

Zündung, Ausbreitung und Unterdrückung von Explosionen in einem Mikroreaktor

Christian Liebner¹, Hartmut Hieronymus¹, Sebastian Heinrich¹, Florian Edeling¹, Thomas Lange², Elias Klemm²

¹ Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Fachbereich 2.2, 12200 Berlin

² Universität Stuttgart, Fakultät Chemie, Institut für Technische Chemie, 70569 Stuttgart

Der vorliegende Beitrag behandelt spezifische Aspekte der Sicherheitstechnik bei heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen. Ergebnisse von Explosionsuntersuchungen an Ethen-Sauerstoffgemischen in einem kontinuierlich betriebenen Mikroreaktor, die beispielsweise für den Ethylenoxidprozess relevant sind, werden vorgestellt. Der Anfangsdruck der untersuchten Eduktgemische lag zwischen 1000 hPa und 10000 hPa bei Anfangstemperaturen zwischen Umgebungstemperatur und einer Temperatur bis zu 673 K. Mikrostrukturierte Reaktoren bieten einen erweiterten Bereich von Betriebsbedingungen. Die Untersuchungen zielen auf den sicheren Betrieb eines Mikroreaktors bei Bedingungen, die bei konventionellen Reaktoren als innerhalb des Explosionsbereichs eingestuft werden, ab. In bestimmten Grenzen kann eine Unterdrückung von Explosionen in einem Mikroreaktor erreicht werden. Es ist jedoch nicht möglich, einen Mikroreaktor unter allen Bedingungen sicher zu betreiben. Aus diesen Gründen wurde die Explosionsausbreitung durch einen mikrostrukturierten Reaktor hindurch und die Zündung einer Gasphasenexplosion durch Hot-Spots in dem Reaktor untersucht. Die angewandten Untersuchungsmethoden sind Gegenstand aktueller Normungsaktivitäten.

1 Einleitung

Die Mikroverfahrenstechnik hat in zunehmendem Maße für industrielle Anwendungen an Attraktivität gewonnen, da sie gegenüber konventioneller Reaktionstechnik verschiedene Vorteile, wie erhöhten Wärme- und Stoffaustausch aufