und anschließender Auswertung der Einzelbilder.

Tab. 12: Übersicht der verwendeten piezoelektrischen Drucksensoren.

Ort	Bezeichnung im Fließbild	Sensortyp	Seriennummer	Abstand Δs / mm	Bezeichnung des Abschnitts
Primärkammer	PIR e1	PCB 113A23	17783	100	Pri
	PIR e2	PCB 113A23	17785		
Mikroreaktor	PIR e3	PCB 113B03	20439	24	$\mu 1$
	PIR e4	PCB 113B03	20441	74	$\mu 2$
	PIR e5	PCB 113B03	20442	24	$\mu 3$
	PIR e6	PCB 113B03	20440		
Sekundärkammer	PIR e7	PCB 113A23	17786	100	Sek
	PIR e8	PCB 113A23	17784		

$$p_{Ex} = p_0 + \Delta p_{Ex,max} \quad \text{Gl. 22}$$

$$v_{Det} = \Delta s / \Delta t_{DA} \quad \text{Gl. 23}$$

Piezoresistive Drucksensoren Die Messung der stationären Drücke in den Gaszuleitungen vor dem Mikromischer (PI r1 und PI r2 in Abb. 21) erfolgte mittels piezoresistiver Drucksensoren (Keller PA-10, $p_{max} = 20$ bar), die an ein Anzeigergerät angeschlossen wurden (Kistler Piezoresistive Amplifier Type 4603A). Die Messung des stationären Druckes vor dem Mikroreaktor erfolgte mit einem piezoresistiven Drucksensor, der für Medientemperaturen bis $T = 300^\circ\text{C}$ geeignet ist (Keller PAA 35XHTC, $p_{max} = 20$ bar, PIR r3 in Abb. 21). Die Anzeige und Aufzeichnung der Druckwerte des letzteren Sensors erfolgte mittels eines USB-Konverters und der Herstellersoftware (Keller READ 30).

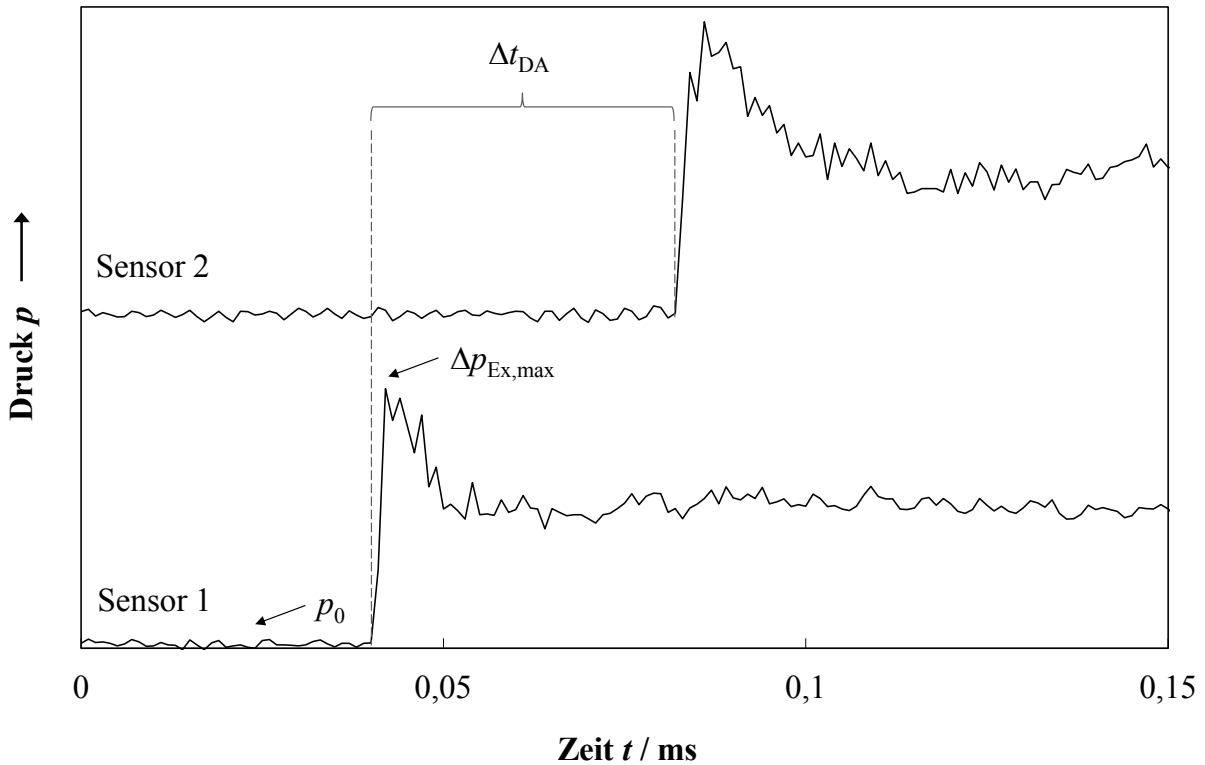


Abb. 23: Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit anhand der Druck-Zeit-Verläufe an zwei benachbarten Drucksensoren.

3.2.3 Versuchsdurchführung

Es wurden Versuche unter Variation des Anfangsdruckes, der Mischungszusammensetzung, der Kanalhöhe, der Temperatur und des Volumenstroms durchgeführt. Jeder dieser Versuche wurde mindestens dreimal durchgeführt. Die im Ergebniskapitel (Abschnitt 4.1.1) angegebenen Explosionsdrücke und -geschwindigkeiten sind die Mittelwerte aus drei Messungen. Die eingestellten Untersuchungsbedingungen wurden als „sicher“ bewertet, wenn die Explosion bei keinem der drei Versuche in die Sekundärkammer austrat. Trat die Explosion dagegen bei mindestens einem der drei Versuche aus dem Mikroreaktor aus (Zündung der Mischung in der Sekundärkammer), wurde dieser Parametersatz als unsicher bewertet.

Vor Versuchsbeginn wurde die Apparatur auf Dichtigkeit überprüft. Ein Druckverlust von $\Delta p/\Delta t = 4 \text{ mbar/min}$ bei einem Absolutdruck von $p_{abs} = 5 \text{ bar}$ wurde toleriert, da sich die zu untersuchenden Anfangsdrücke im Bereich zwischen $p_0 = 0,18 \text{ bar}$ und $p_0 = 1,3 \text{ bar}$ bewegten. Das zu untersuchende Gasgemisch wurde mittels der Massendurchflussregler eingestellt und solange durch die gesamte Versuchsanlage geleitet, bis die Mischungszusammensetzung am Ausgang der Versuchsanlage dem Sollwert entsprach. Die Dauer dieses Durchströmungsvorgangs Δt_{DS} wurde in Vorversuchen mittels eines Sauerstoffsensors (Servomex 4200) be-

stimmt. Nach dem Zeitintervall Δt_{DS} wurde bei noch andauernder Durchströmung der jeweilige Anfangsdruck mittels zweier fernsteuerbarer Nadelventile eingestellt (FNV1 und FNV2 in Abb. 21). Nach dem Erreichen des Soll-Anfangsdruckes im Explosionsabschnitt der Versuchsanlage (Sensor PIR r3 in Abb. 21) wurde der Explosionsabschnitt eingangs- und ausgangsseitig mittels fernsteuerbarer, pneumatisch betätigter Hochdruckfaltenbalgventile abgesperrt (PV1 – PV4 in Abb. 21) und direkt danach die Gasdosierung abgeschaltet. Daran schloss sich die Zündung des Gasgemisches in der Primärkammer an. Nach Aufzeichnung der Signale an den piezoelektrischen Drucksensoren wurden die Pneumatikventile PV1 – PV4 geöffnet, mittels der fernsteuerbaren Nadelventile FNV1 und FNV2 ein Druck von $p = 300$ mbar eingestellt (PIR r3) und die Versuchsanlage über die Dauer von 15 Minuten bei diesem Unterdruck mit Stickstoff gespült. Vor dem nächsten Versuch wurde die Versuchsanlage mittels einer Vakuumpumpe auf einen Druck von $p \leq 20$ mbar evakuiert.

3.3 Versuche zur Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Versuchsanlage, die verwendete Messtechnik und die grundsätzliche Vorgehensweise bei Versuchsdurchführung zur Beurteilung der Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle im Mikroreaktor beschrieben.

3.3.1 Versuchsanlage

Sämtliche Versuche zur Beurteilung der Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle im Mikroreaktor wurden in einem Bunker durchgeführt und von einem Beobachtungsraum aus ferngesteuert (Schutzraumkonzept, vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Versuchsanlage besteht aus der Einheit zur Gasdosierung und -mischung, dem Reaktionsabschnitt (Primärkammer-Mikroreaktor-Sekundärkammer oder Bypass) und der Ableitung der Gasmischung mit online-GC-Analytik. Ein Fließbild der Versuchsanlage ist in Abb. 24 gezeigt. Die einzelnen Bereiche werden nachfolgend beschrieben.

Gasdosierung und -mischung Die Dosierung der verwendeten Gase Ethen 3.0, Sauerstoff 5.5 und Stickstoff 5.0 erfolgte mittels thermischer Massendurchflussregler (Brooks 5850 E) und des entsprechenden Steuergeräts (Brooks 5878). Die Massendurchflussregler wurden vor der erstmaligen Verwendung mittels eines Seifenblasen-Durchflussmessers kalibriert (Gilib-

rator, Deha Haan & Wittmer GmbH). Die Gase wurden durch 1/8"-Edelstahlkapillaren in einen T-Mischer mit einem Innendurchmesser der Bohrungen von $d_i = 0,25$ mm geleitet. Die Durchmischung wurde in Vorversuchen mit einem paramagnetischen Sauerstoffsensoren überprüft (Servomex 4200).

Reaktionsabschnitt Das zu untersuchende explosionsfähige Gasgemisch wurde in eine makroskopische Primärkammer geleitet. Die Primärkammer besteht aus einem dickwandigen Stahlrohr mit einer Wandstärke von $d_w = 3,5$ mm, einem Innendurchmesser von $d_i = 11$ mm und einer Länge von $l = 500$ mm. Dieses Rohr wurde hinsichtlich der Strömungsrichtung eingangsseitig mit einem Stahlblock verschweißt. In diesem Stahlblock befinden sich zwei piezoelektrische Drucksensoren (PCB 113A23) zur Aufzeichnung der Explosionsdrücke und zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeiten¹⁰. Der Abstand zwischen den beiden Drucksensoren beträgt $\Delta s = 100$ mm. Die Primärkammer wurde nicht beheizt. An die Primärkammer schließt sich der Mikroreaktor an. Dieser wurde, wie in Unterkapitel 3.1 beschrieben, beheizt. An den Mikroreaktor schließt sich eine makroskopische Sekundärkammer an. Die Sekundärkammer ist analog zu der Primärkammer aufgebaut ($l = 500$ mm; in Strömungsrichtung ausgangsseitig Stahlblock mit zwei piezoelektrischen Drucksensoren vom Typ PCB 113A23). Alternativ dazu konnte die Gasmischung über einen Bypass (1/8"-Edelstahlkapillare) direkt zum GC und weiter zum Ausgang geleitet werden.

Die Einstellung des Prozessdruckes im Bereich des Reaktionsabschnittes erfolgte mittels eines mechanisch einstellbaren Überströmventils (ÜV3, Öffnungsdruck zwischen $p = 0,7$ bar und $p = 15,5$ bar). Die Wahl eines Überströmventils zur Druckeinstellung an Stelle eines elektronisch gesteuerten Druckreglers liegt in der mechanisch robusteren Bauweise begründet, da diese Armatur dem Explosionsdruck unvermindert ausgesetzt ist.

Um ein Auskondensieren von Wasser zu verhindern, das als Reaktionsprodukt bei der Totaloxidation gebildet wird, wurden alle Bereiche der Apparatur, die sich in Strömungsrichtung hinter dem Mikroreaktor befinden, auf $T = 130^\circ\text{C}$ beheizt. Bei dieser Temperatur wurde keine Kondensation von Wasser in den Rohrleitungen festgestellt. Die Beheizung von Rohrleitungen und kleineren Armaturen (z. B. Ventilen) erfolgte mittels eines Chromnickeldrahts (Durchmesser $d = 0,3$ mm; Widerstand $R = 15,5 \Omega/\text{m}$), der zur Isolation mit Glasseide umspinnen und umklöppelt war (Schniewindt GmbH & Co. KG). Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Thermoelement Typ K (NiCr-Ni, IEC 584-1) und einem Temperaturregler

¹⁰ zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeiten siehe Abschnitt 3.2.2

(WEST 6100+). Die Heizwicklung wurde zur thermischen Isolierung mit einem Glasseideband umwickelt. Die Beheizung des Messblocks der Sekundärkammer erfolgte mit fünf Heizpatronen mit einer maximalen Gesamtleistung von $P_{el} = 625 \text{ W}$. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Thermoelement Typ K (NiCr-Ni, IEC 584-1) und einem Temperaturregler (WEST 2300). Der Messblock wurde zur thermischen Isolierung mit Formteilen aus Vermiculit umgeben.

Gasableitung Die Gasmischung wurde durch eine beheizte 1/8“-Edelstahlkapillare geleitet. In dieser 1/8“-Kapillare wurde für die Probennahme des Gaschromatographen mittels eines weiteren Überströmventils (ÜV4 in Abb. 24) ein Druck von $p = 2 \text{ bar}$ eingestellt. Der Gaschromatograph (Agilent 3000 Mikro-GC) ist über eine beheizte 1/16“-Edelstahlkapillare angeschlossen. Bei der Durchführung von Versuchen mit Zündung einer Explosion wurde die GC-Zuleitung zum Schutz vor dem Explosionsdruck mittels eines mechanischen Ventils abgesperrt. Nach dem Überströmventil ÜV4 wurde das noch explosionsfähige Gasgemisch mit Luft verdünnt ($\dot{V}_{\text{Luft}} \approx 50 \text{ L/min}$). Die verdünnte, nicht mehr explosionsfähige Mischung wurde anschließend durch den durch eine Venturi-Düse erzeugten Unterdruck abgesaugt.

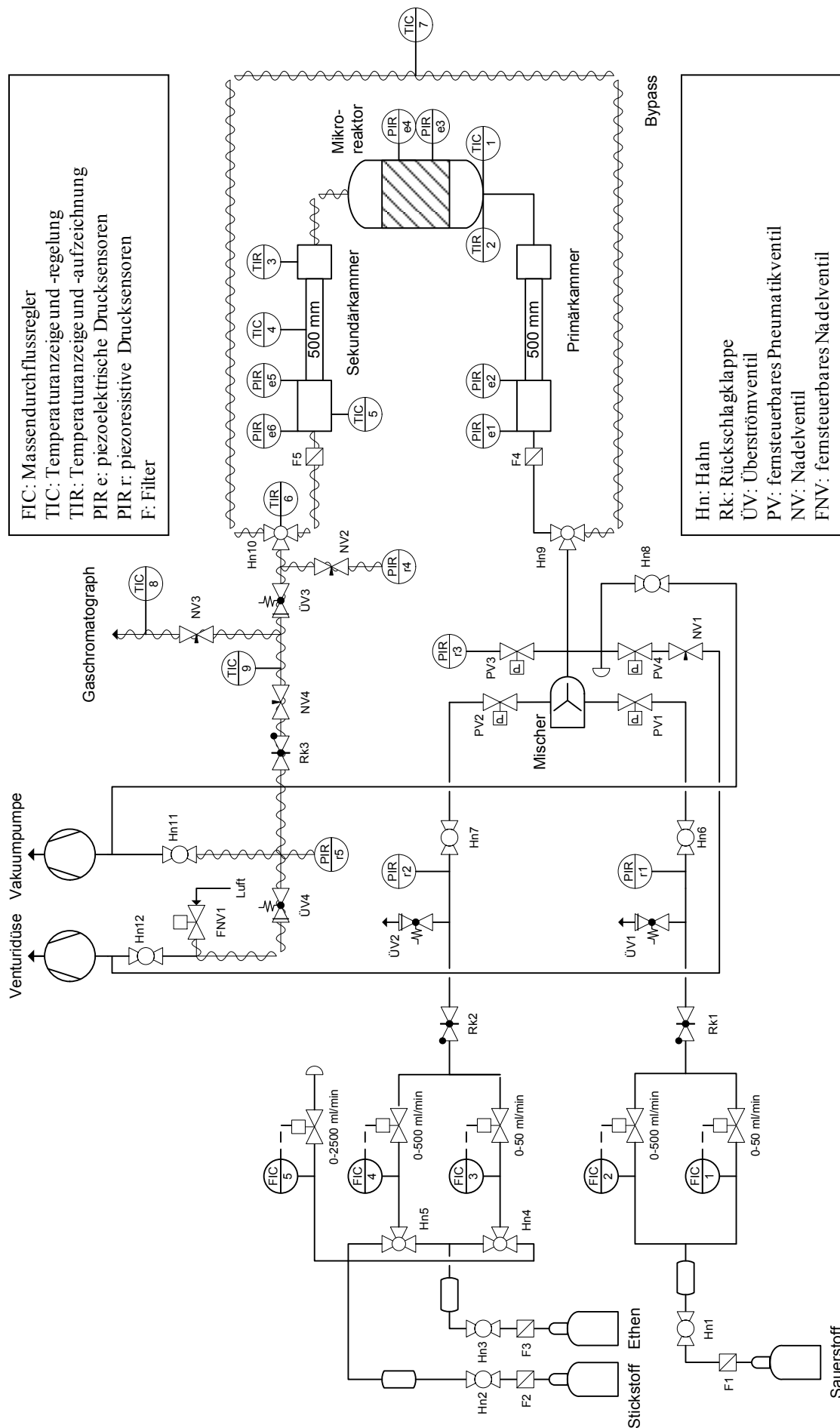


Abb. 24: Fließbild der Versuchsanlage zur Bestimmung der Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle.

3.3.2 Analytik/Messtechnik

Piezelektrische Drucksensoren Die Messung der Explosionsdrücke und die Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeiten erfolgten mittels piezelektrischer Drucksensoren. Die verwendeten Sensoren sind mit der Einbauposition in der Versuchsanlage sowie den Abständen Δs zueinander in Tab. 13 aufgelistet. Die Drucksensoren in der Primär- und Sekundärkammer besaßen eingebaute Ladungsverstärker und wurde an einen Signalwandler angeschlossen (PCB Sensor Signal Conditioner Series 481). Die Drucksensoren im Mikroreaktor wurden zur Ladungsverstärkung an einen externen Verstärker angeschlossen (Kistler 5007 Charge Amplifier). Die Drucksignale wurden mit einer Abtastgeschwindigkeit von 1 MHz aufgezeichnet (Yokogawa DL 750).

Tab. 13: Übersicht der verwendeten piezelektrischen Drucksensoren.

Ort	Bezeichnung im Fließbild	Sensortyp	Seriennummer	Abstand Δs / mm
Primärkammer	PIR e1	PCB 113A23	17784	100
	PIR e2	PCB 113A23	17785	
Mikroreaktor	PIR e3	PCB 112A05	29217	74
	PIR e4	PCB 112A05	29218	
Sekundärkammer	PIR e5	PCB 113A23	17786	100
	PIR e6	PCB 113A23	17783	

Piezoresistive Drucksensoren Die Messung der stationären Drücke in den Gaszuleitungen vor dem Mikromischer (PIR r1 und PIR r2 in Abb. 24), nach dem Mikromischer (PIR r3) und im Bereich der Gasableitung (PIR r5) erfolgte mittels piezoresistiver Drucksensoren (Keller PA-10, $p_{\max} = 20$ bar), die an ein Anzeigegerät angeschlossen wurden (Kistler Piezoresistive Amplifier Type 4603A). Die Messung des stationären Druckes nach dem Mikroreaktor erfolgte mit einem piezoresistiven Drucksensor, der für Medientemperaturen bis $T = 300^\circ\text{C}$ geeignet ist (Keller PAA 35XHTC, $p_{\max} = 20$ bar, PIR r4 in Abb. 24). Die Anzeige und Aufzeichnung der Druckwerte des letzteren Sensors erfolgte mittels eines USB-Konverters und der Herstellersoftware (Keller READ 30).

Messwerterfassung Die Anzeige und Aufzeichnung der Betriebsparameter der Versuche wurde über Analog/Digital-Wandler (Meilhaus RedLab 1608FS und Meilhaus RedLab TC)

und USB-Schnittstelle am PC mit der Herstellersoftware vorgenommen. Aufgezeichnet wurden die Ist-Werte aller Massendurchflussregler, die Druckwerte der piezoresistiven Drucksensoren (PIR r1 – PIR r3, PIR r5), die Reaktortemperatur sowie die Temperaturen an weiteren Messstellen. Die Aufzeichnungsfrequenz betrug 0,25 Hz.

Gaschromatograph Die Bestimmung des Umsatzgrades der Edukte Ethen und Sauerstoff sowie die Bestimmung der Selektivität zur Totaloxidation erfolgte „online“, d. h. direkt während des Betriebs der Versuchsanlage mittels eines Gaschromatographen (Agilent 3000 Mikro-GC). Die wichtigsten Einstellungen und Parameter sind in Tab. 14 zusammengestellt.

Tab. 14: Parameter der gaschromatographischen Messungen.

Injektortemperatur / °C	100
Säule A	Molekularsieb 5A
Säule B	PoraPlot U
Säulentemperatur / °C	100
Trägergas	Helium
Detektoren	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Analysendauer / s	180

NIR-Kamera Die Oberflächentemperatur des Katalysators wurde mit einer NIR-Kamera (LOT XEVA 1.7 320) und der Herstellersoftware (Xeneth 2.1) aufgezeichnet. In der Software waren Kalibrierdaten für das 320 Pixel × 256 Pixel große Sensorfeld hinterlegt. Diese werksseitige Kalibrierung beinhaltet einen Abgleich aller Pixel untereinander, sodass jedes Pixel bei gleichen Strahlungswerten den gleichen Intensitätswert anzeigt. Die Aufzeichnung der Wärmestrahlung erfolgte integral in einem Wellenlängenbereich zwischen 900 nm und 1700 nm.

Die Berechnung der Temperaturwerte aus den Strahlungswerten erfolgte innerhalb der Software. Der wichtigste Parameter dafür ist der Emissionsgrad ε . Der Emissionsgrad gibt an, wie viel Strahlung ein Körper im Vergleich zu einem idealen Strahler („Schwarzer Strahler“) abgibt und liegt zwischen Null und Eins. Der sogenannte Schwarze Strahler besitzt einen Emissionsgrad von $\varepsilon = 1$, d. h., die Strahlung wird zu 100% emittiert. Gleichzeitig absorbiert er die auf ihn auftreffende Strahlung vollständig, d. h., Transmission und Reflexion treten nicht auf [106]. Demgegenüber besitzt beispielsweise eine spiegelnde Silberoberfläche einen Emis-

onsgrad von $\varepsilon \approx 0,1$, weil sie wenig Strahlung emittiert, dafür aber viel Strahlung aus der Umgebung reflektiert.

Für die Messung der Oberflächentemperatur des Katalysators musste der Emissionsgrad des V_2O_5/TiO_2 -Katalysators bestimmt werden. Dazu wurde der in die Versuchsanlage eingebaute Mikroreaktor auf eine Temperatur von $T_{\text{Reaktor}} = 320^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Thermoelement in der Reaktorbodenplatte. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Bodenplatte und der darauf befindliche Wandkatalysator auf dem gleichen Temperaturniveau befinden. Der Reaktor wurde bis auf den Bereich des Fensters nach außen thermisch isoliert (siehe Unterkapitel 3.1). Anschließend wurde der Emissionsgrad in der Software solange verändert, bis die IR-Kamera auf der Katalysatoroberfläche einen Temperaturwert von $T_{\text{Kamera}} = 320^\circ\text{C}$ anzeigte¹¹. Der im Rahmen dieser Ein-Punkt-Kalibrierung näherungsweise bestimmte Emissionsgrad betrug $\varepsilon = 0,3$ und wurde bei allen Messungen eingestellt. Mit diesem Emissionsgrad wurde eine Mehrpunkt-Kalibrierung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 25 dargestellt und zeigt im untersuchten Temperaturbereich zwischen $T_{\text{Reaktor}} = 180^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Reaktor}} = 320^\circ\text{C}$ eine lineare Abhängigkeit. Mittels der in Abb. 25 angegebenen Gleichung wurden die von der Kamera angezeigten und von der Software aufgezeichneten T_{Kamera} -Werte nachträglich korrekturgerechnet. Auf diese Art und Weise können die Katalysatoroberflächentemperaturen im kalibrierten Temperaturbereich mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden. Bei gemessenen Katalysatortemperaturen von $T_{\text{Kamera}} \gg 320^\circ\text{C}$ wird der lineare Zusammenhang zur Berechnung der Katalysatortemperatur weiterhin angenommen.

¹¹ Dieses Verfahren zur Bestimmung des Emissionsgrades wird beispielsweise in [49] beschrieben.

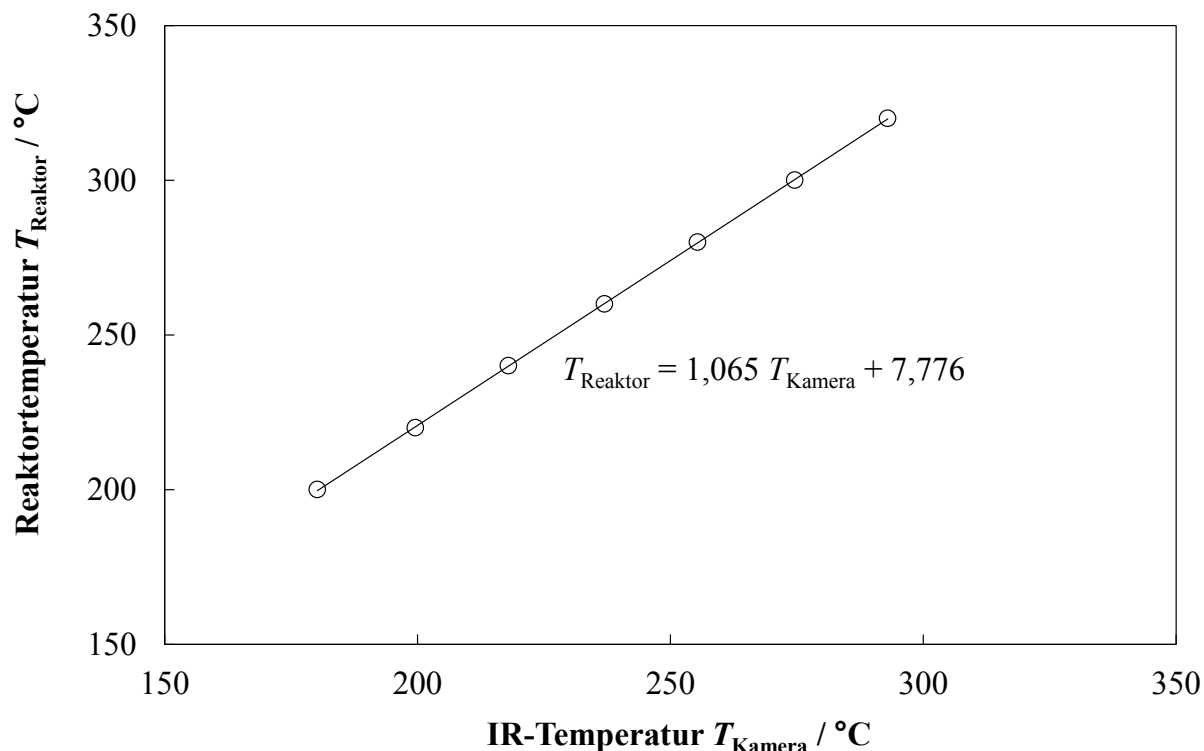


Abb. 25: Kalibrierung der IR-Kamera ($\varepsilon = 0,3$). T_{Reaktor} bezeichnet die mittels Thermoelement in der Bodenplatte gemessene Reaktortemperatur, T_{Kamera} die bei dieser Temperatur von der IR-Kamera gemessene Oberflächentemperatur des Katalysators.

3.3.3 Versuchsdurchführung

Es wurden Versuche unter Variation des Anfangsdruckes, der Mischungszusammensetzung, der Katalysatorschichtdicke, der Reaktortemperatur und des Volumenstroms durchgeführt. In Vorversuchen wurde bestätigt, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die chemische Reaktion nur am Katalysator stattfand und der Anteil der durch den Stahl des Reaktors katalysiert wurde, vernachlässigbar klein ist.

Vor dem Versuch wurden das mechanisch einstellbare Überströmventil auf den jeweiligen Betriebsdruck eingestellt und die Reaktortemperatur auf einen Startwert von $T_{\text{Start}} = 240^\circ\text{C}$ eingestellt. Mit diesem niedrigen Anfangswert der Reaktortemperatur wurde verhindert, dass sofort nach dem Starten der Gasdosierung eine schnelle chemische Reaktion am Katalysator mit möglicher Explosion einsetzt. Vor jedem Versuch wurde die Apparatur auf Dichtigkeit überprüft. Für die Umsatzbestimmung wurde das zu untersuchende Gasgemisch über den Bypass geleitet und solange GC-Messungen durchgeführt, bis die Flächen im Chromatogramm für Sauerstoff und Ethen konstante Werte aufwiesen. Für die Umsatzberechnung wurde jeweils der Mittelwert aus fünf Messungen gebildet.

An diese Vorbereitungen schloss sich der eigentliche Versuch an. Dazu wurde die Gasdosierung vom Bypass auf den Mikroreaktor umgeschaltet (Hähne 9 und 10 in Abb. 24) und die Reaktortemperatur mittels einer linearen Rampe auf den jeweiligen Sollwert erhöht. Die Rampengeschwindigkeit betrug $\Delta T_R = 25^\circ\text{C/h}$. Der Gesamtvolumenstrom betrug während der Aufheizphase $\dot{V}_N = 60 \text{ mL/min}$. Die Oberflächentemperatur des Katalysators wurde während des gesamten Versuchs mit einer NIR-Kamera aufgezeichnet. Nach dem Erreichen der jeweiligen Reaktorsolltemperatur wurde der Gesamtvolumenstrom bei konstanter Mischungszusammensetzung mittels einer linearen Rampe auf definierte Werte erhöht. Die Rampengeschwindigkeit betrug $\Delta \dot{V}_{N,\text{gesamt}}/\Delta t = 6 \text{ mL/min}^2$. Kam es bei diesem Wert des Volumenstroms nicht zur Zündung einer Kettenexplosion in der Gasphase, ausgelöst durch einen Hotspot am Katalysator, wurde der Gesamtvolumenstrom weiter erhöht. Der Übergang der Wärmeexplosion am Katalysator in eine Kettenexplosion in der Gasphase wurde mittels einer parallel zur IR-Kamera aufzeichnenden Highspeed-Kamera verfolgt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die beiden grundsätzlichen sicherheitstechnischen Fragestellungen, die bei der Durchführung heterogen katalysierter Oxidationsreaktionen im Explosionsbereich zu beantworten sind, lauten (vgl. Kapitel 2.2.1):

- Unter welchen Bedingungen verhindert der Mikroreaktor eine Explosionsausbreitung?
- Hat der Katalysator infolge einer Temperaturüberhöhung (Hotspot) oder Wärmeexplosion das Potential als Zündquelle im Mikroreaktor zu wirken?

Diese beiden Fragestellungen werden in den folgenden zwei Unterkapiteln behandelt. Zur Bestimmung der Explosionsgrenzen im Mikroreaktor (erste Fragestellung) wurde eine Explosion in einer Primärkammer vor dem Mikroreaktor gezündet und deren Ausbreitungsverhalten im Mikroreaktor untersucht, bzw. festgestellt, ob der Mikroreaktor die Ausbreitung der Explosion in die Sekundärkammer verhindert. Dem gegenüber wurden gaschromatographische Untersuchungen sowie Messungen mit einer IR-Kamera am Katalysator durchgeführt, um die Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle zu klären (zweite Fragestellung). Die Kenntnis der im ersten Teil ermittelten Explosionsgrenzen ist eine Voraussetzung für die im zweiten Teil durchgeführten Versuche, da der Katalysator nur dann als Zündquelle wirken kann, wenn das Gemisch im Mikroreaktor explosionsfähig ist. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse wurden bereits teilweise veröffentlicht [41], [47], [74], [75].

4.1 Untersuchungen zur Explosionsausbreitung im Mikroreaktor

In diesem Unterkapitel wird ein Untersuchungsverfahren und die dazugehörige Versuchsanordnung beschrieben, die entwickelt wurde, um die Explosionsgrenzen eines Mikroreaktors experimentell zu bestimmen (Abschnitt 4.1.1). Als Zündquelle für das Gasgemisch im Mikroreaktor diente eine von außen einlaufende Detonation. Diese wurde vor dem Eintreten in den Mikroreaktor in einer davor installierten Primärkammer hinsichtlich der Ausbreitungsgeschwindigkeit und des Explosionsdruckes charakterisiert. Verglichen mit anderen Zündquellen, wie einer heißen Oberfläche, einem Funken oder einem explodierenden Draht, stellt eine einlaufende Detonation die stärkste Zündquelle dar. Das heißt, die ermittelten Explosionsgrenzen besitzen auch für andere (schwächere) Zündquellen Gültigkeit. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse wurde in den Abschnitten 4.1.2 und 4.1.3 geprüft, welche sicherheitstechnischen Modelle zur Abschätzung und zur Extrapolation der Detonationsgrenzen in spaltförmigen Mikroreaktoren anwendbar sind. Die erzielten Ergebnisse zur Explosionsausbreitung im Mikroreaktor werden in Abschnitt 4.1.4 zusammengefasst und diskutiert.

4.1.1 Experimentelle Bestimmung der Explosionsgrenzen

Das Ziel der nachfolgend dargestellten Versuche ist die Bestimmung der Explosionsgrenzen für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Mikroreaktor. Dazu wurden Anfangsdrücke verschiedener Ethen/Sauerstoff-Mischung solange verkleinert, bis die in der Primärkammer gezündete Explosion im Mikroreaktor erlosch und in der Sekundärkammer nicht mehr zu einer Zündung führte. Die gemessenen Explosionsdrücke in der Primärkammer, im Reaktor und in der Sekundärkammer dieser Versuche sind in Tab. 15 angegeben. Für dieselben Versuche sind in Tab. 16 die aus den Druck-Zeit-Verläufen berechneten Ausbreitungsgeschwindigkeiten v_{Ex} der Detonation in der Primärkammer, in den drei Abschnitten im Reaktor und in der Sekundärkammer angegeben. Die Positionen der Drucksensoren und die daraus resultierenden Abschnitte für die Angabe der Explosionsgeschwindigkeiten sind in Abschnitt 3.2.2 angegeben. Die Explosionsgeschwindigkeiten wurden bei einzelnen Versuchen auch aus den Aufnahmen einer Highspeed-Kamera ermittelt. Die Einzelbilder einer Highspeed-Aufnahme sind in Abb. 26 für einen Anfangsdruck von $p_0 = 1$ bar dargestellt. Die Auswertung der Bilder im Zeitintervall zwischen $t = 0 \mu\text{s}$ und $t = 16 \mu\text{s}$ ergibt eine Ausbreitungsgeschwindigkeit von $v_{\text{Ex}} = 2250$ m/s im Mikroreaktor und stimmt damit in guter Näherung mit der in Tab. 16 angegebenen von $v_{\text{Ex}} = 2178$ m/s überein.

Tab. 15: Gemessene Explosionsdrücke $p_{\text{Ex},i}$ an den acht Drucksensoren $i = 1 \dots 8$ in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 . $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$; $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

p_0 / bar	Primärkammer		Mikroreaktor				Sekundärkammer	
	$p_{\text{Ex},1} / \text{bar}$	$p_{\text{Ex},2} / \text{bar}$	$p_{\text{Ex},3} / \text{bar}$	$p_{\text{Ex},4} / \text{bar}$	$p_{\text{Ex},5} / \text{bar}$	$p_{\text{Ex},6} / \text{bar}$	$p_{\text{Ex},7} / \text{bar}$	$p_{\text{Ex},8} / \text{bar}$
1	31,8	30,0	16,4	19,3	18,5	21,1	30,9	28,4
0,75	24,2	22,0	12,0	12,3	12,0	13,8	24,1	21,7
0,5	16,7	18,2	6,7	2,9	7,6	11,6	16,4	14,3
0,38	12,2	13,8	4,2	1,9	8,4	9,8	14,4	12,9
0,32	11,4	11,4	3,1	1,5	0,6	0,4	-	-
0,28	9,5	9,9	2,8	1,2	0,6	0,3	-	-

Tab. 16: Gemessene Explosionsgeschwindigkeiten v_{Ex} in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 in der Primärkammer (Pri), in den drei Abschnitten im Mikroreaktor ($\mu 1$, $\mu 2$, $\mu 3$) und in der Sekundärkammer (Sek). $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$; $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

p_0 / bar	$v_{\text{Ex}} (\text{Pri}) / \text{m/s}$	$v_{\text{Ex}} (\mu 1) / \text{m/s}$	$v_{\text{Ex}} (\mu 2) / \text{m/s}$	$v_{\text{Ex}} (\mu 3) / \text{m/s}$	$v_{\text{Ex}} (\text{Sek}) / \text{m/s}$
1	2362	2009	2178	2182	2400
0,75	2401	1272	1959	1949	2363
0,5	2256	868	1277	1286	2400
0,38	2256	839	743	1468	2363
0,32	2240	828	534	400	-
0,28	2273	775	529	390	-

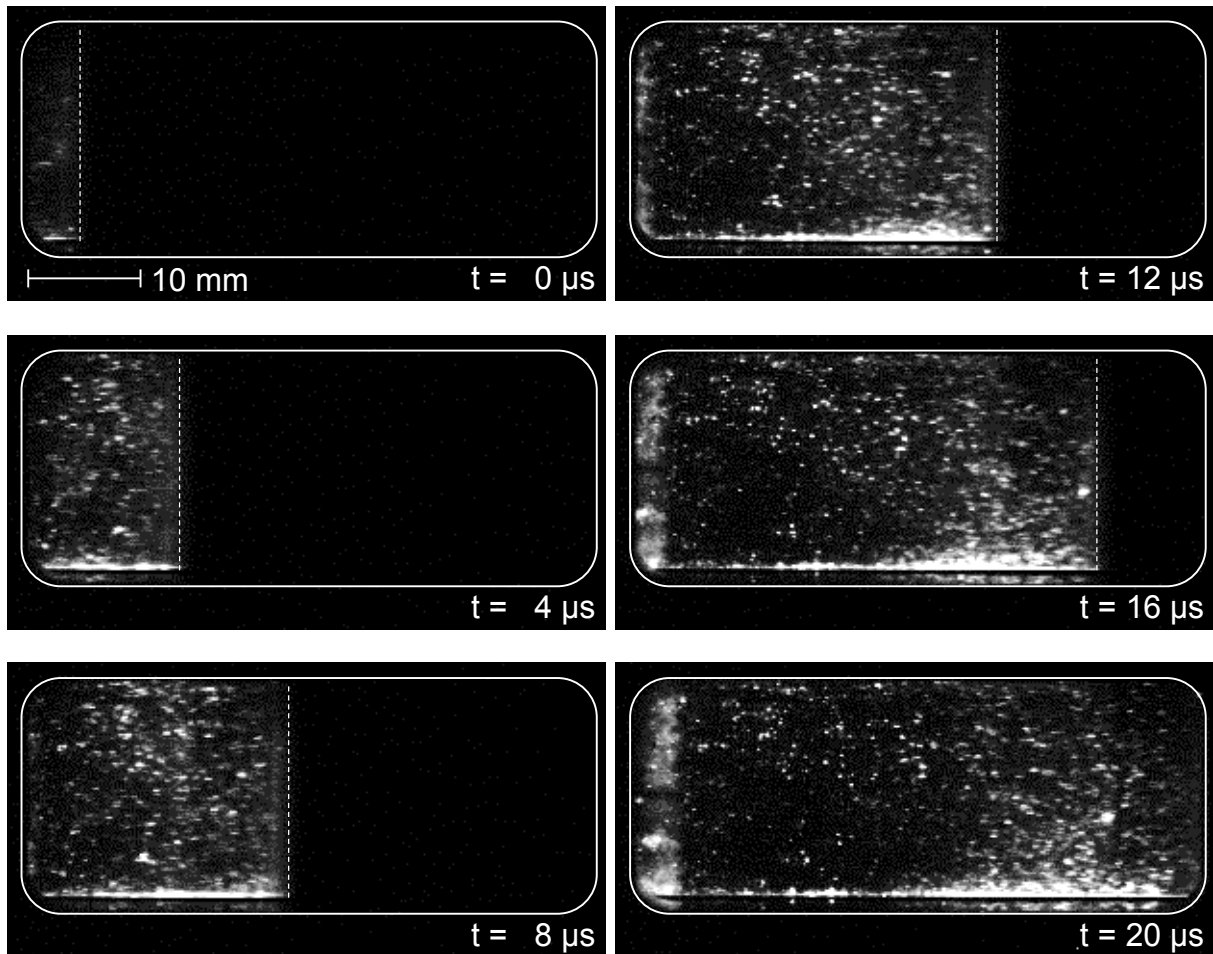


Abb. 26: Highspeed-Aufnahme der Explosionsausbreitung im Mikroreaktor. Der weiße Rahmen markiert die Position des Fensters, die gestrichelte Linie kennzeichnet die Flammenfront. $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 1 \text{ bar}$, $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$; $T_0 = 20^\circ\text{C}$; $f_{\text{Kamera}} = 250 \text{ kHz}$.

Aus den Ergebnissen in Tab. 15 und Tab. 16 lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

1. Bei großen Anfangsdrücken ($p_0 = 1 \text{ bar}$) werden nur geringe Unterschiede hinsichtlich der Detonationsgeschwindigkeit im Mikroreaktor im Vergleich zur Detonationsgeschwindigkeit in der Primär- und Sekundärkammer beobachtet. In diesem Fall breitet sich die Detonation in die Sekundärkammer aus. Die in der Primär- und Sekundärkammer gemessenen maximalen Explosionsdrücke und -geschwindigkeiten stimmen in guter Näherung mit den berechneten Werten für ein makroskopisches Behältnis überein (siehe Tab. 4 in Abschnitt 2.1.1).

2. Bei kleineren Anfangsdrücken ($p_0 = 0,5$ bar und $p_0 = 0,38$ bar) wird die Detonation beim Eintreten in den Mikroreaktor stark abgeschwächt, erkennbar an einer deutlichen Verringerung des Explosionsdrucks und der Detonationsgeschwindigkeit. Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten reduzieren sich im ersten Abschnitt des Mikroreaktors auf bis zu 35% der CJ-Geschwindigkeit und steigen im zweiten und dritten Abschnitt wieder auf etwa 50% der CJ-Geschwindigkeit an. Die Detonation breitet sich in die Sekundärkammer aus, wo die Ausbreitungsgeschwindigkeit wieder Werte in der Nähe der CJ-Geschwindigkeit von etwa 2380 m/s annimmt.
3. Bei Anfangsdrücken unterhalb von $p_0 = 0,32$ bar steigt die Ausbreitungsgeschwindigkeit nach der Abschwächung auf etwa 35% der CJ-Geschwindigkeit im ersten Abschnitt des Mikroreaktors in den folgenden Abschnitten nicht wieder an. Sie sinkt von Abschnitt zu Abschnitt bis hin zu Werten nahe der Schallgeschwindigkeit. In diesem dritten Fall wird keine Explosion in der Sekundärkammer beobachtet.

Somit lässt sich für den Mikroreaktor mit einer Kanalhöhe von $d_{\mu} = 0,25$ mm ein sicherer Anfangsdruck von $p_{0,S} = 0,32$ bar für ein stöchiometrisches Ethen/Sauerstoff-Gemisch hinsichtlich der Totaloxidation angeben. In Abb. 27 und Abb. 28 sind die Explosionsdrücke und -geschwindigkeiten für die drei oben beschriebenen Fälle grafisch dargestellt (Fall 1: weiße Balken, Fall 2: hellgraue Balken und Fall 3: dunkelgraue Balken).

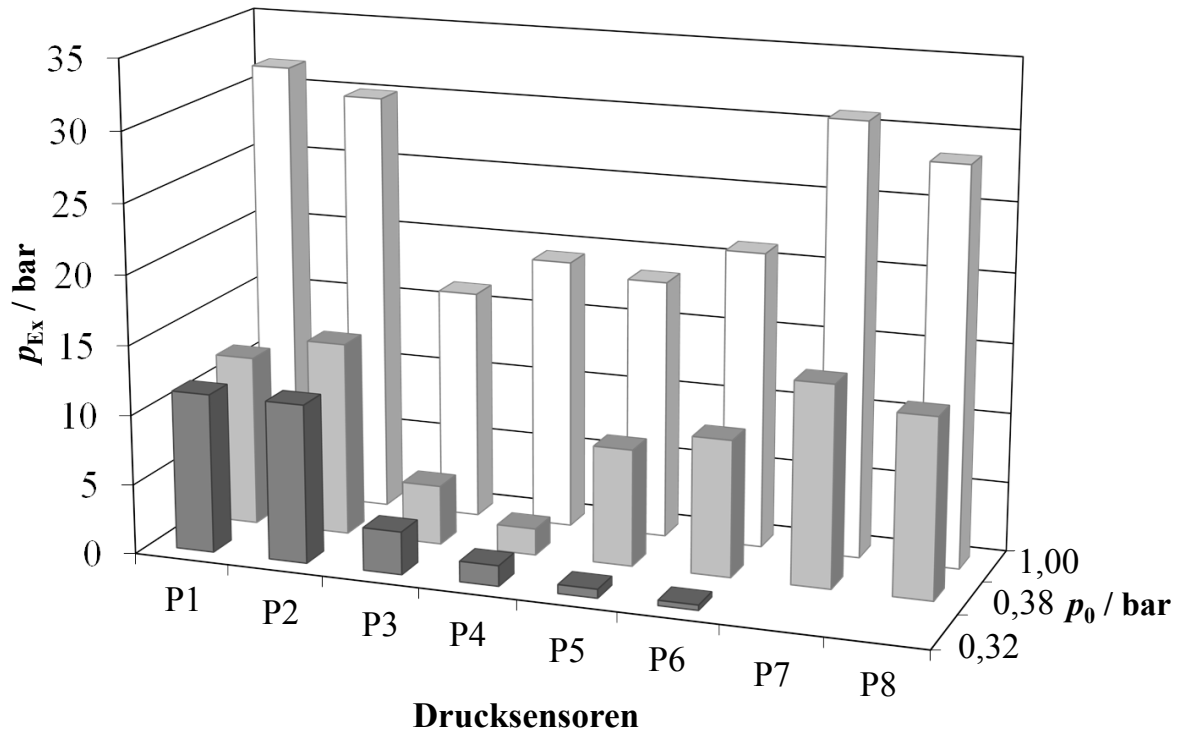


Abb. 27: Gemessene Explosionsdrücke p_{Ex} in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 . P1, P2: Primärkammer; P3–P6: Mikroreaktor; P7, P8: Sekundärkammer. $x_{Eth\ddot{a}n} = 25$ Mol-%; $x_{O_2} = 75$ Mol-%; $d_{\mu} = 0,25$ mm; $T_0 = 20^{\circ}C$.

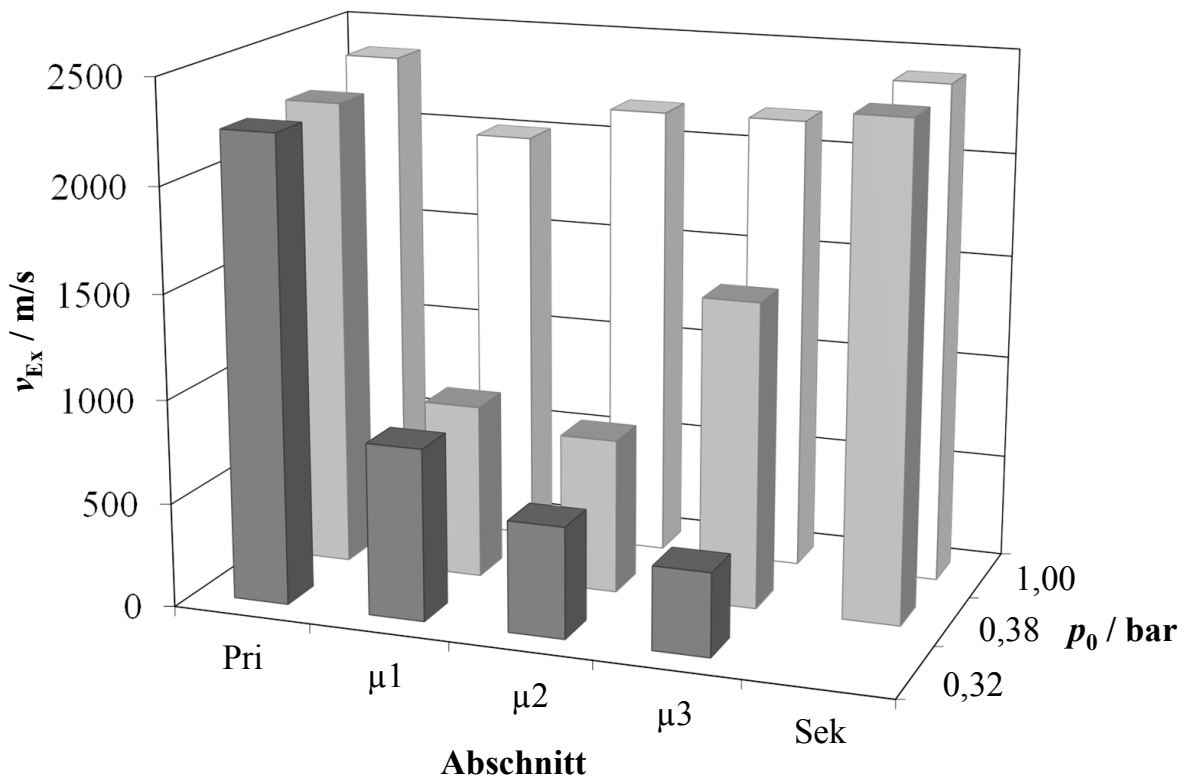


Abb. 28: Gemessene Explosionsgeschwindigkeiten v_{Ex} in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 . Pri: Geschwindigkeit in der Primärkammer; $\mu 1$, $\mu 2$ und $\mu 3$: Geschwindigkeiten in den drei Abschnitten im Mikroreaktor; Sek: Geschwindigkeit in der Sekundärkammer. $x_{Eth\ddot{a}n} = 25$ Mol-%; $x_{O_2} = 75$ Mol-%; $d_{\mu} = 0,25$ mm; $T_0 = 20^{\circ}C$.

Einfluss der Kanalhöhe Eine Vergrößerung der Kanalhöhe des Mikroreaktors führt erwartungsgemäß zu einer Verringerung des sicheren Anfangsdrucks. Dies ist in Abb. 29 dargestellt, indem die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Detonation in Abhängigkeit vom Anfangsdruck für Mikroreaktoren mit unterschiedlichen Kanalhöhen aufgetragen sind. Eine Verdoppelung der Kanalhöhe von $d_{\mu,1} = 0,25$ mm auf $d_{\mu,2} = 0,5$ mm führt zu einer Verkleinerung des sicheren Anfangsdrucks von $p_{0,S1} = 0,32$ bar auf $p_{0,S2} = 0,2$ bar.

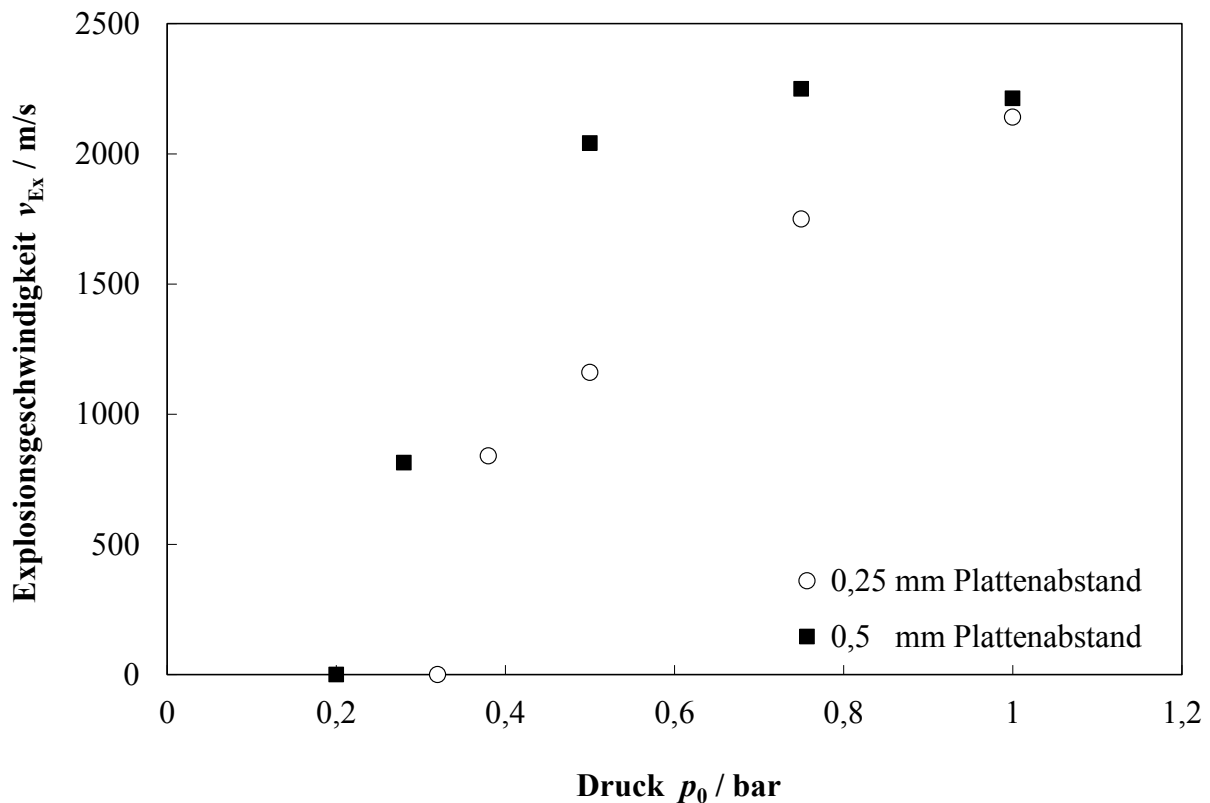


Abb. 29: Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck in Mikroreaktoren mit unterschiedlichen Plattenabständen. Die Geschwindigkeit wurde aus den Druck-Zeit-Diagrammen des ersten (P3) und des letzten Drucksensors (P6) im Reaktor bestimmt. Wenn die Explosion nicht in die Sekundärkammer ausgetreten ist, wird ein Geschwindigkeitswert von Null angegeben ($\hat{=}$ sicherem Anfangsdruck). $x_{\text{Ethen}} = 25$ Mol-%; $x_{\text{O}_2} = 75$ Mol-%; $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

Einfluss der Gemischzusammensetzung Der sichere Anfangsdruck wurde für den Mikroreaktor mit der Kanalhöhe $d_{\mu} = 0,25$ mm für vier verschiedene Ethen/Sauerstoff-Gemische bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 30 dargestellt. Eine Vergrößerung des Ethen-Anteils von 25 Mol-% auf 45 Mol-% im Gemisch mit Sauerstoff führt zu einer Vergrößerung des sicheren Anfangsdrucks von $p_{0,S} = 0,32$ bar auf $p_{0,S} = 0,9$ bar. Für einen direkten Vergleich zwischen

den Detonationsgrenzen im Mikroreaktor und denen in einer makroskopischen Apparatur, wurden die experimentell bestimmten Detonationsgrenzen zu einem Anfangsdruck von $p_0 = 1$ bar extrapoliert und in Abb. 30 ebenfalls eingezeichnet¹².

Bei einem Anfangsdruck von $p_0 = 1$ bar wurde eine untere Detonationsgrenze von 6 Mol-% und eine obere Detonationsgrenze von 46 Mol-% Ethen im Gemisch mit Sauerstoff ermittelt. In einer makroskopischen Apparatur liegt die untere Detonationsgrenze bei 4,1 Mol-% Ethen, die obere bei 60 Mol-% [85]. Da unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine deflagrative Explosionsausbreitung beobachtet wurde, werden die gefundenen Detonationsgrenzen mit den Explosionsgrenzen gleichgesetzt. Die untere Explosionsgrenze gemäß der Norm DIN EN 1839 beträgt 2,7 Mol-%, die obere 81,6 Mol-% [8]. Der für den Mikroreaktor ermittelte Explosionsbereich wird in Abb. 31 dargestellt und mit dem für eine makroskopische Apparatur geltenden Explosionsbereich verglichen. Die Werte der unteren und oberen Explosions- und Detonationsgrenzen sind in Tab. 17 zusammengefasst. Der Vergleich der gemessenen Explosionsgrenzen des Mikroreaktors mit denen für makroskopische Apparaturen in Abb. 31 zeigt, dass der Wert der unteren Explosionsgrenze durch den Mikroreaktor weniger stark beeinflusst wird als der der oberen Explosionsgrenze. Eine stärkere Beeinflussung der OEG durch veränderte Parameter wie Temperatur, Druck oder Oxidationsmittel wird auch in makroskopischen Systemen beobachtet, wohingegen die UEG generell weniger beeinflusst wird [13].

¹² Die Vorgehensweise bei der Extrapolation wird in Abschnitt 4.1.3 beschrieben.

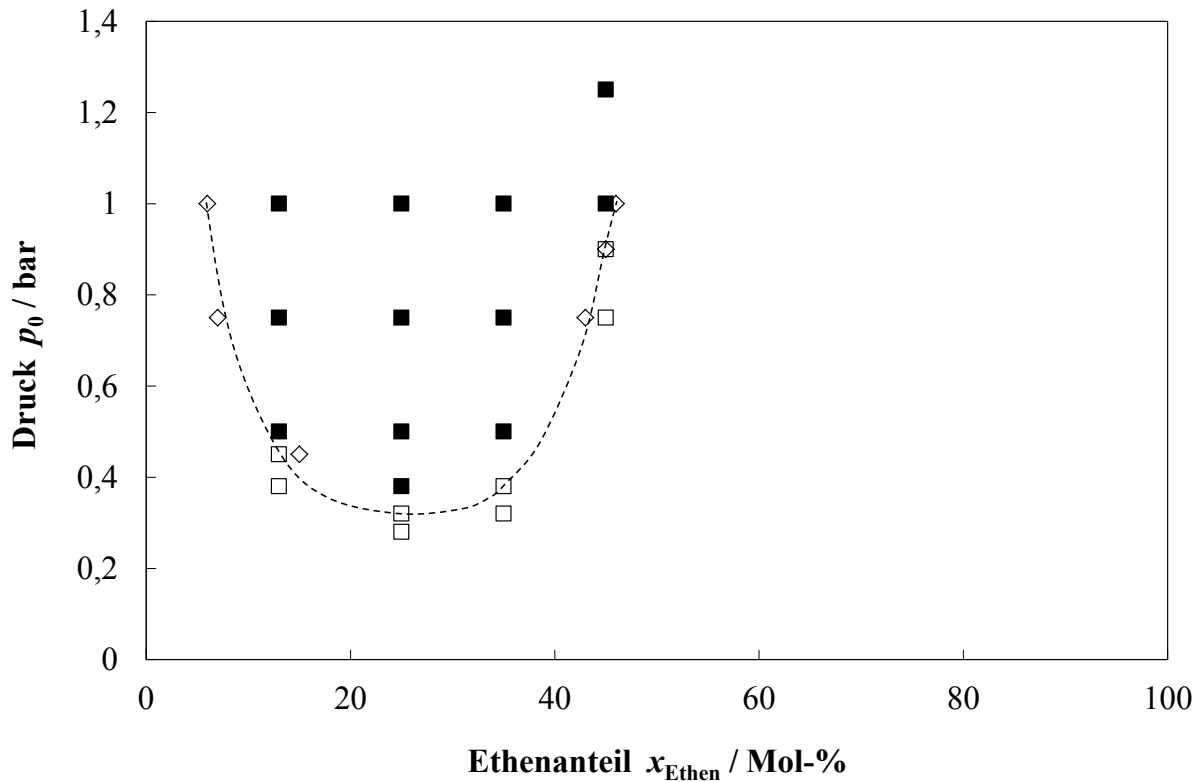


Abb. 30: Beobachtetes Explosionsverhalten in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil x_{Ethen} von Ethen im Gemisch mit Sauerstoff und in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 bei $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Weiße Quadrate: kein Explosionsaustritt in die Sekundärkammer; schwarze Quadrate: Explosionsaustritt in die Sekundärkammer; weiße Raute: berechnete sichere Anfangsdrücke; gestrichelte Linie: Verbindung der gemessenen und berechneten sicheren Anfangsdrücke.

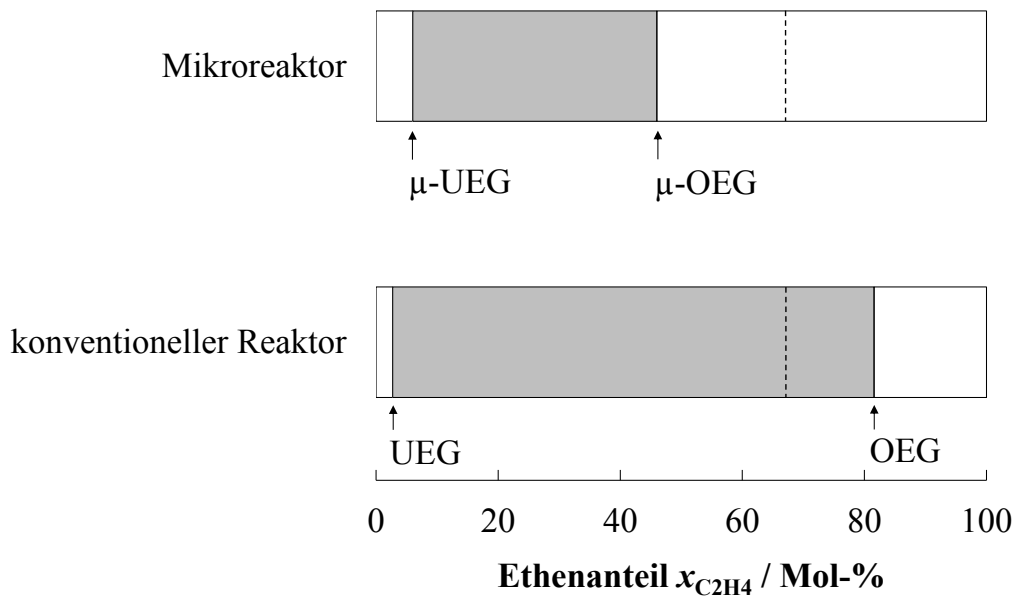


Abb. 31: Explosionsbereich im Mikroreaktor im Vergleich mit dem für eine makroskopische Apparatur¹³. UEG: untere Explosionsgrenze, OEG: obere Explosionsgrenze von Ethen im Gemisch mit Sauerstoff. Gestrichelte Linie: stöchiometrisches Ethen/Sauerstoff-Gemisch für die Partialoxidation zu Ethylenoxid. $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$; $p_0 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

Tab. 17: Gegenüberstellung der Detonationsgrenzen im Mikroreaktor mit einer Kanalhöhe von $d_{\mu} = 0,25$ mm und den Detonations- sowie Explosionsgrenzen¹³ in einer makroskopischen Apparatur für eine binäre Ethen/Sauerstoff-Mischung bei $p_0 = 1$ bar und $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$ [8], [85].

	Mikroreaktor	Makroskopische Apparatur	
	Detonation	Detonation	Explosion
Untere Grenze / Mol-%	6	4,1	2,7
Obere Grenze / Mol-%	46	60	81,6

Einfluss der Reaktortemperatur Der Einfluss der Reaktortemperatur auf den sicheren Anfangsdruck wurde für den Mikroreaktor mit der Kanalhöhe $d_{\mu} = 0,25$ mm und für eine stöchiometrische Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Totaloxidation untersucht. Eine Erhöhung der Reaktortemperatur von 20°C auf 100°C führt zu einer leichten Verkleinerung des sicheren Anfangsdruckes von $p_{0,S,20^{\circ}\text{C}} = 0,32$ bar zu $p_{0,S,100^{\circ}\text{C}} = 0,28$ bar. Eine weitere Erhöhung der Reaktortemperatur auf $T_0 = 180^{\circ}\text{C}$ ging mit einer leichten Vergrößerung des sicheren Anfangsdruckes auf $p_{0,S,180^{\circ}\text{C}} = 0,38$ bar einher. Hinsichtlich der gemessenen maximalen Explosionsdrücke wird eine leichte Abnahme mit steigender Temperatur beobachtet. Ähnliches gilt für die Explosionsgeschwindigkeiten (Tab. 18).

Geringere Explosionsdrücke bei erhöhten Anfangstemperaturen in Mikroreaktoren wurden auch von LIANG et al. [72] beobachtet. In der Literatur wird für Ethen/Sauerstoff/Argon-Mischungen eine Abnahme des Wertes der Detonationszellbreite λ mit steigender Temperatur im Bereich zwischen 300 K und 600 K beobachtet [7], [36]. Dies entspricht einer Verkleinerung des sicheren Plattenabstandes bzw. einer Vergrößerung des sicheren Anfangsdruckes mit steigender Temperatur. Im Temperaturbereich zwischen 20°C und 180°C (293 K – 453 K) wurde in den hier durchgeführten Untersuchungen keine eindeutige Ab- oder Zunahme des sicheren Anfangsdruckes für die stöchiometrische Mischung hinsichtlich der Totaloxidation beobachtet.

¹³ nach DIN EN 1839

Tab. 18: Gemessene Explosionsdrücke p_{Ex} an den vier Drucksensoren im Mikroreaktor (P3–P6) und Explosionsgeschwindigkeiten v_{Ex} in den drei Abschnitten des Mikroreaktors ($\mu 1$, $\mu 2$, $\mu 3$) in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur T_0 . $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $d_{\mu} = 0,25 \text{ mm}$; $p_0 = 0,5 \text{ bar}$.

$T_0 / ^\circ\text{C}$	Explosionsdrücke $p_{\text{Ex}} / \text{bar}$				Explosionsgeschwindigkeiten $v_{\text{Ex}} / \text{m/s}$		
	P3	P4	P5	P6	$\mu 1$	$\mu 2$	$\mu 3$
20	6,7	2,9	7,6	11,6	868	1277	1286
100	5,5	2,9	5,7	6,1	868	1305	1051
180	4,5	2,4	4,0	8,6	828	1109	1171

Einfluss des Volumenstroms Der Einfluss des Volumenstroms auf den sicheren Anfangsdruck wurde für den Mikroreaktor mit der Kanalhöhe $d_{\mu} = 0,25 \text{ mm}$ sowohl für eine stöchiometrische Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Totaloxidation untersucht, als auch für eine brennstoffreichere Mischung bestehend aus 45 Mol-% Ethen und 55 Mol-% Sauerstoff. Die Untersuchungen wurden bei einer Temperatur von $T_0 = 20^\circ\text{C}$ durchgeführt. Volumenströme im Bereich zwischen $\dot{V}_N = 7,5 \text{ mL/min}$ und $\dot{V}_N = 300 \text{ mL/min}$ führten dabei zu keiner signifikanten Veränderung der sicheren Anfangsdrücke verglichen mit den Experimenten ohne Strömung. Dies ist zu erwarten, da die Explosion in der Primärkammer gezündet wurde und beim Eintreten in den Mikroreaktor Geschwindigkeiten von ca. 2400 m/s aufweist. Dem gegenüber sind die sich aus den Volumenströmen ergebenden Strömungsgeschwindigkeiten vernachlässigbar klein (0,008 m/s bis 3,333 m/s) und haben keinen Einfluss auf eine bereits ausgebildete Detonation. Befindet sich die Explosion dagegen erst in der Entstehungsphase (Zündung erfolgt z. B. im Mikroreaktor), hat der Volumenstrom einen stärkeren Einfluss auf die Stabilität der Flamme [42], [119].

4.1.2 Anwendung der Lambda-Regel

Die sichere Kanalhöhe hinsichtlich der Unterdrückung einer detonativen Explosionsausbreitung lässt sich allgemein über den Wert der Detonationszellbreite λ mittels der Lambda-Regel abschätzen. Für rechteckige Kanäle finden sich in der Literatur zwei verschiedene Lambda-Regeln (Gl. 6 und Gl. 8 auf S. 37). Im Folgenden werden diese beiden Abschätzungsmodelle auf ihre Gültigkeit für den hier eingesetzten Mikroreaktor hin untersucht.

Die untersuchten Mikrokanäle besitzen eine Breite von $b = 20 \text{ mm}$ und Kanalhöhen von $d_{\mu,1} = 0,25 \text{ mm}$ und $d_{\mu,2} = 0,5 \text{ mm}$. Nach dem Abschätzungsmodell A erhält man mit diesen Werten eine sichere Kanalhöhe des Mikroreaktors $d_{\mu,S}$ in Abhängigkeit von der Zellbreite

nach Gl. 24. Das Abschätzungsmodell B berücksichtigt die Kanalhöhe und -breite nicht (Gl. 25). Somit ist eine Detonationsausbreitung nach Modell A dann nicht mehr möglich, wenn der Wert der Kanalhöhe kleiner ist als ein Sechstel der Detonationszellbreite. Nach Modell B reicht es aus, wenn die Kanalhöhe kleiner ist als die Detonationszellbreite.

$$\text{Modell A: } d_{\mu,S} < \lambda / 6 \quad \text{Gl. 24}$$

$$\text{Modell B: } d_{\mu,S} < \lambda \quad \text{Gl. 25}$$

In Abb. 32 sind experimentell bestimmte Werte der Zellbreite in Abhängigkeit vom Anfangsdruck für ein stöchiometrisches Ethen/Sauererstoff-Gemisch hinsichtlich der Totaloxidation aufgetragen. Aus diesen Werten der Zellbreite wurden nach Gl. 24 und Gl. 25 die sicheren Kanalhöhen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck berechnet und ebenfalls in Abb. 32 eingezeichnet. Weiterhin sind die experimentell bestimmten sicheren und unsicheren Anfangsdrücke hinsichtlich der Explosionsausbreitung in die Sekundärkammer für die beiden untersuchten Kanalhöhen eingezeichnet.

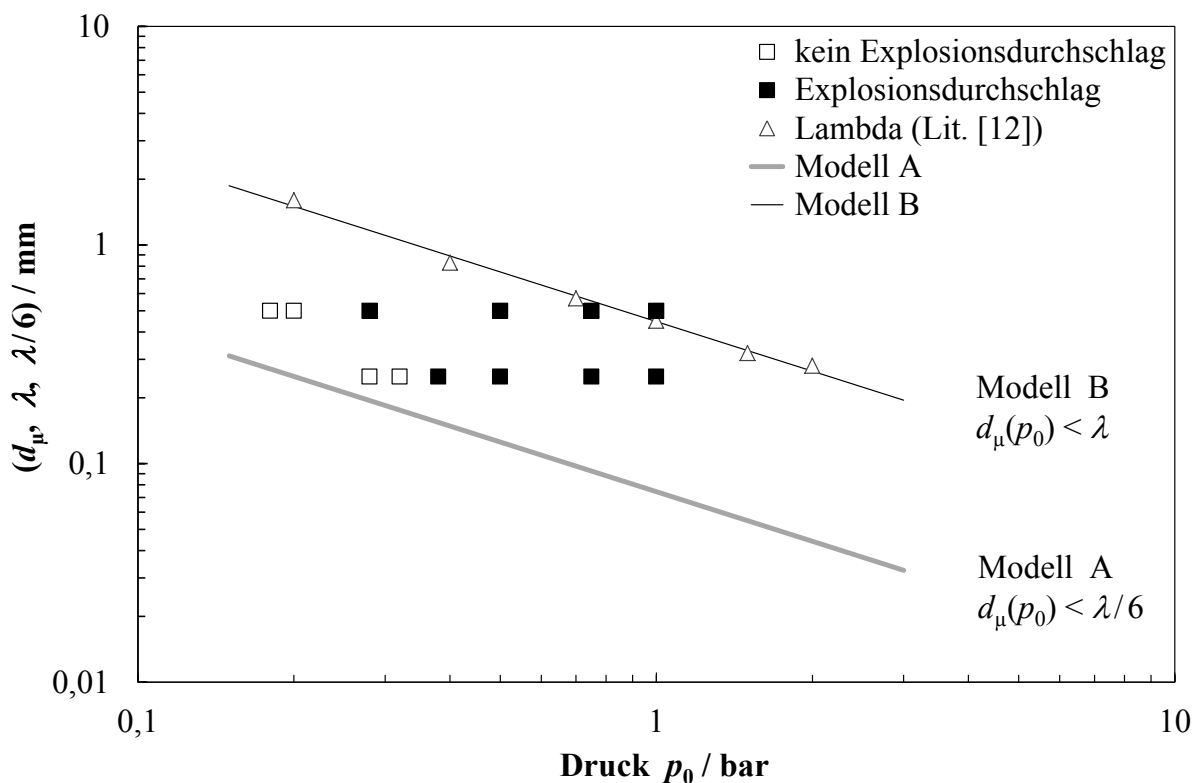


Abb. 32: Anwendung der Lambda-Regeln auf den untersuchten Mikroreaktor. $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

Die sicheren Anfangsdrücke $p_{0,S}$ nach den Abschätzungsmodellen A und B lassen sich aus Abb. 32 für die beiden Kanalhöhen des Mikroreaktors ermitteln. Diese werden in Tab. 19 mit den experimentell bestimmten sicheren Anfangsdrücken verglichen. Es lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- **Modell A ($d_{\mu,S} < \lambda / 6$)**

Für eine Kanalhöhe von $d_{\mu,1} = 0,25$ mm ergibt sich ein sicherer Anfangsdruck von $p_{0,S1} = 0,19$ bar. Der experimentell bestimmte Wert liegt bei $p_{0,S1} = 0,32$ bar. Für einen Kanalhöhe von $d_{\mu,2} = 0,5$ mm ergibt sich ein sicherer Anfangsdruck von $p_{0,S2} = 0,07$ bar. Der experimentell bestimmte Wert liegt bei $p_{0,S2} = 0,2$ bar. Verglichen mit dem Experiment liefert das Abschätzungsmodell A somit etwas kleinere sichere Anfangsdrücke. Da die untersuchten Mikroreaktoren detonative Explosionsausbreitungen auch bei größeren als den berechneten Anfangsdrücken verhindern, stellt das Modell A eine konservative (auf der sicheren Seite liegende) Abschätzung dar und wird in Abschnitt 4.1.3 zur Extrapolation der Detonationsgrenzen verwendet.

- **Modell B ($d_{\mu,S} < \lambda$)**

Aus Tab. 19 geht hervor, dass nach dem Abschätzungsmodell B größere sichere Anfangsdrücke berechnet als experimentell beobachtet werden. Modell B ist demnach nicht geeignet, um sichere Anfangsdrücke bzw. Kanalhöhen für den hier vorliegenden Mikroreaktor abzuschätzen.

Tab. 19: Gegenüberstellung der berechneten sicheren Anfangsdrücke mit den experimentell bestimmten sicheren Anfangsdrücken. $x_{\text{Ethen}} = 25$ Mol-%; $x_{\text{O}_2} = 75$ Mol-%; $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

Kanalhöhe d_{μ} / mm	$p_{0,S}$ / bar		
	Modell A	Modell B	experimentell
0,25	0,19	2,23	0,32
0,50	0,07	0,86	0,20

4.1.3 Extrapolation der experimentell bestimmten Detonationsgrenzen

Für den Mikroreaktor mit einer Kanalhöhe von $d_{\mu} = 0,25$ wurden Detonationsgrenzen experimentell bei Anfangsdrücken von $p_0 < 1$ bar ermittelt. Eine Extrapolation zu größeren Anfangsdrücken wurde aus zwei Gründen durchgeführt. Einerseits können die Detonationsgren-

zen des Mikroreaktors bei größeren Drücken, wie z. B. bei $p_0 = 1$ bar, direkt mit denen makroskopischer Apparaturen verglichen werden. Andererseits ist die Kenntnis der Detonationsgrenzen bei größeren Anfangsdrücken für die technische Prozessführung von Bedeutung. Beispielsweise wird der konventionelle EO-Prozess bei Drücken im Bereich zwischen 10 bar und 30 bar durchgeführt, um größere Raum-Zeit-Ausbeuten zu erhalten. In der Mikroverfahrenstechnik ist der Betrieb bei größeren Anfangsdrücken neben Gründen der Prozessintensivierung oftmals auch wegen der höheren Druckverluste infolge der kleinen Abmessungen notwendig.

An dieser Stelle muss zwischen den Detonationsgrenzen im Speziellen und den Explosionsgrenzen im Allgemeinen unterschieden werden. In Abschnitt 4.1.1 („Einfluss der Gemischzusammensetzung“) wurden die Detonationsgrenzen mit den Explosionsgrenzen gleichgesetzt, weil bei den gegebenen Anfangsdrücken keine Deflagrationen beobachtet wurden. Bei einer Extrapolation zu deutlich höheren Anfangsdrücken kann das Auftreten von Deflagrationen nicht a priori ausgeschlossen werden. Bei den nachfolgend berechneten Grenzen handelt es sich wegen der zugrunde gelegten Modelle um Detonationsgrenzen. Die Vorgehensweise bei der Extrapolation lässt sich wie folgt beschreiben:

1. Entlang der zu ermittelnden Detonationsgrenze muss die berechnete sichere Kanalhöhe der Kanalhöhe des verwendeten Mikroreaktors entsprechen (hier: $d_{\mu} = 0,25$ mm). Die sichere Kanalhöhe lässt sich unter Anwendung der Lambda-Regel aus der Zellbreite λ berechnen (Gl. 26). Die Anwendbarkeit der Lambda-Regel (Abschätzungsmodell A) auf den untersuchten Mikroreaktor wurde in Abschnitt 4.1.2 gezeigt.

$$d_{\mu,S} = 0,25 \text{ mm} = \lambda / 6 \quad \text{Gl. 26}$$

2. Werte für die Zellbreite λ lassen sich aus der Länge der Induktionszone L_i für Konzentrations-Druck-Wertepaare $(c_{O_2}; p_0)$ verschiedener Ethen/Sauerstoff-Mischungen nach Gl. 27 berechnen (vgl. Abschnitt 2.1.1).

$$\lambda = g \cdot L_i = g \cdot v_{CJ} \cdot a \cdot \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \frac{1}{c_{O_2}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Gl. 27}$$

Für die Konstanten a und E_A wurden Werte aus [46] eingesetzt: $E_A = 115,137$ kJ/mol; $a = 3,5 \times 10^{-12}$ s·mol/L. Für den Proportionalitätsfaktor g wurde ein Wert von $g = 80$ eingesetzt (siehe Abschnitt 2.1.1 auf S. 39). Die Sauerstoffkonzentration c_{O_2} einer gegebenen Ethen/Sauerstoff-Mischung wurde nach dem idealen Gasgesetz berechnet. Die Werte der CJ-Detonationsgeschwindigkeit v_{CJ} , der Anfangsdichte ρ_0 , der Dichte nach der Stoßwelle ρ und der Temperatur T nach der Stoßwelle wurden mit dem Programm GasEQ [84] berechnet. Die nach dem CJ-Modell berechneten Detonationsgeschwindigkeiten stimmen bei Anfangsdrücken von $p_0 > 0,75$ bar gut mit den im Mikroreaktor beobachteten überein (siehe Abschnitt 4.1.1). Die berechneten CJ-Detonationsgeschwindigkeiten können daher bei Drücken oberhalb von $p_0 = 0,75$ bar zur Berechnung der Detonationsgrenzen verwendet werden. Bei kleineren Anfangsdrücken treten dagegen stärkere Abweichungen auf, sodass die Berechnung der Detonationsgrenzen im Mikroreaktor mit den berechneten CJ-Detonationsgeschwindigkeiten im Anfangsdruckbereich $p_0 < 0,75$ bar mit Abweichungen verbunden ist.

3. Die extrapolierten Detonationsgrenzen ergeben sich aus denjenigen Konzentrations-Druck-Wertepaaren, aus denen nach Gl. 26 und Gl. 27 einen Wert für die sichere Kanalhöhe von $d_{\mu,S} = 0,25$ mm berechnet wird.

Auf diese Art und Weise wurden die Detonationsgrenzen bis zu Anfangsdrücken von $p_0 = 10$ bar extrapoliert (Abb. 33). Für einen Anfangsdruck von $p_0 = 10$ bar wurde eine untere Detonationsgrenze von 3 Mol-% und eine obere Detonationsgrenze von 62 Mol-% Ethen im Gemisch mit Sauerstoff berechnet. Bei einem Anfangsdruck von $p_0 = 1$ bar erhält man eine UEG von 6 Mol-% und eine OEG von 46 Mol-%. Das heißt, bei Drücken von $p_0 \leq 10$ bar befindet sich die stöchiometrische Ethen/Sauerstoff-Mischung für die Partialoxidation zu Ethylenoxid außerhalb des Mikro-Detonationsbereichs (gestrichelte Linie in Abb. 33).

Wie zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, bezieht sich diese Aussage ausschließlich auf die detonative Explosionsausbreitung. Deflagrationen wurden bei Anfangsdrücken von $p_0 \leq 1,3$ bar nicht beobachtet, bei erhöhten Drücken und Temperaturen treten Deflagrationen im Mikroreaktor jedoch auf (siehe Abschnitt 4.2.3 auf S. 113). Die Diskussion zur Berücksichtigung der Deflagrationsgrenzen bei größeren Drücken und Temperaturen erfolgt in Abschnitt 4.2.4 auf S. 120.

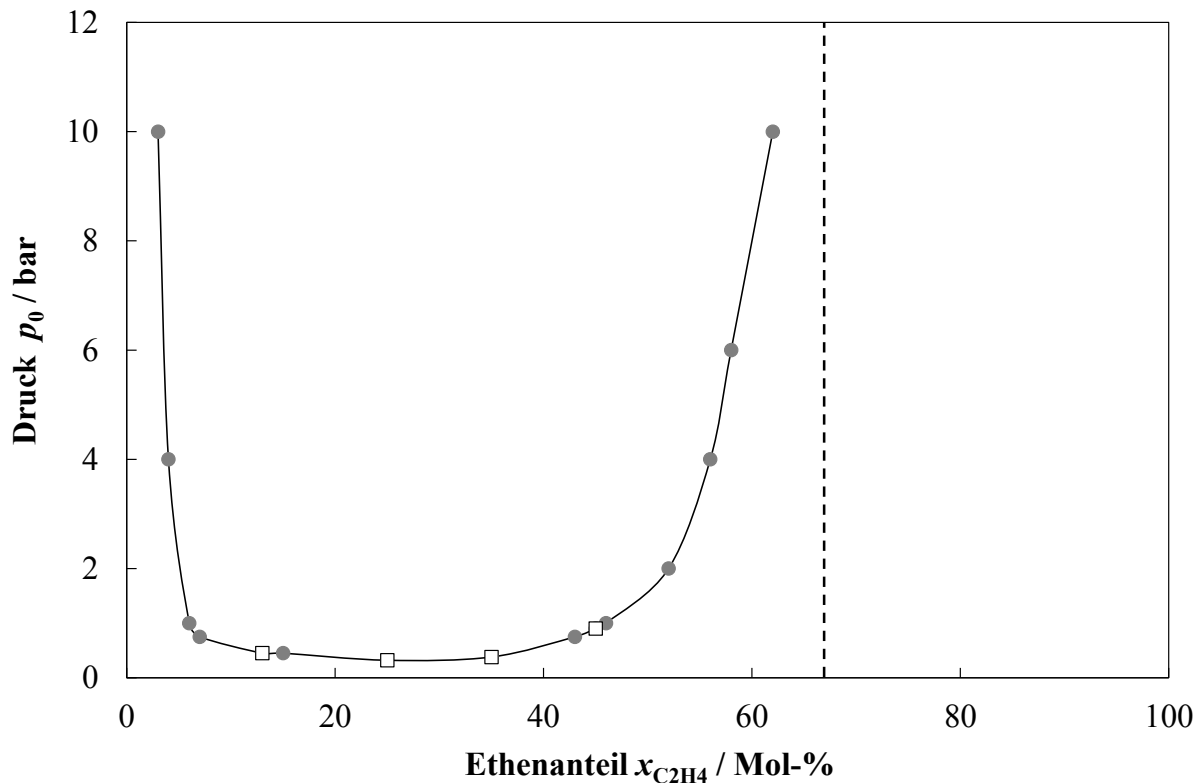


Abb. 33: Experimentell bestimmte sowie berechnete Detonationsgrenzen für das Stoffsystem Ethen/Sauerstoff in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 . Weiße Quadrate: experimentell bestimmte sichere Anfangsdrücke; graue Kreise: berechnete sichere Anfangsdrücke; durchgezogene Linie: Verbindung der gemessenen und berechneten sicheren Anfangsdrücke; gestrichelte Linie: stöchiometrisches Ethen/Sauerstoff-Gemisch für die Partialoxidation zu Ethylenoxid. $T_0 = 20^\circ\text{C}$; $d_\mu = 0,25$ mm.

4.1.4 Diskussion der gemessenen/berechneten Detonationsgrenzen

Die Ergebnisse der Untersuchungen dieses Unterkapitels lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen ($p_0 \leq 1,3$ bar, $T_0 = 20^\circ\text{C}$, $d_\mu = 0,25$ mm; 0,5 mm) wurden im Mikroreaktor nur Detonationen, jedoch keine stabilen Deflagrationen beobachtet. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen aus der wissenschaftlichen Literatur (Abschnitt 2.2.2), obwohl eine deflagrative Explosionsausbreitung im hier vorliegenden Mikroreaktor möglich wäre, wenn man ganz allgemein von der STK Löschabstand ausgeht. Der Löschabstand einer stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Totaloxidation beträgt $d_q = 0,124$ mm für zwei parallele Platten bei $p_0 = 1$ bar und $T_0 = 25^\circ\text{C}$ (Abschnitt 2.1.2). Deflagrationen wurden im Mikroreaktor experimentell nur bei größeren Anfangsdrücken und Temperaturen beobachtet (siehe Abschnitt 4.2.3 auf S. 113).

2. In Abhängigkeit vom Anfangsdruck wurden drei verschiedene Ausbreitungsmodi der Detonation beobachtet (Abb. 28). Bei großen Anfangsdrücken werden nur geringe Unterschiede hinsichtlich der Detonationsgeschwindigkeit im Mikroreaktor im Vergleich zur Detonationsgeschwindigkeit in makroskopischen Rohren beobachtet. Bei kleineren Anfangsdrücken wird eine reduzierte Ausbreitungsgeschwindigkeit von $v_{\text{Det}} \approx 0,35 v_{\text{CJ}}$ beobachtet. In beiden Fällen tritt die Explosion aus dem Mikroreaktor aus und führt zu einer Zündung in der Sekundärkammer. Bei noch geringeren Drücken verhindert der Mikroreaktor die Detonationsausbreitung.

Das Auftreten verschiedener Ausbreitungsmodi steht im Einklang mit Beobachtungen aus anderen Untersuchungen [79], [115] (S. 25), [118].

3. Die sichere Kanalhöhe des Mikroreaktors, unterhalb derer die Ausbreitung einer Detonation nicht möglich ist, kann mit dem Abschätzungsmodell A der Lambda-Regel qualitativ überschlagen werden: $d_{\mu,S} < \lambda / 6$. Die Berechnung nach dem Modell B ($d_{\mu,S} < \lambda$) führt dagegen zu einer Überschätzung der sicheren Kanalhöhe und kann nicht angewandt werden.

Die Zellbreite einer stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Totaloxidation beträgt $\lambda = (0,75 \pm 0,28) \text{ mm}^{14}$. Daraus ergibt sich eine sichere Kanalhöhe von $d_{\mu,S} = (0,125 \pm 0,046) \text{ mm}$ bei einem Druck von $p_0 = 1 \text{ bar}$. Da die Zellbreite in der Nähe der stöchiometrischen Gemischzusammensetzung ein Minimum besitzt, gilt die mit diesem Wert abgeschätzte sichere Kanalhöhe in guter Näherung für alle Mischungszusammensetzungen. Das heißt, für Kanalhöhen von $d_{\mu} < 0,125 \text{ mm}$ verschwindet der Detonationsbereich (Tab. 20). Demgegenüber weisen die untersuchten Mikroreaktoren Kanalhöhen von $d_{\mu} \geq 0,25 \text{ mm}$ auf, sodass der Detonationsbereich hier nicht vollständig verschwindet.

Eine Vergrößerung des Anfangsdruckes, wie sie für die technische Prozessführung relevant sein kann, führt zu einer Verkleinerung der sicheren Kanalhöhe (Gl. 4 auf S. 36). Beispielsweise erhält man bei einem Anfangsdruck von $p_0 = 10 \text{ bar}$ nach extrapolierten Werten der Zellbreite λ von BRANDES et al. [12] eine sichere Kanalhöhe des Mikroreaktors von $d_{\mu,S} \approx 0,01 \text{ mm}$ (Tab. 20). Kanalhöhen deutlich unterhalb von $d_{\mu} = 0,1 \text{ mm}$ sind jedoch für den großtechnischen Einsatz fertigungstechnisch kaum realisierbar und außerdem mit einem sehr großen Druckverlust und damit einherge-

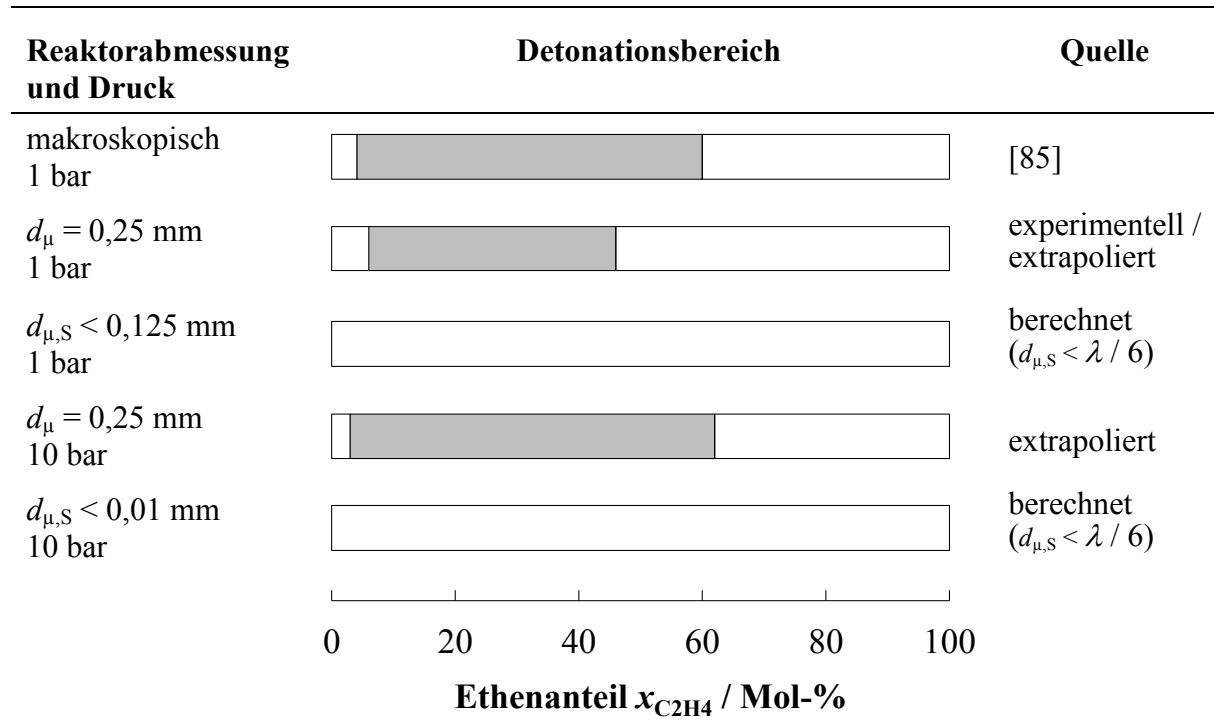
¹⁴ Der angegebene Bereich resultiert aus unterschiedlichen Werten für die Zellbreite λ [12], [36], [85].

hend hohen Betriebskosten verbunden. Sofern aus reaktionstechnischer Sicht nicht die durchschlagfähigste Mischung von Interesse ist, sondern eine weniger durchschlagfähige und dies mit Mitteln der Prozessleittechnik sichergestellt werden kann, sind auch Mikroreaktoren mit größeren als der abgeschätzten sicheren Kanalhöhe einsetzbar. Diese Aussage gilt jedoch nur unter der Bedingung, dass die Konzentrationsgrenzen der Detonationsausbreitung bekannt sind.

4. Diese noch offene Fragestellung wurde durch die Bestimmung der Konzentrationsgrenzen quantitativ beantwortet. Für Ethen im Gemisch mit Sauerstoff wurde eine untere Explosionsgrenze¹⁵ von $x_{\text{Ethen}} = 6$ Mol-% und eine obere Explosionsgrenze von $x_{\text{Ethen}} = 46$ Mol-% bestimmt (Tab. 20). Die experimentelle Bestimmung der Explosionsgrenzen wurde mit Ethen als Stellvertreter der Explosionsgruppe II B durchgeführt. Demzufolge gelten die ermittelten Grenzen für alle Gase innerhalb dieser Explosionsgruppe. Für alle weniger durchschlagfähigen Gase der Explosionsgruppe II A stellen die ermittelten Grenzen eine aus sicherheitstechnischer Sicht konservative Abschätzung dar (vgl. Abschnitt 2.1.2). Für Rahmenbedingungen, die von den hier vorliegenden abweichen (Geometrie; Druck; Temperatur; andere, durchschlagfähigere Gase), muss der Explosionsbereich neu ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde innerhalb des Gemeinschaftsausschusses „Mikroverfahrenstechnik“ der beiden Normenausschüsse „Laborgeräte und Laboreinrichtungen“ und „Chemischer Apparatebau“ unter Mitwirkung der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) die Spezifikation DIN SPEC 12981 erarbeitet [23]. Darin wird ein sicherheitstechnisches Prüfverfahren für mikrostrukturierten Komponenten beschrieben, die im Explosionsbereich betrieben werden sollen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen lieferten Grundlagenwissen für die Erarbeitung dieser Spezifikation.

¹⁵ Bei $p_0 = 1$ bar sind die Explosionsgrenzen identisch mit den Detonationsgrenzen (siehe S. 90).

Tab. 20: Gegenüberstellung der Detonationsbereiche (graue Bereiche) einer binären Ethen/Sauerstoff-Mischung für verschiedene Reaktoren und Drücke ($T = 20^\circ\text{C}$). Bei Abmessungen unterhalb der für den jeweiligen Druck sicheren Kanalhöhe $d_{\mu,S}$ verschwindet der Detonationsbereich. Die Deflagrationsgrenzen sind hier nicht berücksichtigt.



4.2 Untersuchungen zur Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle

Die Ergebnisse des vorangegangenen Unterkapitels zeigen, innerhalb welchen Konzentrationsbereiches eine detonative Explosionsausbreitung im Mikroreaktor möglich ist. Wird mit Gasmischungen innerhalb des in Abb. 33 dargestellten Mikro-Explosionsbereiches gearbeitet, müssen Zündquellen vermieden werden (sekundärer Explosionsschutz). In diesem Unterkapitel soll geklärt werden, unter welchen Bedingungen ein Hotspot bzw. eine Wärmeexplosion am Katalysator zur Zündung einer Kettenexplosion in der Gasphase führen kann. Die Grundlagen dazu wurden in Abschnitt 2.2.3 diskutiert. Zu untersuchende Einflussgrößen sind die Reaktortemperatur, der Volumenstrom, die Katalysatorschichtdicke und der Druck. Die Reaktortemperatur beeinflusst die lokale Wärmeproduktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion. Der Volumenstrom wirkt sich auf die Wärmeproduktion aus, wenn die Reaktion nicht mehr kinetisch kontrolliert, sondern durch die Dosierung limitiert wird. Dies ist bei einem großen Anteil an Totaloxidation möglich. Die Schichtdicke des Wandkatalysators beeinflusst die Wärmeabfuhrleistung des Mikroreaktors. Der Anfangsdruck wirkt sich stark auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase und damit auf die Zündfähigkeit der Gasmischung aus. Die erzielten Ergebnisse zur Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle werden in Abschnitt 4.2.4 diskutiert.

4.2.1 Einfluss der Reaktortemperatur und des Volumenstroms

Nachfolgend werden Versuchsergebnisse für vier verschiedene Reaktortemperaturen dargestellt: $T_R = (240^\circ\text{C}; 280^\circ\text{C}; 300^\circ\text{C}; 320^\circ\text{C})$. Für jede dieser Reaktortemperaturen wurde der Volumenstrom variiert. Die Untersuchungen wurden mit einer stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Totaloxidation bei einem Druck von $p_0 = 10$ bar und einer Kanalhöhe des Mikroreaktors von $d_\mu = 0,25$ mm durchgeführt, d. h. mit einer Gasmischung innerhalb des Mikro-Explosionsbereiches (siehe Abb. 33). Während der Versuche wurde die Temperaturverteilung auf der Katalysatoroberfläche mit einer NIR-Kamera erfasst. Die Werte der Hotspot-Temperaturen ΔT_{HS} dieser Versuche sind in Abb. 34 dargestellt. Der ΔT_{HS} -Wert bezeichnet die größte gemessene Oberflächentemperatur des Katalysators abzüglich der Reaktortemperatur.

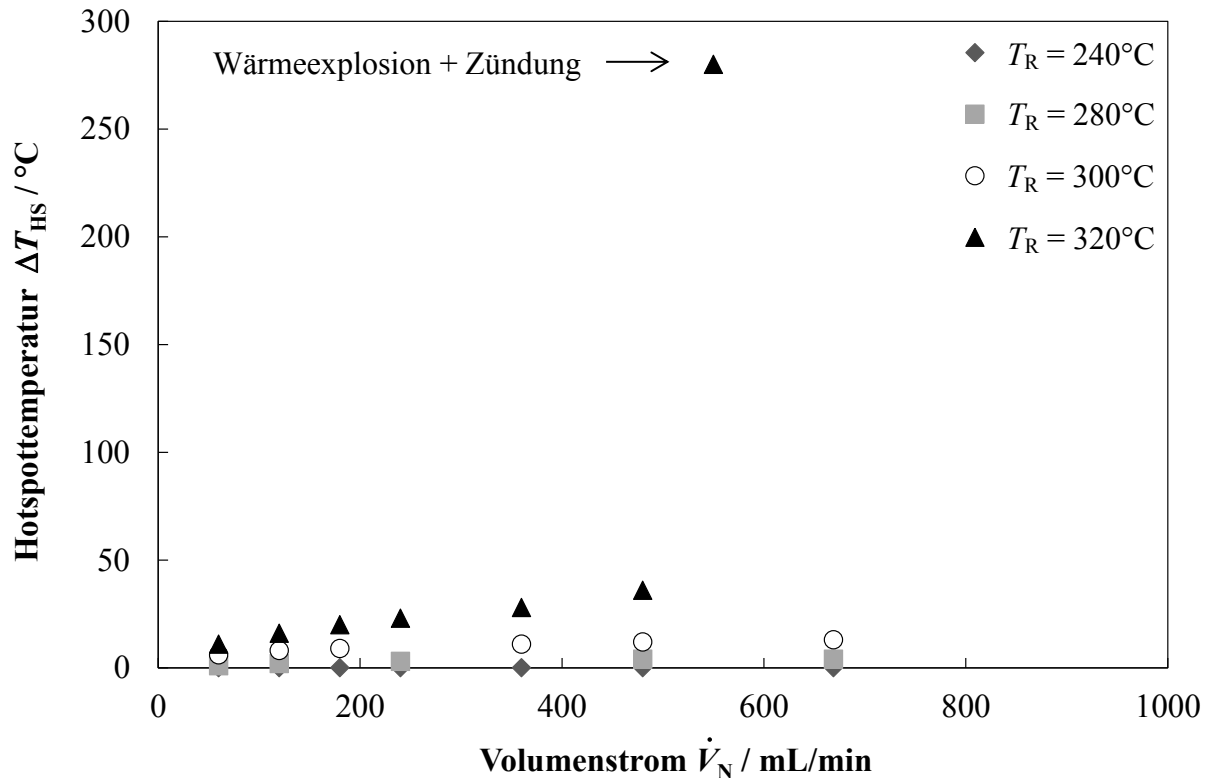


Abb. 34: Gemessene maximale Hotspottemperaturen in Abhängigkeit vom Volumenstrom bei verschiedenen Reaktortemperaturen. $x_{\text{Ethen}} = 25$ Mol-%; $x_{\text{O}_2} = 75$ Mol-%; $p_0 = 10$ bar; $d_\mu = 0,25$ mm; $d_{\text{Kat}} = 0,32$ mm; $m_{\text{Kat}} = 410$ mg.

Aus den Ergebnissen in Abb. 34 lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

1. Bei niedrigen Reaktortemperaturen ($T_R = 240^\circ\text{C}$) ist die Wärmeabfuhrleistung des Mikroreaktors größer als die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion. Es werden unabhängig vom Volumenstrom keine Hotspots beobachtet ($\Delta T_{\text{HS}} = 0^\circ\text{C}$). Damit herrschen isotherme Bedingungen vor.
2. Bei größeren Reaktortemperaturen ($T_R = 280^\circ\text{C}$ bis 300°C) ist die Wärmeabfuhrleistung des Mikroreaktors, die für eine Isothermie notwendig wäre, etwas kleiner als die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion. Es werden stationäre Hotspots im Bereich zwischen $\Delta T_{\text{HS}} = 1^\circ\text{C}$ bis 4°C bei $T_R = 280^\circ\text{C}$ und $\Delta T_{\text{HS}} = 6^\circ\text{C}$ bis 13°C bei $T_R = 300^\circ\text{C}$ beobachtet. Stationär bedeutet hier, dass der ΔT_{HS} -Wert zeitlich unverändert bleibt, solange alle Betriebsparameter konstant sind.

3. Bei einer Reaktortemperaturen von $T_R = 320^\circ\text{C}$ werden im Volumenstrombereich zwischen $\dot{V}_N = 60 \text{ mL/min}$ und $\dot{V}_N = 480 \text{ mL/min}$ noch stationäre Hotspots beobachtet. Eine Vergrößerung des Gesamtvolumenstroms führt bei etwa $\dot{V}_N = 550 \text{ mL/min}$ zu einer Wärmeexplosion am Katalysator. Infolgedessen steigt die Temperatur des Katalysators auf $T_{\text{Kat}} \approx 600^\circ\text{C}$ an ($\Delta T_{\text{HS}} = 280^\circ\text{C}$). Bei dieser Temperatur wird die Mikro-Zündtemperatur erreicht und es kommt zur Zündung einer Kettenexplosion in der Gasphase. Ein solcher Übergang einer Wärmeexplosion am Katalysator in eine Kettenexplosion in der Gasphase wurde in Mikroreaktoren bisher nicht beobachtet.

Abb. 35 zeigt die Oberflächentemperaturen des Katalysators während der Wärmeexplosion kurz vor Zündung der Kettenexplosion sowie Aufnahmen der gezündeten Gasphase. Die Zündung der Gasphase wurde in einem Wiederholungsversuch mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen und ist in Abb. 36 dargestellt. Die Auswertung der Einzelbilder in Abb. 36 zeigt, dass sich die Gasphasenexplosion noch im Mikroreaktor auf Überschallgeschwindigkeit¹⁶ beschleunigt (Tab. 21). Die Detonation breitet sich entgegen der Strömungsrichtung etwas schneller aus als in Strömungsrichtung. Der Grund dafür ist der größere Anteil an den Inertgasen Wasser und Kohlendioxid in Strömungsrichtung, bedingt durch den Umsatz am Katalysator. Das Gleiche gilt für die Sekundärkammer im Vergleich zur Primärkammer. Aus den Druck-Zeit-Verläufen der sechs piezoelektrischen Drucksensoren in Abb. 38 geht hervor, dass die Detonationsgeschwindigkeit in der Primärkammer $v_{\text{Det}} = 2270 \text{ m/s}$ beträgt, die in der Sekundärkammer $v_{\text{Det}} = 2130 \text{ m/s}$. Der Explosionsdruck beträgt im Mikroreaktor in etwa das Zehnfache des Anfangsdruckes, in der Primärkammer in etwa das 35fache des Anfangsdruckes. Bedingt durch die druckfeste Bauweise traten weder am Reaktor noch an der Versuchsanlage Schäden durch die Detonation auf. Lediglich der Katalysator löste sich teilweise von der Reaktorwand ab (Abb. 37). Während eine detonationsdruckfeste Auslegung des Mikroreaktors durch das geringe Reaktionsvolumen in vielen Fällen möglich ist, ist dies für die gesamte Versuchsanlage außerhalb des Labormaßstabs aus wirtschaftlicher Sicht nicht realisierbar. Das Austreten der Explosion in ein Produktsammelgefäß mit einem deutlich größerem Chemikalien-,hold-up‘ würde in diesem Falle zu einer teilweisen oder vollständigen Zerstörung der Produktionsanlage führen. Ein Explosionsaustritt muss daher vermieden werden. Dies gelingt beispielsweise durch Verdünnung der Reaktionsmischung mit Inertgas vor dem Übergang in makroskopische Gefäße, sodass die Mischung dort nicht mehr explosionsfähig ist.

¹⁶ Die Schallgeschwindigkeit beträgt unter den gegebenen Bedingungen $v \approx 450 \text{ m/s}$ (Quelle: GasEQ [84]).

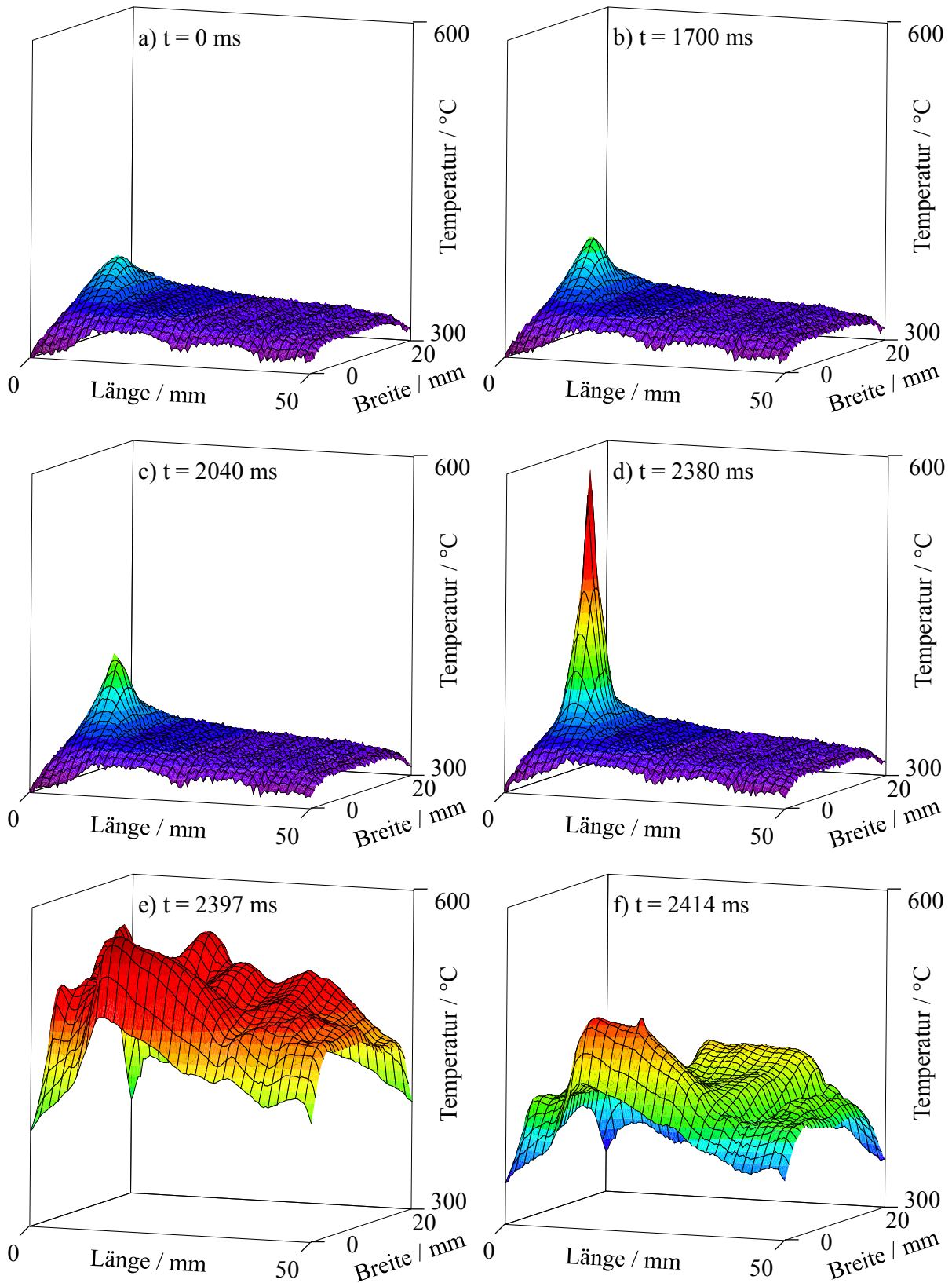


Abb. 35a–d) Oberflächentemperaturen des Katalysators während der Wärmeexplosion kurz vor Zündung der Gasphase. e–f) IR-Aufnahmen der gezündeten Gasphase (die Temperaturwerte dieser beiden Bilder sind wegen der im Vergleich zur Katalysatoroberfläche unterschiedlichen Emission nicht korrekt dargestellt). Der Abmessungsbereich entspricht dem der Katalysatorbeschichtung (50 mm × 20 mm). Strömungsrichtung jeweils von links nach rechts. $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$; $\dot{V}_{\text{N}} \approx 550 \text{ mL/min}$; $d_{\mu} = 0,25 \text{ mm}$; $d_{\text{Kat}} = 0,27 \text{ mm}$; $m_{\text{Kat}} = 370 \text{ mg}$.

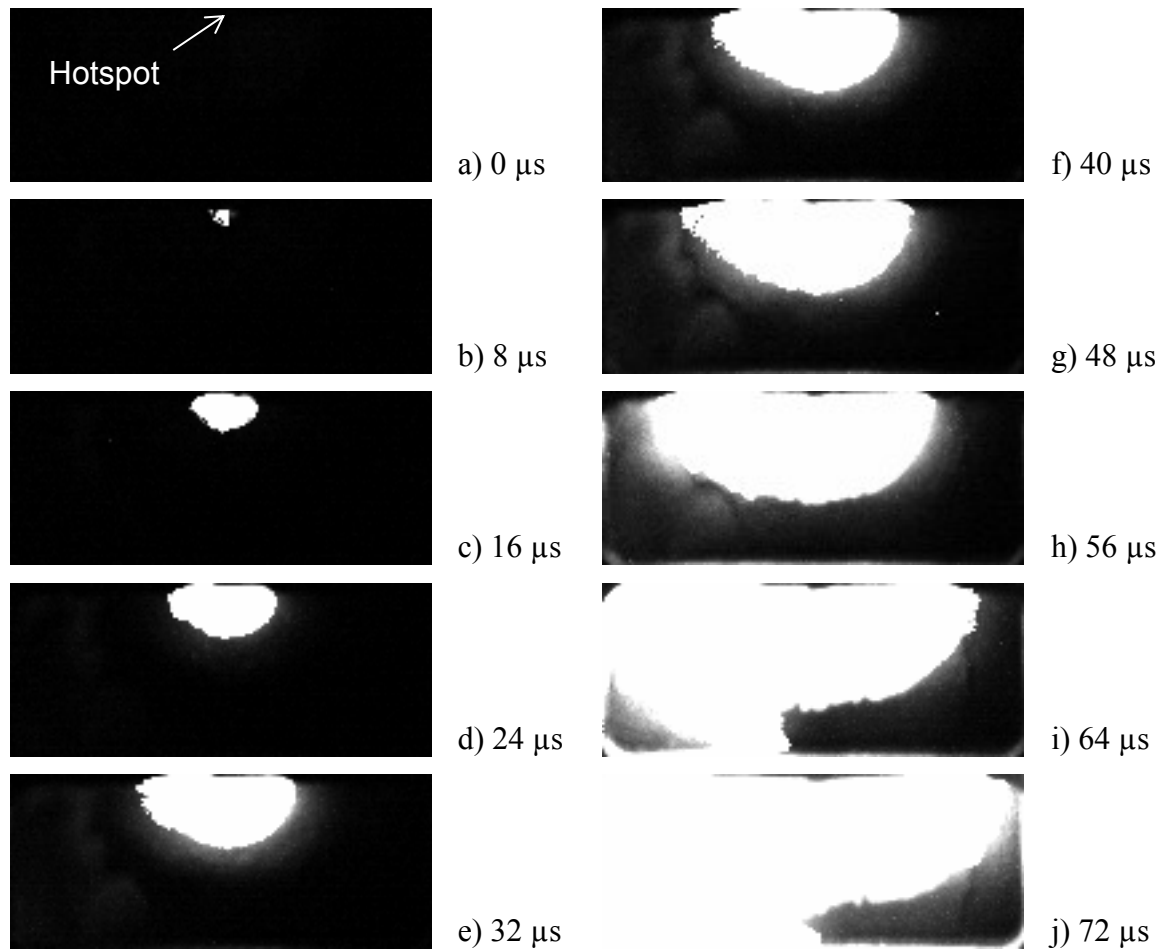


Abb. 36: Hochgeschwindigkeitskamera-Aufnahmen der Zündung der Gasphase, ausgelöst durch eine Wärmeexplosion am Katalysator. Der Pfeil kennzeichnet die Position des Hotspots bzw. der Wärmeexplosion die zur Zündung führte. Die Position des Hotspots im oberen Katalysatorbereich resultiert daraus, dass der Katalysator zuvor bereits einer Explosion ausgesetzt war. Der Bildbereich entspricht der Fläche der Katalysatorbeschichtung (50 mm × 20 mm). Strömungsrichtung jeweils von links nach rechts. Aufzeichnungsgeschwindigkeit der Kamera: 250000 Bilder/Sekunde.

Tab. 21: Ermittelte Explosionsgeschwindigkeiten im Mikroreaktor anhand der Einzelbilder aus Abb. 36. Die Geschwindigkeiten wurden entgegen der Strömungsrichtung bestimmt.

Bilder	c – e	e – g	g – i
Geschwindigkeit / m/s	315	188	756

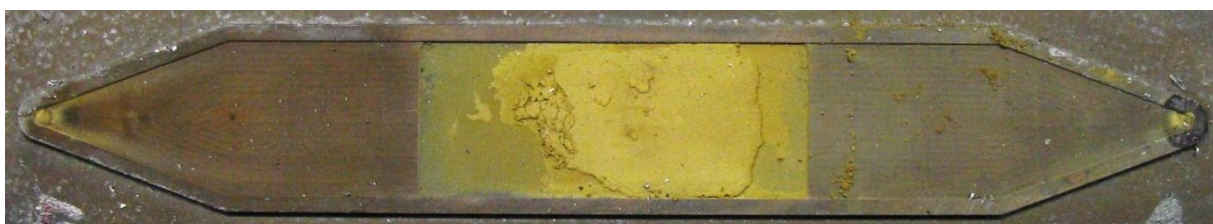


Abb. 37: Teilweise abgelöster Katalysator nach Zündung der Gasphase. Strömungsrichtung von links nach rechts.

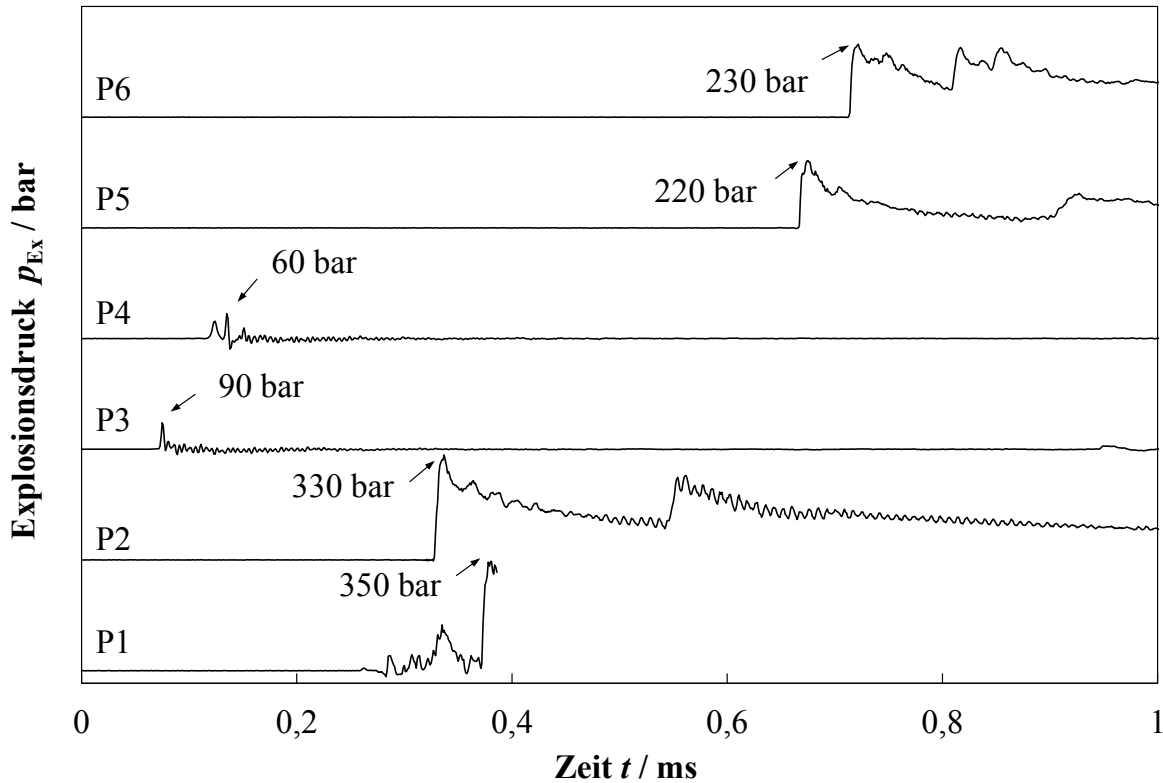


Abb. 38: Druck-Zeit-Verläufe nach Zündung der Gasphase im Mikroreaktor. Sensoren P1 und P2: Primärkammer, P3 und P4: Mikroreaktor, P5 und P6: Sekundärkammer. Hinsichtlich der Strömungsrichtung des Gases befindet sich der Sensor P3 vor dem Katalysator, der Sensor P4 dahinter. Dargestellt ist die Druckerhöhung relativ zum Anfangsdruck. $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$; $\dot{V}_{\text{N}} \approx 550 \text{ mL/min}$; $d_{\mu} = 0,25 \text{ mm}$; $d_{\text{Kat}} = 0,27 \text{ mm}$; $m_{\text{Kat}} = 370 \text{ mg}$.

Der im Folgenden beschriebene Versuch dient zum einen der Wiederholung und Bestätigung der beobachteten Zündung, zum anderen wurde der Reaktionsverlauf zusätzlich mittels online-gaschromatographischer Messungen verfolgt. In einem ersten Schritt wurde die Temperatur des Reaktors von der Starttemperatur $T_{\text{R},0} = 215^\circ\text{C}$ auf die Endtemperatur $T_{\text{R},\text{E}} = 320^\circ\text{C}$ mittels einer linearen Rampe von 25°C/h erhöht. In einem zweiten Schritt wurde bei dieser Endtemperatur der Gesamtvolumenstrom schrittweise erhöht. Der Umsatz-Temperatur-Verlauf ist in Abb. 39 dargestellt. Daraus geht hervor, dass der Ethenumsatz mit steigender Reaktortemperatur erwartungsgemäß ansteigt. Weiterhin findet mit steigender Reaktortemperatur mehr Totaloxidation statt, was an den zunehmenden CO_2 -Selektivitätswerten erkennbar ist. Bei einer Reaktortemperatur von $T_{\text{R}} = 320^\circ\text{C}$ beträgt der Ethenumsatz $U_{\text{C}_2\text{H}_4} = 70\%$ und die CO_2 -Selektivität $S_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{CO}_2} = 25\%$. Der steigende Anteil der Totaloxidation ist sicherheitstechnisch insofern relevant, als dass die Reaktionsenthalpie der Totaloxidation die der Partialoxidation um etwa eine Größenordnung übersteigt (vgl. Abb. 14). Damit ist die Totaloxidati-

onsreaktion viel stärker für die Ausbildung des Hotspots bzw. einer Wärmeexplosion verantwortlich.

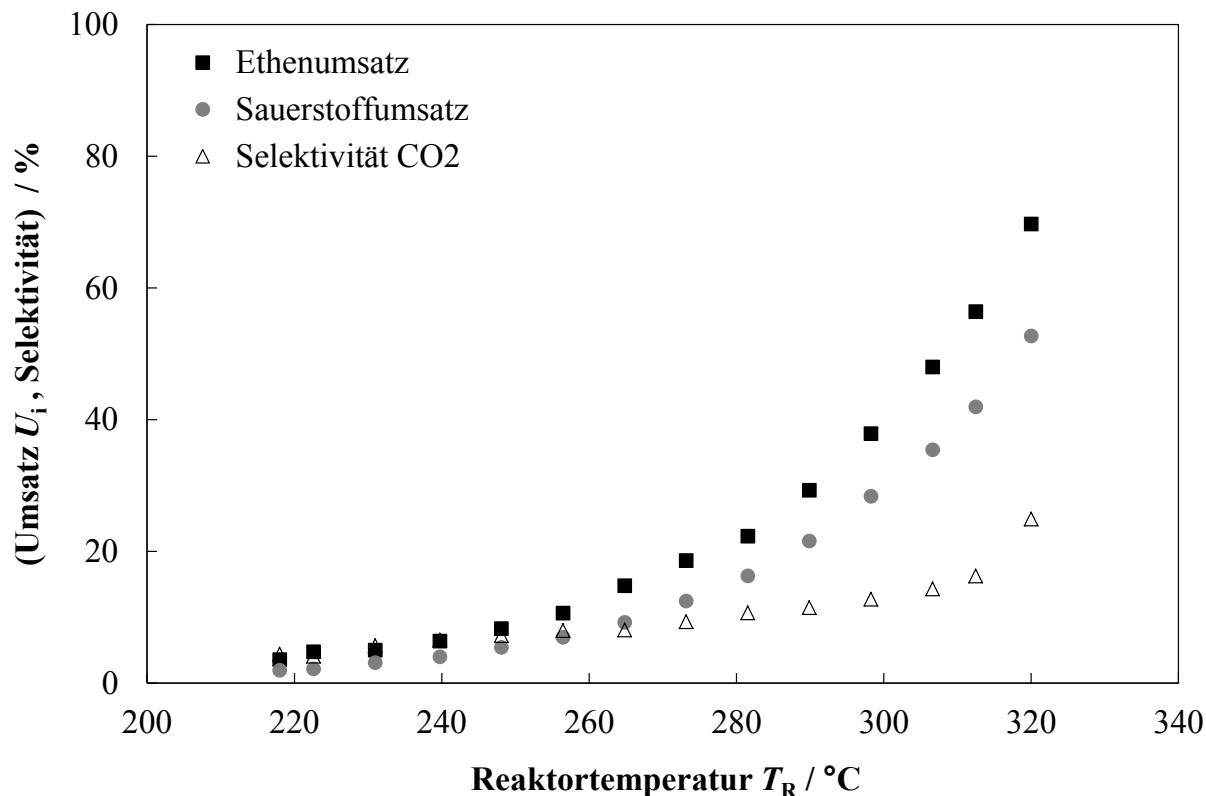


Abb. 39: Gemessener Ethenumsatz, Sauerstoffumsatz und berechnete Selektivität von Ethen zu CO₂ in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur. $x_{\text{Ethen}} = 25$ Mol-%; $x_{\text{O}_2} = 75$ Mol-%; $p_0 = 10$ bar; $\dot{V}_N = 240$ mL/min; $d_\mu = 0,25$ mm; $d_{\text{Kat}} = 0,27$ mm; $m_{\text{Kat}} = 370$ mg.

Die gemessenen Oberflächentemperaturen des Katalysators sind in Abb. 40 für verschiedene Reaktortemperaturen dargestellt. Bis zu einer Reaktortemperatur von $T_R = 275^\circ\text{C}$ treten keine Hotspots auf der Katalysatoroberfläche auf (Abb. 40a). Dieses Ergebnis deckt sich mit den in Abb. 34 dargestellten Ergebnissen, bei denen unterhalb von $T_R = 280^\circ\text{C}$ keine Hotspots beobachtet werden. Bei größeren Reaktortemperaturen kann der Wärmestrom, der für isotherme Bedingungen notwendig wäre, bei dieser Reaktortemperatur nicht ausreichend abgeführt werden. Dadurch entstehen stationäre Hotspots (Abb. 40b und c). Eine Erhöhung der Reaktortemperatur über $T_R = 320^\circ\text{C}$ hinaus wurde nicht vorgenommen, hätte aber möglicherweise zum Übergang des stationären Hotspots in eine Wärmeexplosion führen können. Bei einer Reaktortemperatur von $T_R = 320^\circ\text{C}$ wurde in einem zweiten Schritt der Gesamtvolumenstrom erhöht. Eine Vergrößerung des Volumenstroms von $\dot{V}_N = 240$ mL/min auf $\dot{V}_N = 360$ mL/min

ging mit einer Vergrößerung der Hotspot-Temperatur auf $\Delta T_{HS} = 30^\circ\text{C}$ einher (Abb. 40d). Der Ethenumsatz sank von 70% auf 60%. Während des Einstellens eines Gesamtvolumenstroms von $\dot{V}_N = 669 \text{ mL/min}$ kam es zur Wärmeexplosion am Katalysator mit Zündung der Gasphase und Ausbreitung der Explosion in die angrenzenden makroskopischen Kammern. Der Versuch wurde noch ein weiteres Mal wiederholt. Bei allen drei Versuchen kam es bei $T_R = 320^\circ\text{C}$ und $\dot{V}_N > 500 \text{ mL/min}$ zu einer Wärmeexplosion am Katalysator mit Übergang in eine Kettenexplosion in der Gasphase und Ausbreitung in die makroskopischen Kammern.

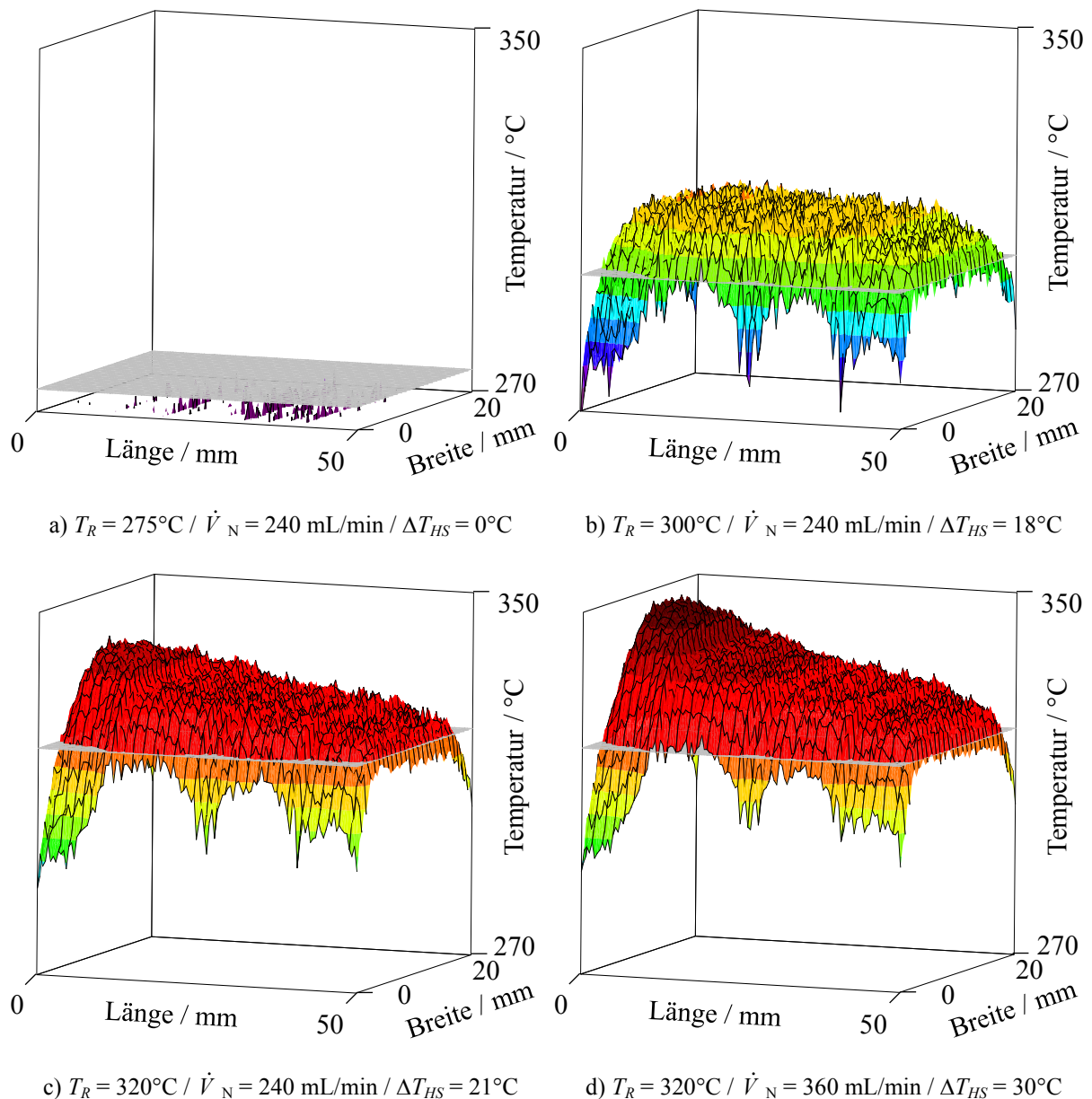


Abb. 40: Gemessene Temperaturverteilung auf der Katalysatoroberfläche unter stationären Bedingungen. Der Abmessungsbereich entspricht dem der Katalysatorbeschichtung (50 mm \times 20 mm). Strömungsrichtung jeweils von links nach rechts. Die grauen Ebenen dienen der Kennzeichnung der Reaktortemperatur. $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$; $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$; $d_{\text{Kat}} = 0,27 \text{ mm}$; $m_{\text{Kat}} = 370 \text{ mg}$.

4.2.2 Einfluss der Katalysatorschichtdicke

Eine Wärmeexplosion wird bei einer Schichtdicke des Wandkatalysators von $d_{\text{Kat}} = 270 \mu\text{m}$ beobachtet. Die gemessenen Hotspot-Temperaturen für diese Schichtdicke sowie für eine kleinere von $d_{\text{Kat}} = 125 \mu\text{m}$ sind in Abb. 41 in Abhängigkeit vom Volumenstrom dargestellt. Die Katalysatormasse war in beiden Fällen die Gleiche. Dies wurde durch eine größere Beschichtungslänge bei der $125 \mu\text{m}$ -Beschichtung erreicht. Aus Abb. 41 geht hervor, dass eine Verkleinerung der Beschichtungsdicke des Katalysators von $d_{\text{Kat}} = 270 \mu\text{m}$ auf $d_{\text{Kat}} = 125 \mu\text{m}$ zu einer Reduzierung der Hotspot-Temperaturen auf der Katalysatoroberfläche führt. Eine Wärmeexplosion mit Zündung der Gasphase wurde in diesem Fall nicht beobachtet. Untersuchungen mit noch kleineren Schichtdicken wurden in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Es ist aber zu erwarten, dass unterhalb einer bestimmten Schichtdicke keine Hotspots mehr auftreten und isotherme Betriebsbedingungen vorliegen. Dies wurde in Untersuchungen von anderen Autoren gezeigt (siehe Diskussion in Abschnitt 4.2.4).

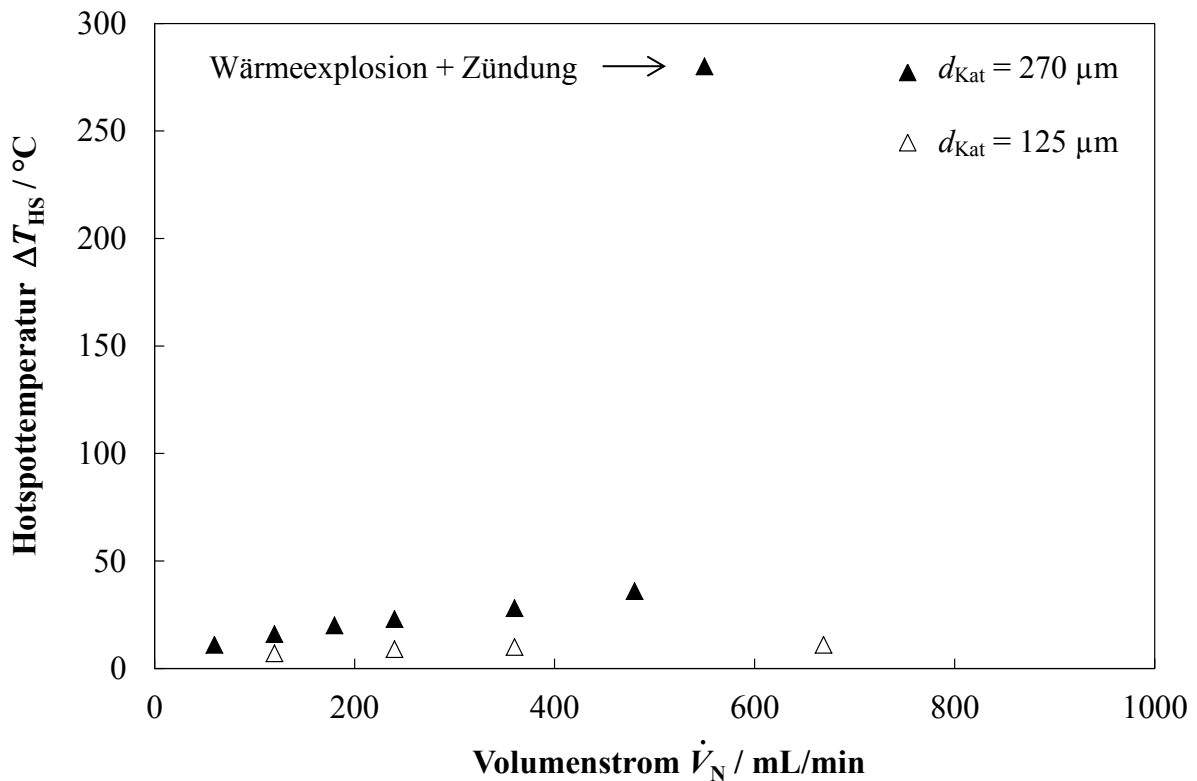


Abb. 41: Einfluss der Schichtdicke des Katalysators auf die Hotspot-Temperaturen. $x_{\text{Ethen}} = 25 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 75 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$; $T_R = 320^\circ\text{C}$; $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$.

4.2.3 Einfluss des Druckes

Der Einfluss des Anfangsdruckes auf die Fragestellung zur Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle im Mikroreaktor muss differenziert betrachtet werden. Einerseits beeinflusst der Druck die Reaktionsgeschwindigkeit der gewünschten heterogen katalysierten Reaktion. Eine Vergrößerung des Druckes führt zu größeren Reaktionsgeschwindigkeiten und damit zu einer Erhöhung der Wärmeproduktionsgeschwindigkeit. Es ergeben sich somit größere Hotspot-Temperaturen auf der Katalysatoroberfläche. Andererseits beeinflusst der Druck auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Edukte in der Gasphase (unerwünschte Reaktion). Dadurch werden pro Zeiteinheit mehr Radikale gebildet, wohingegen der Anteil an Radikalen, welcher der Gasphase durch Wandstöße entzogen wird, nicht im gleichen Maße abnimmt. Infolgedessen werden bei größeren Drücken kleinere Zündtemperaturen beobachtet (siehe Unterkapitel 2.1, Absatz „Zündtemperatur“). Durch größere Hotspot-Temperaturen bei gleichzeitig kleineren Zündtemperaturen steigt die Wahrscheinlichkeit einer Kettenexplosion in der Gasphase an. Abb. 42 veranschaulicht diese Überlegungen. Zusätzlich zum Einfluss auf die Zündtemperatur wirkt sich der Druck auch auf die Explosionsgrenzen aus (siehe Abb. 33). Das heißt, eine Mischung, die beispielsweise bei $p_0 = 1$ bar nicht explosionsfähig ist, kann bei deutlich größeren Drücken explosionsfähig sein.

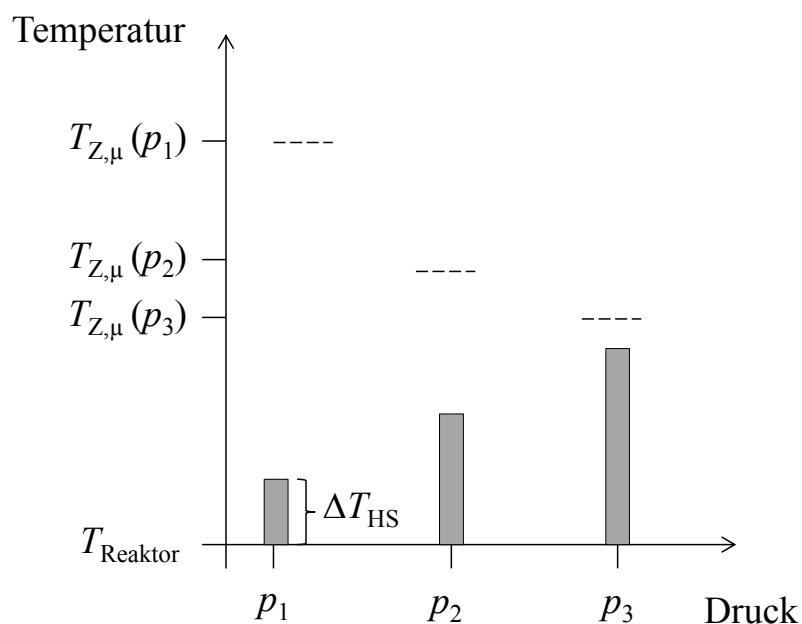


Abb. 42: Veranschaulichung des Druckeinflusses auf die Zündfähigkeit einer Gasmischung. $T_{Z,\mu}$: Zündtemperatur im Mikroreaktor, T_R : Reaktortemperatur, ΔT_{HS} : Hotspot-Temperatur.

Im Folgenden wird der Einfluss des Anfangsdruckes auf die im Unterkapitel 4.1 gemessenen und extrapolierten Detonationsgrenzen betrachtet. Untersucht wurde die stöchiometrische Ethen/Sauerstoff-Mischung hinsichtlich der Partialoxidation zu Ethylenoxid. Diese Mischung befindet sich bei einem Anfangsdruck von $p_0 = 1$ bar außerhalb des Mikro-Explosionsbereiches (gestrichelte Linie in Abb. 31). Um eine Aussage treffen zu können, bei welchem Anfangsdruck die Explosionsgrenze überschritten wird, muss unabhängig vom Anfangsdruck mit Zündquellen vergleichbarer Intensität gearbeitet werden. Aus den vorangegangenen Überlegungen wird jedoch deutlich, dass der Anfangsdruck auch die Intensität der Zündquelle, also die Katalysatortemperatur, beeinflusst (Abb. 42). Zur Gewährleistung vergleichbarer Katalysatortemperaturen wurde der Anstieg der Hotspot-Temperatur mit steigendem Anfangsdruck durch eine Verkleinerung der Reaktortemperatur kompensiert. Die unter diesen Bedingungen beobachteten Hotspot- und Katalysatortemperaturen sind in Abb. 43 dargestellt. Dabei handelt es sich jeweils um die maximalen Temperaturwerte, die durch Variation des Volumenstroms erhalten wurden. Wie aus Abb. 43 hervorgeht, wurde eine identische Katalysatortemperatur bei allen Anfangsdrücken nicht erreicht. Mit Ausnahme des Versuchs bei $p_0 = 1,7$ bar wurden alle in Abb. 43 dargestellten Versuche mit demselben Katalysator durchgeführt. Mit zunehmender Einsatzdauer kam es zu einer deutlichen Verkokung am Katalysator (Abb. 48). Eine starke Verkokung wurde nur bei Mischungen mit großem Ethenanteil beobachtet (67 Mol-%). Bei den Versuchen in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 mit geringerem Ethenanteil (25 Mol-%) und demzufolge größerem Sauerstoffanteil wurde keine Verkokung beobachtet.

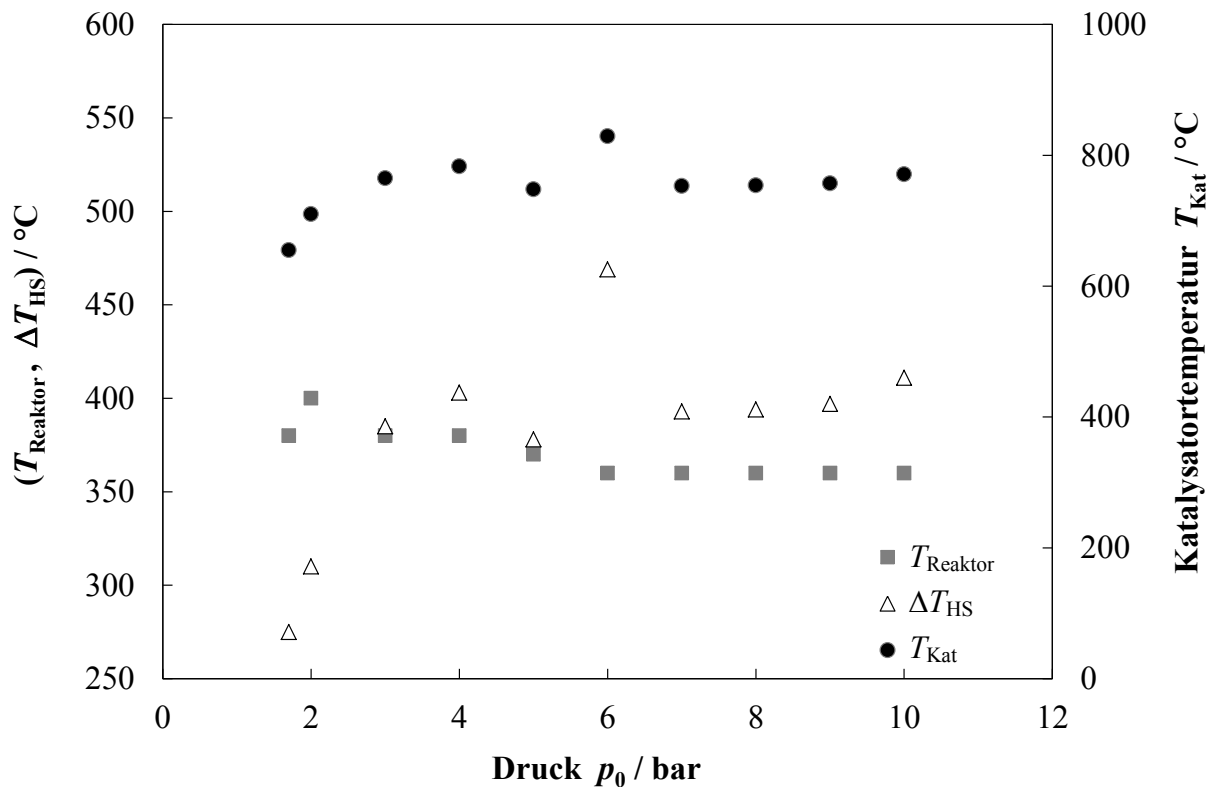


Abb. 43: Reaktor-, Hotspot- und Katalysatortemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 . $x_{\text{Ethen}} = 67 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 33 \text{ Mol-\%}$; $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$; $d_{\text{Kat}} = 0,28 \text{ mm}$; $m_{\text{Kat}} = 370 \text{ mg}$.

Die Ergebnisse der in Abb. 43 dargestellten Versuche hinsichtlich der Frage, ob eine Wärmeexplosion am Katalysator zu einer Zündung der Gasphase führt, sind in Abb. 44 veranschaulicht und lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Im Anfangsdruckbereich zwischen $p_0 = 1,7 \text{ bar}$ und $p_0 = 9 \text{ bar}$ werden bei einem Ethenanteil von 67 Mol-% im Gemisch mit Sauerstoff zwar Wärmeexplosionen beobachtet, diese führen jedoch nicht zu einer Zündung der Gasphase. Zwei während der Wärmeexplosion aufgenommene Bilder vom Katalysator sind in Abb. 45 dargestellt.
2. Bei einem Anfangsdruck von $p_0 = 10 \text{ bar}$ und einem Ethenanteil von 67 Mol-% im Gemisch mit Sauerstoff kommt es infolge eines Hotspots/Wärmeexplosion zur Zündung einer Kettenexplosion in der Gasphase. Die Flammenausbreitung im Mikroreaktor wird in Abb. 46a und b durch IR-Aufnahmen und in Abb. 47 durch Aufnahmen einer Hochgeschwindigkeitskamera gezeigt. Die Auswertung der Einzelbilder in Abb. 47 ergibt eine Explosionsgeschwindigkeit von $v_{\text{Ex}} = 3 \text{ m/s}$. Es handelt sich demzufolge

um eine Deflagration. Ein Austritt der Deflagration in die Primär- oder Sekundärkammer wird nicht beobachtet.

Neben der sich ausbreitenden Deflagration in Abb. 46a und b wurden im Mikroreaktor auch ortsfeste Flammen beobachtet (Abb. 46c).

- Bei einem Anfangsdruck von $p_0 = 10$ bar führt eine geringfügige Verkleinerung des Ethenanteils von 67 Mol-% auf 65 Mol-% dazu, dass sich die im Mikroreaktor infolge einer Wärmeexplosion gezündete Deflagration auch in die Primär- und Sekundärkammer ausbreitet. Die Druck-Zeit-Verläufe der jeweils zwei piezoelektrischen Drucksensoren in der Primär- und Sekundärkammer sind in Abb. 49 dargestellt.

Unter welchen Bedingungen im Mikroreaktor eine ortsfeste oder eine sich nur im Bereich des Katalysators ausbreitende Deflagration beobachtet wird und wann der Austritt der Flamme in die makroskopischen Kammern erfolgt, wird in Abschnitt 4.2.4 auf S. 121 diskutiert.

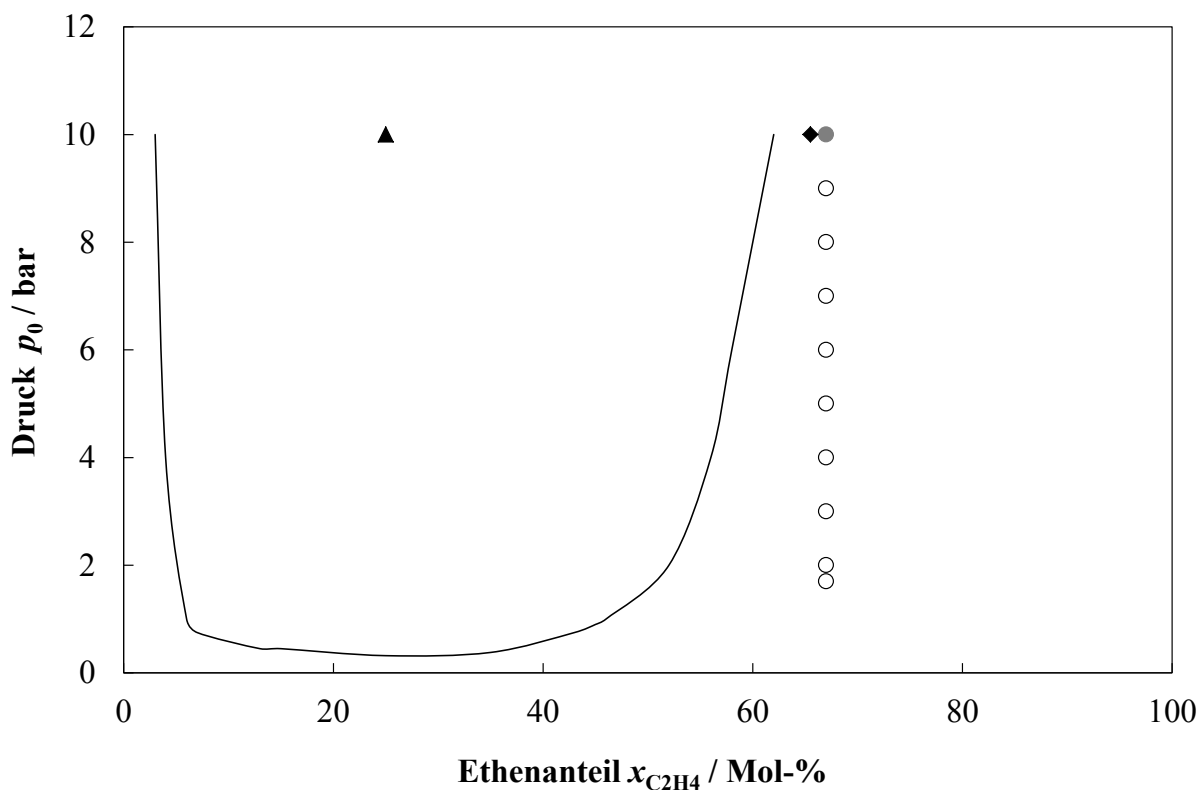
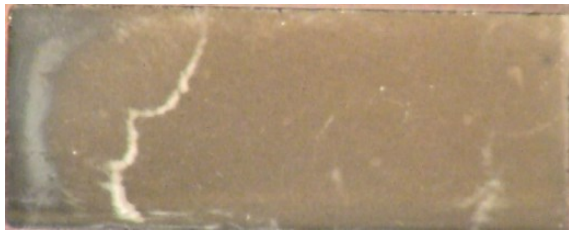


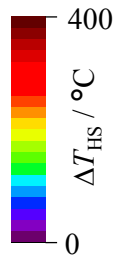
Abb. 44: Beobachtetes Explosionsverhalten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck und vom Ethenanteil im binären Gemisch mit Sauerstoff. Ungefüllte Kreise: nur Wärmeexplosion am Katalysator; gefüllter Kreis: Wärmeexplosion am Katalysator mit Zündung einer Deflagration im Mikroreaktor ohne Austritt in die makroskopischen Kammern; Raute: Wärmeexplosion am Katalysator mit Zündung einer Deflagration im Mikroreaktor und deflagrativer Ausbreitung in die makroskopischen Kammern; Dreieck: Wärmeexplosion am Katalysator mit Zündung einer Detonation im Mikroreaktor und detonativer Ausbreitung in die makroskopischen Kammern; durchgezogene Linie: Mikro-Detonationsgrenzen (Abb. 33).



a) Fotoaufnahme des Katalysators vor dem Versuch

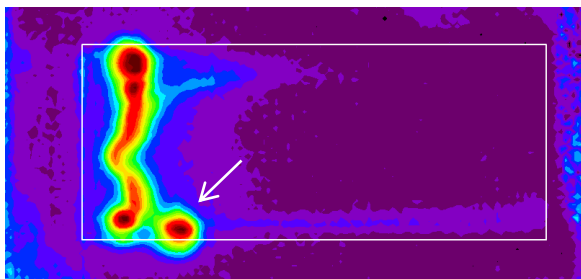


b) Fotoaufnahme des lokal glühenden Katalysators während einer Wärmeexplosion

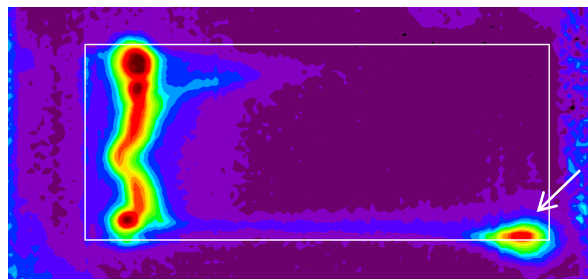


c) IR-Aufnahme des Katalysators während einer Wärmeexplosion

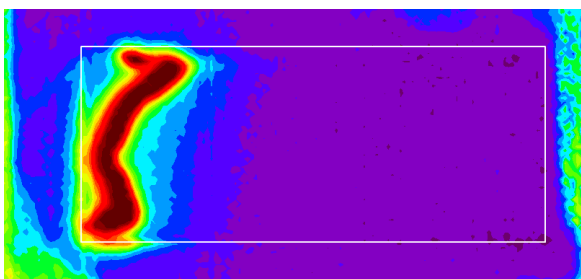
Abb. 45: Foto- und IR-Aufnahmen des Katalysators während einer Wärmeexplosion ohne Zündung der Gasphase. Der Bildbereich entspricht jeweils der Fläche der Katalysatorbeschichtung (50 mm × 20 mm); Strömungsrichtung von links nach rechts. $x_{\text{Ethen}} = 67 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 33 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 5 \text{ bar}$; $T_R = 370^\circ\text{C}$; $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$; $d_{\text{Kat}} = 0,28 \text{ mm}$; $m_{\text{Kat}} = 370 \text{ mg}$.



a) $t = 0 \text{ ms}$



b) $t = 15 \text{ ms}$



c)

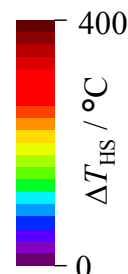


Abb. 46a) und b) IR-Aufnahmen der Flammenausbreitung im Mikroreaktor. Die Pfeile kennzeichnen die sich ausbreitende Deflagration. c) über mehrere Sekunden stabile Flamme mit deutlicher Wärmeabstrahlung auch außerhalb des Fensters. Der Rahmen kennzeichnet den Bereich des Katalysators/Fensters (50 mm × 20 mm); Strömungsrichtung von links nach rechts. $x_{\text{Ethen}} = 67 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 33 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$; $T_R = 360^\circ\text{C}$; $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$; $d_{\text{Kat}} = 0,28 \text{ mm}$; $m_{\text{Kat}} = 370 \text{ mg}$.

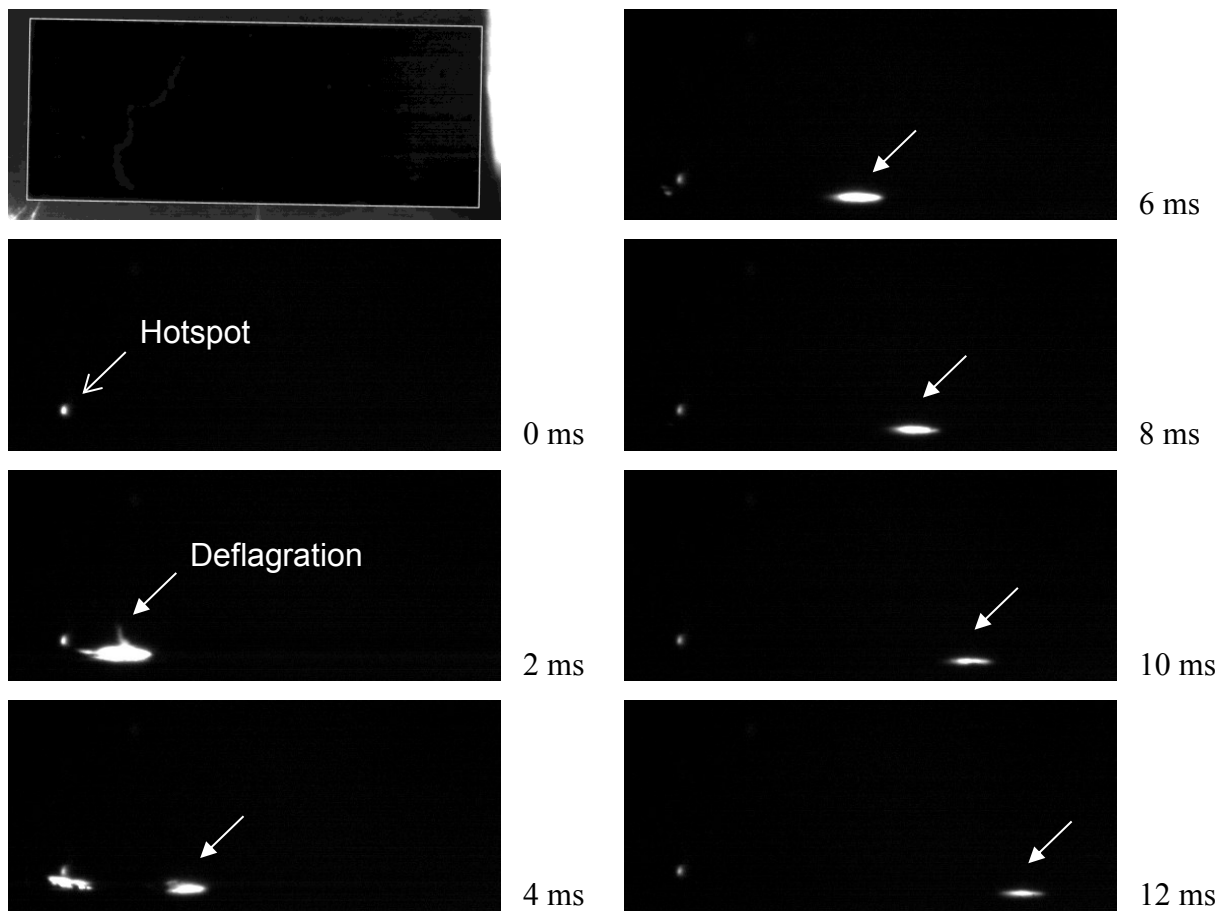


Abb. 47: Hochgeschwindigkeitskamera-Aufnahmen von der Ausbreitung einer Deflagration im Mikroreaktor. Der Rahmen im ersten Bild kennzeichnet den Bereich des Katalysators (50 mm × 20 mm); Strömungsrichtung von links nach rechts; Aufzeichnungsgeschwindigkeit der Kamera: 1000 Bilder/Sekunde. $x_{\text{Ethen}} = 67 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 33 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$; $d_{\mu} = 0,25 \text{ mm}$; $d_{\text{Kat}} = 0,28 \text{ mm}$; $m_{\text{Kat}} = 370 \text{ mg}$.

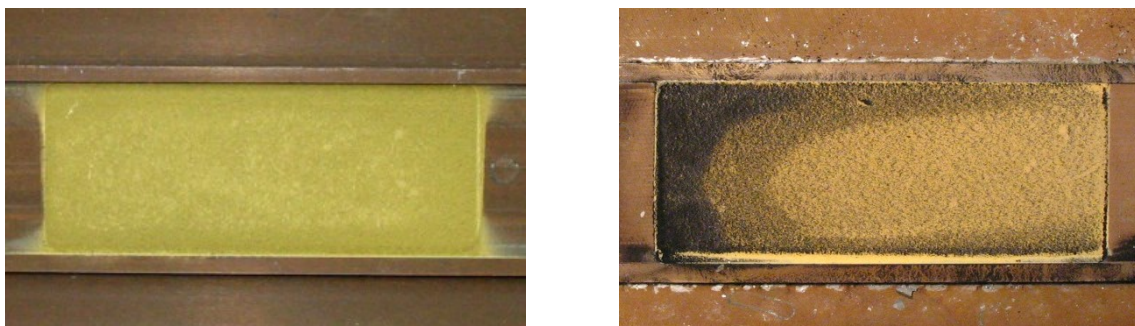


Abb. 48: Verkokung des Katalysators. Linkes Bild: frischer Katalysator. Rechtes Bild: Katalysator nach Abschluss aller Versuche in Abb. 43; Strömungsrichtung von links nach rechts.

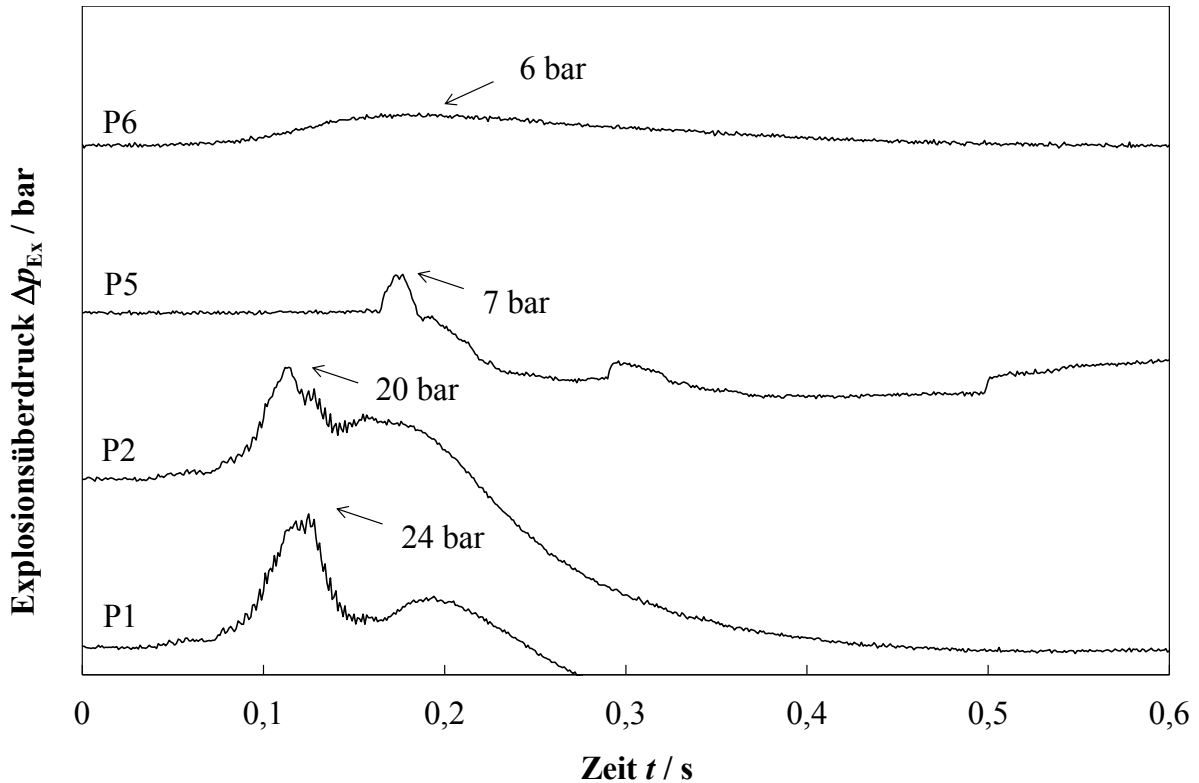


Abb. 49: Druck-Zeit-Verläufe nach Austritt der im Mikroreaktor gezündeten Deflagration in die Primärkammer (Sensoren P1 und P2) und in die Sekundärkammer (Sensoren P5 und P6). Dargestellt ist die Druckerhöhung relativ zum Anfangsdruck. $x_{\text{Ethen}} = 65 \text{ Mol-\%}$; $x_{\text{O}_2} = 35 \text{ Mol-\%}$; $p_0 = 10 \text{ bar}$; $d_\mu = 0,25 \text{ mm}$; $d_{\text{Kat}} = 0,28 \text{ mm}$; $m_{\text{Kat}} = 370 \text{ mg}$.

4.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Entstehung von Hotspots Die Ausbildung eines Hotspots auf der Katalysatoroberfläche wird durch das Verhältnis zwischen Wärmeproduktionsgeschwindigkeit und Wärmeabfuhrleistung beeinflusst. Auf die Abhängigkeiten dieser beiden Größen von den untersuchten Parametern wird im Folgenden eingegangen. Für kontinuierlich betriebene Reaktoren ist die gemeinsame Betrachtung des Einflusses der Reaktortemperatur und des Volumenstroms auf die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit sinnvoll. Der Volumenstrom wirkt sich auf die Wärmeproduktion aus, wenn die Reaktion nicht mehr kinetisch kontrolliert sondern durch die Dosierung limitiert wird. Dies ist bei einem großen Anteil an Totaloxidation möglich. In Tab. 22 wurde der maximale mögliche Wärmestrom $\dot{Q}_{R,\text{max}}$ für verschiedene Gesamtvolumenströme einer stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung berechnet. Kleine $\dot{Q}_{R,\text{max}}$ -Werte in Tab. 22 sind jedoch nicht damit zu verwechseln, dass eine Zündung nicht möglich ist. Denn entscheidend für die Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle ist nicht alleine der Absolutwert des Wärmestroms, sondern das dazugehörige Volumen bzw. die dazugehörige Fläche. Diese loka-

le Wärmestromdichte bestimmt den Wert der Katalysatortemperatur und ob infolgedessen die Zündtemperatur erreicht wird.

Ohne Limitierung durch die Gasdosierung wird der Wärmestrom durch die Reaktionsgeschwindigkeit und etwaige Stofftransportlimitierungen beeinflusst. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei wesentlich von der Reaktortemperatur abhängig. Bei größeren Reaktortemperaturen steigt der Umsatz an und zusätzlich nimmt der Anteil der Totaloxidation zu. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden Hotspots und Wärmeexplosionen bei Reaktortemperaturen von $T_R \geq 280^\circ\text{C}$ unter Vergrößerung des Gesamtvolumenstroms beobachtet. In bisherigen Untersuchungen zur Ethylenoxidsynthese in Mikroreaktoren wurden dagegen keine signifikanten Hotspots beobachtet [55], [67]. Die Versuchsbedingungen aus den beiden zitierten Arbeiten sowie die in der vorliegenden Arbeit eingestellten Bedingungen, die zur Wärmeexplosion führten, sind in Tab. 23 gegenübergestellt.

Tab. 22: Maximal mögliche Wärmeströme einer stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom. Annahmen: nur Totaloxidation: $\Delta H_R = -1323 \text{ kJ/mol}$ [94] sowie vollständiger Umsatz.

$\dot{V}_{N,\text{ges}} / \text{mL/min}$	$\dot{n}_{C_2H_4} / \mu\text{mol/s}$	$\dot{n}_{O_2} / \mu\text{mol/s}$	$\dot{Q}_{R,\text{max}} / \text{J/s}$
10	1,83	5,49	2,4
100	18,35	55,04	24,3
1000	183,46	550,38	242,7

Tab. 23: Gegenüberstellung ausgewählter Versuchsparameter aus verschiedenen Arbeiten am System Ethen/Sauerstoff in Mikroreaktoren.

	Kestenbaum [55]	Kursawe [67]	Eigene Arbeiten
$x_{C_2H_4} / \text{Mol-\%}$	15	20	25
$x_{O_2} / \text{Mol-\%}$	85	80	75
$T_R / ^\circ\text{C}$	290	250	320
p / bar	20	3	10
Kanalquerschnitt / mm	$0,05 \times 0,5$	$0,2 \times 0,2$	$0,25 \times 20$
$d_{\text{Kat}} / \mu\text{m}$	300	1,2	≥ 270
$\dot{V}_N / \text{mL/min}$	80	290	> 500
Katalysator	Ag	Ag	V_2O_5
$\Delta T_{HS} / ^\circ\text{C}$	-	< 2	280
Zündung der Gasphase	nein	nein	ja

Die Wärmeabfuhrleistung wird im Falle eines Mikroreaktors mit Wandkatalysator maßgeblich durch die Schichtdicke des Katalysators beeinflusst. Trotz einer deutlich größeren volumenspezifischen Wärmeabfuhrleistung im Vergleich zu makroskopischen Reaktoren wurden in der vorliegenden Arbeit bei Schichtdicken von $d_{\text{Kat}} \geq 270 \mu\text{m}$ Wärmeexplosionen beobachtet.

Bei der Untersuchung des Einflusses des Volumenstroms auf die Hotspot-Temperaturen wurde im Mikroreaktor ein abweichendes Verhalten verglichen mit makroskopischen Reaktoren festgestellt. Bei der großtechnischen Prozessführung in Rohrbündel-Reaktoren bewirkt eine Vergrößerung des Gesamtvolumenstroms eine Verkleinerung der Hotspot-Temperatur [2]. Gleichzeitig verschiebt sich die Position des Hotspots durch die kürzeren Verweilzeiten in Richtung des Reaktorausgangs. Dies wurde im Mikroreaktor nicht beobachtet. Einerseits bleibt die Position des Hotspots im Mikroreaktor unbeeinflusst vom Volumenstrom, andererseits führt eine Vergrößerung des Volumenstroms zum Anstieg der Hotspot-Temperatur und zur Wärmeexplosion. Aus dieser Beobachtung muss eine wichtige Schlussfolgerung gezogen werden. Ein Sicherheitskonzept, das zur Verringerung der Hotspottemperatur und zum „Hinausschieben“ des Hotspots aus dem Reaktor auf einer Vergrößerung des Volumenstroms beruht, darf im Bereich der Mikroverfahrenstechnik nicht angewandt werden. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von Mikroreaktoren und makroskopischen Reaktoren hinsichtlich des Einflusses des Volumenstroms kann mit unterschiedlichen Strömungsverhältnissen erklärt werden. Im Falle des Mikroreaktors mit Wandkatalysator wird der Katalysator unabhängig vom Volumenstrom nur laminar überströmt. Der laminare Grenzfilm bleibt dabei erhalten und der Wärmeübergang vom Katalysator an den Gasstrom ändert sich nicht. Der Hauptteil des Wärmestroms wird über die Wand abgeführt. Im Falle von mit Katalysator gefüllten Rohrbündelreaktoren liegt eine turbulente Strömung vor und der Wärmeübergang vom Katalysatorkorn auf das Gas nimmt wegen der direkten Anströmung der Partikel mit zunehmendem Volumenstrom zu. Allgemein lassen sich die Werte derjenigen Versuchsparameter, bei denen eine isotherme Betriebsweise im Mikroreaktor möglich ist, mittels einer Wärmebilanz unter Anwendung eines zweidimensionalen heterogenen Reaktormodells berechnen. Zweidimensional bedeutet, dass die Temperaturverteilung sowohl in Strömungsrichtung als auch innerhalb der Schicht berechnet wird. Heterogen heißt, dass die Berechnungen sowohl für die Gas- als auch für die Katalysatorphase erfolgen. Dies ist ein Ansatzpunkt für zukünftige reaktionstechnische Modellierungen.

Zündung einer Kettenexplosion Wird infolge eines Hotspots oder einer Wärmeexplosion am Katalysator die Zündtemperatur des Mikroreaktors erreicht, kommt es zur Zündung einer Kettenexplosion in der Gasphase. Anhand experimenteller Untersuchungen wurde dies für Mikroreaktoren im Rahmen dieser Arbeit erstmals berichtet. Die Mikro-Zündtemperatur ist wegen des in Mikroreaktoren vergrößerten A/V -Verhältnisses deutlich größer als die nach dem Normverfahren ermittelte (siehe Unterkapitel 2.1, Absatz „Zündtemperatur“). In Tab. 24 werden Zündtemperaturen, die nach verschiedenen Bestimmungsverfahren ermittelt wurden, mit der im Mikroreaktor beobachteten gegenübergestellt. Größere Zündtemperaturen im Mikroreaktor bedeuten einen Zugewinn an Sicherheit im Bereich des sekundären Explosionsschutzes. Wird mit Mischungen gearbeitet, die im Mikroreaktor explosionsfähig sind, muss über diese qualitative Erkenntnis hinaus der genaue Wert der Mikro-Zündtemperatur bekannt sein. Dies ist ein weiterer Ansatzpunkt für zukünftige Arbeiten.

Tab. 24: Vergleich der nach unterschiedlichen Verfahren bestimmten Zündtemperaturen T_Z für Ethen.

	DIN EN 14522 [19]	SAFEKINEX [73]	Eigene Arbeiten
Reaktortyp	Makro-Reaktor	Makro-Reaktor	Mikroreaktor
$T_Z / ^\circ\text{C}$	425	385	> 550
p / bar	1	10	10
$x_{\text{C}_2\text{H}_4} / \text{Mol-\%}$	<i>nicht definiert</i>	25	25
Mischung	inhomogen	homogen	homogen
Oxidator	Luft	Luft	Sauerstoff
Strömung	nein	nein	ja

Die Ausbreitung der Kettenexplosion in der Gasphase erfolgt je nach Zusammensetzung der Mischung entweder detonativ oder deflagrativ. Bei einem Ethenanteil von 25 Mol-% und einem Sauerstoffanteil von 75 Mol-% erfolgt die Explosionsausbreitung im Mikroreaktor mit Überschallgeschwindigkeit (Detonation). Bei deutlich größeren Ethenanteilen (67 Mol-% im binären Gemisch mit Sauerstoff) werden Explosionen mit Unterschallgeschwindigkeit gezündet (Deflagrationen). Deflagrationen wurden in Mikroreaktoren experimentell bisher noch nicht beobachtet [14].

Das Auftreten von Deflagrationen im Mikroreaktor ist insofern von Bedeutung, als dass die Deflagrationsgrenzen zusätzlich zu den in Abschnitt 4.1.3 berechneten Detonationsgrenzen berücksichtigt werden müssen. Verglichen mit den Detonationsgrenzen in Abb. 33 ergibt sich

unter Berücksichtigung der deflagrativen Explosionsausbreitung bei größeren Drücken und Temperaturen ein vergrößerter Mikro-Explosionsbereich.

Die Vergrößerung des Mikro-Explosionsbereichs durch das Auftreten von Deflagrationen bei größeren Drücken und Temperaturen kann einerseits auf experimentelle und andererseits auf rechnerische Art und Weise berücksichtigt werden. Experimentell bedeutet, dass die Explosionsgrenzen bei den entsprechenden Drücken und Temperaturen wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, ermittelt werden. Das daraus abgeleitete sicherheitstechnische Prüfverfahren für mikrostrukturierten Komponenten (DIN SPEC 12981, siehe Abschnitt 4.1.4) sieht dies vor, indem die Prüfung bei den jeweils relevanten Temperaturen und Anfangsdrücken durchzuführen ist. Rechnerisch bedeutet, dass die Löschabstände und Deflagrationsgrenzen in Mikroreaktoren in Abhängigkeit von den Prozessparametern abgeschätzt oder numerisch simuliert werden. Dies ist ein Ansatzpunkt für zukünftige Arbeiten. Mit den berechneten Detonationsgrenzen aus Abschnitt 4.1.3 und einer Berechnungsmöglichkeit für die Deflagrationsgrenzen ließe sich das Auftreten von Kettenexplosionen in der Gasphase für die jeweiligen Prozessbedingungen vorhersagen.

Stabilität der Deflagration Im untersuchten Mikroreaktor wurden bei Drücken von $p_0 = 10$ bar verschiedene Ausbreitungsmodi der Deflagration in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung beobachtet. Bei einem Ethenanteil von 67 Mol-% im binären Gemisch mit Sauerstoff wurden entweder ortsfeste Flammen (Abb. 46c) oder Flammen, die sich nur im Bereich der Katalysatorbeschichtung ausbreiten (Abb. 46a und b), beobachtet. Eine Veränderung der Gemischzusammensetzung in die Richtung der stöchiometrischen Mischung führt zu einer Ausbreitung der Deflagration auch außerhalb der Katalysatorbeschichtung des Mikroreaktors sowie in die angrenzenden makroskopischen Kammern (65 Mol-% Ethen und 35 Mol-% Sauerstoff).

Dieses Verhalten lässt sich auf Basis der in Abschnitt 2.1.2 erläuterten Grundlagen erklären. Danach beruht das Erlöschen einer Deflagration in engen Kanälen ganz allgemein darauf, dass der Flamme schneller Wärme entzogen als durch die chemische Reaktion nachgeliefert wird. Die STK Löschabstand gibt denjenigen Rohrdurchmesser bzw. Plattenabstand an, unterhalb dessen keine Flammenausbreitung in einem ruhenden explosionsfähigen Gemisch mehr möglich ist. Der Löschabstand ist abhängig vom Druck, der Temperatur, der Gemischzusammensetzung und dem Oxidator. Bei größeren Drücken steigt einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase, andererseits sinkt der Rekombinationsanteil der Radikale an

der Wand relativ zur Vergrößerung der Teilchendichte im Inneren des Kanals. Eine im Vergleich zur Raumtemperatur erhöhte Wandtemperatur des Reaktors unter Betriebsbedingungen vermindert den Wärmeverlust der Flamme zusätzlich. Ausgehend von diesen Überlegungen müssten Deflagrationen also mit steigendem Druck und zunächst nur in den Bereichen des Mikroreaktors auftreten, wo der Wärmeverlust an die Wand besonders gering ist. Genau dieses Verhalten spiegelt sich in den experimentellen Beobachtungen wider. Deflagrationen entstehen zunächst nur in den Bereichen des Katalysators, in denen große Hotspots auftreten, d. h., der Wärmeverlust der Flamme an die Wand infolge des Hotspots noch stärker verringert ist ($T_W = T_R + \Delta T_{HS}$). Eine Flammenausbreitung außerhalb der Katalysatorbeschichtung wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet, weil der Wärmeverlust an die Wand mangels Hotspots zu groß ist und zum Erlöschen der Flamme führt ($T_W = T_R$).

Eine Veränderung der Gemischzusammensetzung in die Richtung der stöchiometrischen Mischung führt zu einer stärkeren Wärmeproduktion der Flamme, sodass sich die Deflagration unter diesen Bedingungen auch in Bereichen des Mikroreaktors ohne Hotspots ausbreitet bzw. in die makroskopischen Kammern austritt. Experimentell wurde dies bei einem Ethenanteil von $x_{\text{Ethen}} \leq 65$ Mol-% im binären Gemisch mit Sauerstoff beobachtet.

Literaturverzeichnis

- [1] Aly, S.L. und Hermance, C.E. (1981). A two-dimensional theory of laminar flame quenching. *Combustion and Flame* 40, 173–185.
- [2] Anastasov, A.I. (2002). A study of the influence of the operating parameters on the temperature of the hot spot in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 86, 287–297.
- [3] Arpentier, P., Cavani, F. und Trifiro, F. (2001). *Technology of Catalytic Oxidations - Vol. 2 Safety Aspects*, Paris: Editions Technip.
- [4] Arpe, H.J. (2007). *Industrielle organische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH.
- [5] ASTM E582 (2007). Standard test method for minimum ignition energy and quenching distance in gaseous mixtures, www.astm.org (21.10.13).
- [6] ASTM E681 (2009). Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases), www.astm.org (18.09.13).
- [7] Auffret, Y., Desbordes, D. und Presles, H.N. (1999). Detonation structure of C₂H₄-O₂-Ar mixtures at elevated initial temperature. *Shock Waves* 9, 107–111.
- [8] BAM und PTB (2002). *CHEMSAFE: Datenbank sicherheitstechnischer Kenngrößen für den Brand- und Explosionsschutz*, Frankfurt am Main: Dechema.
- [9] Bartlmä, F. (1975). *Gasdynamik der Verbrennung*, Wien: Springer Verlag.
- [10] Berthold, W. und Löffler, U. (1981). *Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie*, Weinheim: Verlag Chemie.
- [11] Bjerketvedt, D., Bakke, J.R. und van Wingerden, K. (2010). Gas explosion handbook, www.gexcon.com/article/handbook-content (18.09.13).
- [12] Brandes, E. (2010). Detonationsdaten für Ethen/Sauerstoff (Persönliche Mitteilung), PTB Braunschweig.
- [13] Brandes, E. und Schröder, V. (2009). Explosionsgrenzen bei nichtatmosphärischen Bedingungen. *Chemie Ingenieur Technik* 81, 153–158.
- [14] Brandes, E., Gödde, M., Hirsch, W. (2012). Detonation parameters: a basis for the design of microstructured process equipment. *Green Processing and Synthesis* 1, 345–352.
- [15] Bull, D.C., Elsworth, J.E. und Shuff, P.J. (1982). Detonation cell structures in fuel/air mixtures. *Combustion and flame* 45, 7–22.
- [16] Chattopadhyay, S. und Vesper, G. (2006). Heterogeneous–homogeneous interactions in Catalytic Microchannel Reactors. *AIChE Journal* 52, 2217–2229.
- [17] Daou, J. und Matalon, M. (2002). Influence of conductive heat-losses on the propagation of premixed flames in channels. *Combustion and Flame* 128, 321–339.
- [18] DIN EN 13237 (2003). *Begriffe für Geräte und Schutzsysteme zur Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen*.

- [19] DIN EN 14522 (2005). Bestimmung der Zündtemperaturen von Gasen und Dämpfen.
- [20] DIN EN 1839 (2003). Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen.
- [21] DIN EN 60079-20-1 (2010). Explosionsfähige Atmosphären - Teil 20-1: Stoffliche Eigenschaften zur Klassifizierung von Gasen und Dämpfen - Prüfmethoden und Daten.
- [22] DIN EN ISO 16852 (2010). Flammendurchschlagsicherungen – Leistungsanforderungen, Prüfverfahren und Einsatzgrenzen.
- [23] DIN SPEC 12981 (2013). Mikroverfahrenstechnik – Prüfung mikroverfahrenstechnischer Komponenten mit explosionsfähigen Gasgemischen.
- [24] Dmuchovsky, B., Freerks, M.C. und Zienty, F.B. (1965). Metal oxide activities in the oxidation of ethylene. *Journal of Catalysis* 4, 577–580.
- [25] Drochner, A. (2002). Eine DRIFTS- und TP-Reaktions-Studie über die silberkatalysierte Direktoxidation von Ethen, Dissertation, TU Darmstadt.
- [26] Ehrfeld, W., Löwe, H., Hessel, V. und Richter, T. (1997). Anwendungspotentiale für chemische und biologische Mikroreaktoren. *Chemie Ingenieur Technik* 69, 931–934.
- [27] Emig, G. und Klemm, E. (2005). *Technische Chemie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [28] Fan, A., Minaev, S., Sereshchenko, E., Fursenko, R., Kumar, S., Liu, W. und Maruta, K. (2009). Experimental and numerical investigations of flame pattern formation in a radial microchannel. *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 3059–3066.
- [29] Fickett, W. und Davis, W.C. (1979). *Detonation: Theory and Experiment*, Berkeley: University of California Press.
- [30] Fischer, J., Liebner, C., Hieronymus, H. und Klemm, E. (2009). Maximum safe diameters of microcapillaries for a stoichiometric ethene/oxygen mixture. *Chemical Engineering Science* 64, 2951–2956.
- [31] Frank-Kamenetskii, D.A. (1959). *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- [32] Franz, G. und Sheldon, R.A. (2005). 'Oxidation', in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH.
- [33] Gavrikov, A.I., Efimenko, A.A. und Dorofeev, S.B. (2000). A model for detonation cell size prediction from chemical kinetics. *Combustion and Flame* 120, 19–33.
- [34] Ge, H., Chen, G., Yuan, Q., Li, H., 2005. Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. *Catalysis Today* 110, 171–178.
- [35] Gelfand, B.E., Frolov, S.M. und Nettleton, M.A. (1991). Gaseous detonations-a selective review. *Progress in Energy and Combustion Science* 17, 327-371.
- [36] Gödde, M., Liebner, C. und Hieronymus, H. (2009). Sicherheit in der Mikroreaktionstechnik. *Chemie Ingenieur Technik* 81, 73–78.
- [37] Görke, O., Pfeifer, P., Schubert, K. (2006). Kontrollierte Wasserstoffoxidation in einem mikrostrukturierten Mischer-Reaktormodul. *Chemie Ingenieur Technik* 78, 581–587.
- [38] Günther, U. (1999). Berechnung der Verbrennung und der Schadstoffbildung in Ottomotoren unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen, Dissertation,

Universität Stuttgart.

- [39] Halder, R., Lawal, A., Damavarapu, R. (2007). Nitration of toluene in a microreactor. *Catalysis Today* 125, 74–80.
- [40] Hein, O. (2003). Umwandlung flüssiger Kohlenwasserstoffe in ein homogenes Brenngas-Luft-Gemisch mittels kalter Flammen, Dissertation, RWTH Aachen.
- [41] Heinrich, S., Edeling, F., Liebner, C., Hieronymus, H., Lange, T. und Klemm, E. (2012). Catalyst as ignition source of an explosion inside a microreactor. *Chemical Engineering Science* 84, 540–543.
- [42] Henderson, E. (1941). Combustible gas mixtures in pipe lines. *Proceedings – Pacific Coast Gas* 32, 98–111.
- [43] Herrmann, K. (2002). Strömung, Flammencharakterisierung und Stickoxid-Bildung in turbulenten Vormischflammen, Dissertation, ETH Zürich.
- [44] Hessel, V., Cortese, B. und de Croon, M.H.J.M. (2011). Novel process windows – Concept, proposition and evaluation methodology, and intensified superheated processing. *Chemical Engineering Science* 66, 1426–1448.
- [45] Hessel, V. und Löwe, H. (2003). Microchemical engineering: Components, plant concepts, user acceptance - part II. *Chemical Engineering Technology* 26, 391–408.
- [46] Hidaka, Y., Kataoka, T. und Suga, M. (1974). A shock-tube investigation of ignition in ethylene-oxygen-argon mixtures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 47, 2166–2170.
- [47] Hieronymus, H., Fischer, J., Heinrich, S., Liebner, C., Lange, T. und Klemm, E. (2011). Sicherheitstechnische Untersuchungen zum Betrieb von Mikroreaktoren im Explosionsbereich. *Chemie Ingenieur Technik* 83, 1742–1747.
- [48] Hodnett, B.K. (2000). *Heterogeneous catalytic oxidation*, Cichester: John Wiley & Sons.
- [49] IR-Grundlagen. Optris GmbH, www.optris.de/downloads-infrarotkameras?file=tl_files/pdf/Downloads/Zubehoer/IR-Grundlagen.pdf (18.09.13).
- [50] IUPAC Gold Book, doi:10.1351/goldbook.S05910 (03.01.14).
- [51] Jähnisch, K., Hessel, V., Löwe, H. und Baerns, M. (2004). *Chemistry in Microstructured Reactors*. *Angewandte Chemie International Edition* 43, 406–446.
- [52] Janicke, M.T., Kestenbaum, H., Hagendorf, U., Schüth, F., Fichtner, M., Schubert, K. (2000). The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis* 191, 282–293.
- [53] Joos, F. (2006). *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [54] Kestenbaum, H., de Oliveira, A.L., Schmidt, W., Schüth, F., Ehrfeld, W., Gebauer, K., Löwe, H., Richter, T. (2000). Synthesis of ethylene oxide in a catalytic microreactor system. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 2741–2746.
- [55] Kestenbaum, H., de Oliveira, A.L., Schmidt, W., Schüth, F. (2002). Silver-catalyzed oxidation of ethylene to ethylene oxide in a microreaction system. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 710–719.

- [56] Klais, O., Westphal, F., Benaissa, W., Carson, D. (2009). Guidance on safety/health for process intensification including MS design – part I: reaction hazards. *Chemical Engineering & Technology* 32, 1831–1844.
- [57] Klais, O., Westphal, F., Benaissa, W., Carson, D. (2009). Guidance on safety/health for process intensification including MS design; part II: explosion hazards. *Chemical Engineering & Technology* 32, 1966–1973.
- [58] Klais, O., Westphal, F., Benaissa, W., Carson, D., Albrecht, J. (2010). Guidance on safety/health for process intensification including MS design. Part III: risk analysis. *Chemical Engineering & Technology* 33, 444–454.
- [59] Klais, O., Albrecht, J., Carson, D., Kraut, M., Löb, P., Minnich, C., Olschewski, F., Reimers, C., Simoncelli, A., Uerdingen, M. (2010). Guidance on safety/health for process intensification including MS design. Part IV: case studies. *Chemical Engineering & Technology* 33, 1159–1168.
- [60] Klemm, E., Dietzsch, E., Schwarz, T., Kruppa, T., De Oliveira, A.L., Becker, F., Markowz, G., Schirrmeister, S., Schütte, R., Caspary, K.J., Schüth, F. und Hönicke, D. (2008). Direct gas-phase epoxidation of propene with hydrogen peroxide on TS-1 zeolite in a microstructured reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 2086–2090.
- [61] Klemm, E., Rudek, M., Markowz, G. und Schütte, R. (2004). 'Mikroverfahrenstechnik', in Dittmeyer, R., Keim, W., Kreysa, G. und Oberholz, A. (ed.) Winnacker/Küchler. *Chemische Technik: Prozess und Produkte. Band 2: Neue Technologien*, Weinheim: Wiley-VCH.
- [62] Kletz, T.A. (1988). Fires and explosions of hydrocarbon oxidation plants. *Plant/Operation Progress* 7, 226–230.
- [63] Knözinger, H. und Kochloefl, K. (2005). 'Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts', in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH.
- [64] Knystautas, R., Guirao, C., Lee, J.H. und Sulmistras, A. (1983). 'Measurement of cell size in hydrocarbon-air mixtures and prediction of critical tube diameter, critical initiation energy and detonability limits', in *Dynamics of Shock Waves, Explosions, and Detonations*, New York: American Institute of Aeronautics and Astronautics.
- [65] Kockmann, N., Roberge, D.M. (2011). Scale-up concept for modular microstructured reactors based on mixing, heat transfer, and reactor safety. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50, 1017–1026.
- [66] Kolb, G. und Hessel, V. (2004). Micro-structured reactors for gas phase reactions. *Chemical Engineering Journal* 98, 1–38.
- [67] Kursawe, A. (2009). Partial oxidation of ethylene to ethylene oxide in microchannel reactors, Dissertation, TU Chemnitz.
- [68] Kursawe, A., Hönicke, D. (2001). Ethene epoxidation in Ag/Al microchannel reactors: effects of NO₂ and Cs. *Catalysis Communications*. 2, 347–351.
- [69] Lange, T., Heinrich, S., Liebner, C., Hieronymus, H. und Klemm, E. (2012). Reaction engineering investigations of the heterogeneously catalyzed partial oxidation of o-xylene in the explosion regime using a microfixed bed reactor. *Chemical Engineering Science* 69, 440–448.

- [70] Lee, J.H.S. (1984). Dynamic parameters of gaseous detonations. *Annual Review of Fluid Mechanics* 16, 311–336.
- [71] Lewis, B. und von Elbe, G. (1987). *Combustion, flames and explosion of gases.*, 3. Auflage, Orlando: Academic Press.
- [72] Liang, Z. und Shepherd, J.E. (2007). Explosion Testing of Nested Can Containment System. Part I: Planar Gap, Explosion Dynamics Laboratory Report FM2007.001, Graduate Aeronautical Laboratories, California Institute of Technology.
- [73] Liebner, C. und Holtapels, K. (2002). Report on experimentally determined self-ignition temperature and the ignition delay time, Deliverable No. 5. SAFEKINEX, www.morechemistry.com/SAFEKINEX/ (18.09.13).
- [74] Liebner, C., Fischer, J., Heinrich, S., Hieronymus, H., Klemm, E. (2012). Are micro reactors in-herently safe? An investigation of gas phase explosion propagation limits on ethene mixtures, *Process Safety and Environmental Protection* 90, 77–82.
- [75] Liebner, C., Heinrich, S., Edeling, F., Hieronymus, H., Lange, T., Klemm, E. (2013). Explosion initiation, propagation, and suppression inside a micro structured reactor, *Chemical Engineering Transactions* 31, 601–606.
- [76] Loebbecke, S., Antes, J., Ferstl, W., Boskovic, D., Tuercke, T., Schwarzer, M. und Krause, H. (2007). Microreactors for processing of hazardous and explosible reactions. *ICHEME Symposium Series* 153, 1–6.
- [77] Löhder, W. und Bergann, L. (1986). DD 246257, Patent, Akademie der Wissenschaften der DDR.
- [78] Löwe, H. und Ehrfeld, W. (1999). State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications. *Electrochimica Acta* 44, 3679–3689.
- [79] Manzhalei, V.I. (1992). Detonation regimes of gases in capillaries. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 28, 296–302.
- [80] Markowz, G., Schirrmeister, S., Albrecht, J., Becker, F., Schütte, R., Caspary, K.J. und Klemm, E. (2005). Microstructured reactors for heterogeneously catalyzed gas-phase reactions on an industrial scale. *Chemical Engineering & Technology* 28, 459–464.
- [81] Maruta, K., Takeda, K., Ahn, J., Borer, K., Sitzki, L., Ronney, P.D. und Deutschmann, O. (2002). Extinction limits of catalytic combustion in microchannels. *Proceedings of the Combustion Institute* 29, 957–963.
- [82] Mevel, R., Lafosse, F., Catoire, L., Chaumeix, N., Dupre, G. und Paillard, C. (2008). Induction delay times and detonation cell size prediction of hydrogen-nitrous oxide-diluent mixtures. *Combustion Science and Technology* 180, 1858–1875.
- [83] Mitropetros, K. und Bazzanella, A. (2010). *Leitfaden Mikroverfahrenstechnik*, Frankfurt am Main: Dechema.
- [84] Morley, C. (2005). GasEQ - A chemical equilibrium program for windows, Version 0.79, www.gaseq.co.uk (18.09.13).
- [85] Nettleton, M.A. (1987). *Gaseous Detonations: their nature, effects and control*, London: Chapman and Hall.

- [86] Ng, H.D., Chao, J., Yatsufusa, T. und Lee, J.H.S. (2009). Measurement and chemical kinetic prediction of detonation sensitivity and cellular structure characteristics in dimethyl ether–oxygen mixtures. *Fuel* 88, 124–131.
- [87] Owston, R., Magi, V. und Abraham, J. (2007). Interactions of hydrogen flames with walls: Influence of wall temperature, pressure, equivalence ratio, and diluents. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 2094–2104.
- [88] Pantu, P. und Gavalas, G.R. (2002). A multiple microreactor system for parallel catalyst preparation and testing. *AIChE Journal* 48, 815–819.
- [89] Pennemann, H., Hessel, V., Kolb, G., Löwe, H., Zapf, R. (2008). Partial oxidation of propane using micro structured reactors. *Chemical Engineering Journal* 135S, S66–S73.
- [90] Peters, N. (2010). Technische Verbrennung, RWTH Aachen: Institut für Technische Verbrennung, http://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/LehreSeminar/Technische_Verbrennung/Technische_Verbrennung_Diplom.pdf (18.09.13).
- [91] Pfeifer, P., Bohn, L., Görke, O., Haas-Santo, K., Schygulla, U. und Schubert, K. (2004). Mikrostrukturmischer für Gasphasenprozesse - Herstellung, Charakterisierung und Anwendungsmöglichkeiten. *Chemie Ingenieur Technik* 76, 607–613.
- [92] Pizza, G., Frouzakis, C.E., Mantzaras, J., Tomboulides, A.G. und Boulouchos, K. (2008). Dynamics of premixed hydrogen/air flames in microchannels. *Combustion and Flame* 152, 433–450.
- [93] Puwanto, W.W. und Muharam, Y. (2006). Microreactor for the Catalytic Partial Oxidation of Methane. *Journal of Natural Gas Chemistry* 15, 271–274.
- [94] Rebsdats, S. und Mayer, D. (2005). 'Ethylene Oxide', in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH.
- [95] Sachtler, W.M.H., Backx, C. und Van Santen, R.A. (1981). On the mechanism of ethylene epoxidation. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 23, 127–149.
- [96] Schubert, K., Bier, W., Linder, G. und Seidel, D. (1989). Herstellung und Test von kompakten Mikrowärmeüberträgern. *Chemie Ingenieur Technik* 61, 172–173.
- [97] Schüth, F. (2006). Heterogene Katalyse. *Chemie in unserer Zeit* 40, 92–103.
- [98] Schwarz, O., Duong, P., Schäfer, G., Schomäcker, R. (2009). Development of a microstructured reactor for heterogeneously catalyzed gas phase reactions: Part I. Reactor fabrication and catalytic coatings. *Chemical Engineering Journal* 145, 420–428.
- [99] Schwarz, T., Schirrmeister, S., Döring, H. und Klemm, E. (2010). Herstellung von Wandkatalysatoren für Mikrostrukturreaktoren mittels der Niederdruckspritztechnologie. *Chemie Ingenieur Technik* 82, 921–928.
- [100] Semenov, N. (1935). *Chemical kinetics and chain reactions*, London: Oxford Press.
- [101] Shchelkin, K.I. und Troshin, Y.K. (1963). Non-stationary phenomena in the gaseous detonation front. *Combustion and Flame* 7, 143–151.
- [102] SRI Consulting, 2009 (zitiert nach Global CCS Institute, <http://www.globalccsinstitute.com/node/42396> (21.10.13)).

- [103] Steen, H. (2000). Handbuch des Explosionsschutzes, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [104] Stefanescu, A., van Veen, A.C., Mirodatos, C., Beziat, J.C., Duval-Brunel, E. (2007). Wall coating optimization for microchannel reactors. *Catalysis Today* 125, 16–23.
- [105] Srinivasan, R., Hsing, I., Berger, P.E., Jensen, K.F., Firebaugh, S.L., Schmidt, M.A., Harold, M.P., Lerou, J.J., Ryley, J.F. (1997). Micromachined reactors for catalytic partial oxidation reactions. *AIChE Journal* 43, 3059–3069.
- [106] Tipler, P.A. (2000). Physik, Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag GmbH.
- [107] TRAS 410 – Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen. Kommission für Anlagensicherheit (Fassung 10/2012).
- [108] Tsuhanova, O.A. (1960). 'Transfer of explosion through capillaries', in Proc. 3rd All-Union Conference on the theory of detonation, Moskau: Izd. Akad. Nauk SSSR.
- [109] Vasil'ev, A.A. (2006). Cell size as the main geometric parameter of a multifront detonation wave. *Journal of Propulsion and Power* 22, 1245–1260.
- [110] Vasil'ev, A.A. (2009). Detonation Properties of Saturated Hydrocarbons. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 45, 708–715.
- [111] Vesper, G. (2001). Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor. *Chemical Engineering Science* 56, 1265–1273.
- [112] Wang, C., Lu, J. und Ye, T. (2008). Numerical simulation of three-dimensional gas detonation. *Journal of Physics: Conference Series* 96, 1–6.
- [113] Warnatz, J., Maas, U. und Dibble, R.W. (1997). Verbrennung, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [114] Watts, P. (2004). Chemical synthesis in micro reactors. *Chemie Ingenieur Technik* 76, 555–559.
- [115] Weber, J.K.M. (2006). Detonationswellen in engen Spalten, Dissertation, RWTH Aachen.
- [116] WO 2007/071737 A1 (2007). Hazardous reactions in micro channel reactor.
- [117] Wörz, O. (2000). Wozu Mikroreaktoren? *Chemie in unserer Zeit* 34, 24–29.
- [118] Wu, M., Burke, M.P., Son, S.F. und Yetter, R.A. (2007). Flame acceleration and the transition to detonation of stoichiometric ethylene/oxygen in microscale tubes. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 2429–2436.
- [119] Yamamoto, A., Oshibe, H., Nakamura, H., Tezuka, T., Hasegawa, S., Maruta, K. (2011). Stabilized three-stage oxidation of gaseous n-heptane/air mixture in a micro flow reactor with a controlled temperature profile. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 3259–3266.
- [120] Younes-Metzler, O., Svagin, J., Jensen, S., Christensen, C.H., Hansen, O., Quaade, U. (2005). Microfabricated high-temperature reactor for catalytic partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General* 284, 5–10.
- [121] Yube, K., Furuta, M., Mae, K. (2007). Selective oxidation of phenol with hydrogen peroxide using two types of catalytic microreactor. *Catalysis Today* 125, 56–63.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Veranschaulichung zu den sicheren und unsicheren Betriebsbedingungen im Mikroreaktor	15
Abb. 2: Gegenüberstellung der Druck-Zeit-Verläufe einer Deflagration und einer Detonation	26
Abb. 3: Explosionsdreiecksdiagramm für Ethen.....	29
Abb. 4: Veranschaulichung zur Detonationsausbreitung nach CHAPMAN und JOUGUET	32
Abb. 5: HUGONIOT-Kurven und RAYLEIGH-Gerade im p - V -Diagramm	33
Abb. 6: Veranschaulichung zur Detonationsausbreitung nach ZEL'DOVICH, VON NEUMANN und DÖRING	34
Abb. 7: Ausbreitung einer Detonationsfront	35
Abb. 8: Detonationszellen auf einem berußten Blech.....	36
Abb. 9: Zellbreite λ einer stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung.....	38
Abb. 10: Apparatur zur Bestimmung der Grenzspaltweite	42
Abb. 11: SEMENOV-Diagramm.....	45
Abb.12: Gegenüberstellung der Modelle zur Wärmeexplosion von SEMENOV und FRANK-KAMENETSKII	46
Abb. 13: Wärmeproduktionskurve und Wärmeabfuhrgerade für eine exotherme Reaktion an einem heterogenen Katalysator	48
Abb. 14: Vereinfachtes Reaktionsschema der Ethenoxidation	57
Abb. 15: Explosionsdarstellung des Mikrostrukturektors sowie Form und Abmessungen des Reaktionskanals.....	61
Abb. 16: Fotoaufnahme des Mikrostrukturektors	61
Abb. 17: Konstruktionszeichnung der Bodenplatte	62
Abb. 18: Konstruktionszeichnung der Deckelplatte	63
Abb. 19: Geschwindigkeitsverteilung der Gasströmung im Reaktor unter Reaktionsbedingungen	66
Abb. 20: Temperaturverteilung der Gasströmung im Reaktor unter Reaktionsbedingungen	66
Abb. 21: Fließbild der Versuchsanlage zur Bestimmung der Explosionsgrenzen.....	70

Abb. 22: Querschnitt des Zündblocks	71
Abb. 23: Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit anhand der Druck-Zeit-Verläufe an zwei benachbarten Drucksensoren	73
Abb. 24: Fließbild der Versuchsanlage zur Bestimmung der Wirksamkeit des Katalysators als Zündquelle	77
Abb. 25: Kalibrierung der IR-Kamera	81
Abb. 26: Highspeed-Aufnahme der Explosionsausbreitung im Mikroreaktor	86
Abb. 27: Gemessene Explosionsdrücke in Abhängigkeit vom Anfangsdruck	88
Abb. 28: Gemessene Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck	88
Abb. 29: Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck in Mikroreaktoren mit unterschiedlichen Plattenabständen	89
Abb. 30: Beobachtetes Explosionsverhalten in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil von Ethen im Gemisch mit Sauerstoff und in Abhängigkeit vom Anfangsdruck.....	91
Abb. 31: Explosionsbereich im Mikroreaktor im Vergleich mit dem für eine makroskopische Apparatur.....	91
Abb. 32: Anwendung der Lambda-Regeln auf den untersuchten Mikroreaktor.....	94
Abb. 33: Experimentell bestimmte sowie berechnete Detonationsgrenzen für das Stoffsystem Ethen/Sauerstoff in Abhängigkeit vom Anfangsdruck	98
Abb. 34: Gemessene maximale Hotspottemperaturen in Abhängigkeit vom Volumenstrom bei verschiedenen Reaktortemperaturen	103
Abb. 35: Oberflächentemperaturen des Katalysators während der Wärmeexplosion kurz vor Zündung der Gasphase und IR-Aufnahmen der gezündeten Gasphase.....	105
Abb. 36: Hochgeschwindigkeitskamera-Aufnahmen der Zündung der Gasphase, ausgelöst durch eine Wärmeexplosion am Katalysator	106
Abb. 37: Teilweise abgelöster Katalysator nach Zündung der Gasphase	106
Abb. 38: Druck-Zeit-Verläufe nach Zündung der Gasphase im Mikroreaktor.....	107
Abb. 39: Gemessener Ethenumsatz, Sauerstoffumsatz sowie Selektivität von Ethen zu CO ₂ in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur.....	108
Abb. 40: Gemessene Temperaturverteilung auf der Katalysatoroberfläche unter stationären Bedingungen.....	109
Abb. 41: Einfluss der Schichtdicke des Katalysators auf die Hotspot-Temperaturen	110
Abb. 42: Veranschaulichung des Druckeinflusses auf die Zündfähigkeit einer Gasmischung.....	111

Abb. 43: Reaktor-, Hotspot- und Katalysatortemperaturen in Abhängigkeit vom Anfangsdruck	113
Abb. 44: Beobachtetes Explosionsverhalten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck und vom Ethenanteil im binären Gemisch mit Sauerstoff	114
Abb. 45: Foto- und IR-Aufnahmen des Katalysators während einer Wärmeexplosion ohne Zündung der Gasphase	115
Abb. 46: IR-Aufnahmen der Flammenausbreitung im Mikroreaktor sowie eine über mehrere Sekunden stabile Flamme im Mikroreaktor	115
Abb. 47: Hochgeschwindigkeitskamera-Aufnahmen von der Ausbreitung einer Deflagration im Mikroreaktor	116
Abb. 48: Verkokung des Katalysators.....	116
Abb. 49: Druck-Zeit-Verläufe nach Austritt der im Mikroreaktor gezündeten Deflagration.....	117

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Explosionsgrenzen von Ethen.....	29
Tab. 2: Explosionsgrenzen von Ethen in Luft bei erhöhten Drücken und Temperaturen.....	30
Tab. 3: Zündtemperaturen einer stöchiometrischen Ethen/Luft-Mischung in Abhängigkeit vom Anfangsdruck	31
Tab. 4: Detonationsgeschwindigkeiten und -drücke ausgewählter stöchiometrischer Brenngas/Oxidator-Gemische	33
Tab. 5: Zellbreiten λ und $\lambda/3$ -Werte ausgewählter stöchiometrischer Gasgemische.....	38
Tab. 6: Löschabstände ausgewählter ideal stöchiometrischer Gasgemische	41
Tab. 7: Gegenüberstellung von Normspaltweiten und Löschabständen verschiedener stöchiometrischer Brenngas/Luft-Mischungen	43
Tab. 8: Einteilung der Explosionsgruppen anhand der Normspaltweite.....	43
Tab. 9: Prozessparameter des sauerstoffbasierten EO-Prozesses.....	56
Tab. 10: Kinetische Daten zur Partial- und Totaloxidation von Ethen	57
Tab. 11: Fluiddynamische Daten des Mikroreaktors	65
Tab. 12: Übersicht der verwendeten piezoelektrischen Drucksensoren	72
Tab. 13: Übersicht der verwendeten piezoelektrischen Drucksensoren	78
Tab. 14: Parameter der gaschromatographischen Messungen	79
Tab. 15: Gemessene Explosionsdrücke an den acht Drucksensoren in Abhängigkeit vom Anfangsdruck	85
Tab. 16: Gemessene Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anfangsdruck	85
Tab. 17: Gegenüberstellung der Detonationsgrenzen im Mikroreaktor und den Detonations- sowie Explosionsgrenzen in einer makroskopischen Apparatur	92
Tab. 18: Gemessene Explosionsdrücke und Explosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur	93
Tab. 19: Gegenüberstellung der berechneten sicheren Anfangsdrücke mit den experimentell bestimmten sicheren Anfangsdrücken	95
Tab. 20: Gegenüberstellung der Detonationsbereiche für verschiedene Reaktoren und Drücke	101

Tab. 21: Ermittelte Explosionsgeschwindigkeiten im Mikroreaktor anhand der Einzelbilder aus Abb. 36	106
Tab. 22: Maximal mögliche Wärmeströme einer stöchiometrischen Ethen/Sauerstoff-Mischung in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom	118
Tab. 23: Gegenüberstellung ausgewählter Versuchsparameter aus verschiedenen Arbeiten am System Ethen/Sauerstoff in Mikroreaktoren	118
Tab. 24: Vergleich der nach unterschiedlichen Verfahren bestimmten Zündtemperaturen für Ethen.....	120

Veröffentlichungen

Publikationen

- Heinrich, S., Edeling, F., Liebner, C., Hieronymus, H., Lange, T., Klemm, E. (2012). Catalyst as ignition source of an explosion inside a microreactor. *Chemical Engineering Science* 84, 540–543.
- Hieronymus, H., Fischer, J., Heinrich, S., Liebner, C., Lange, T., Klemm, E. (2011). Sicherheitstechnische Untersuchungen zum Betrieb von Mikroreaktoren im Explosionsbereich. *Chemie Ingenieur Technik* 83, 1742–1747.
- Liebner, C., Fischer, J., Heinrich, S., Hieronymus, H., Klemm, E. (2012). Are micro reactors inherently safe? An investigation of gas phase explosion propagation limits on ethene mixtures. *Process Safety and Environmental Protection* 90, 77–82.
- Liebner, C., Heinrich, S., Edeling, F., Hieronymus, H., Lange, T., Klemm, E. (2013). Explosion initiation, propagation, and suppression inside a micro structured reactor. *Chemical Engineering Transactions* 31, 601–606.

Vorträge

- Heinrich, S., Edeling, F., Liebner, C., Hieronymus, H., Lange, T., Klemm, E. (2013). Hot Spots als Zündquelle in Mikroreaktoren mit Wandkatalysator. Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, Deutschland.
- Heinrich, S., Edeling, F., Liebner, C., Hieronymus, H., Lange, T., Klemm, E. (2013). Hot spots as ignition source inside micro reactors with catalyst coatings. ECCE 9th European Congress of Chemical Engineering, Den Haag, Niederlande.
- Liebner, C., Heinrich, S., Edeling, F., Hieronymus, H., Lange, T., Klemm, E. (2013). Zündung, Ausbreitung und Unterdrückung von Explosionen in einem Mikroreaktor. 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Braunschweig, Deutschland.
- Liebner, C., Heinrich, S., Edeling, F., Hieronymus, H., Lange, T., Klemm, E. (2013). Explosion initiation, propagation, and suppression inside a micro structured reactor. 14th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Florenz, Italien.

Poster

- Heinrich, S., Liebner, C., Hieronymus, H., Klemm, E. (2010). Mikrostruktureaktoren für heterogen katalysierte Selektivoxidationen im Explosionsbereich. 10. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen, Deutschland.
- Heinrich, S., Edeling, F., Liebner, C., Hieronymus, H., Lange, T., Klemm, E. (2012). Safety aspects of heterogeneously catalysed oxidations inside the explosion region in micro reactors. IMRET 12 The International Conferences on Microreaction Technology, Lyon, Frankreich.
- Liebner, C., Heinrich, S., Pust, E.B., Hieronymus, H., Neher, F., Klemm, E. (2013). Untersuchungen zur Explosionsausbreitung im Mikroreaktor. Jahrestreffen der Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik, Frankfurt am Main, Deutschland.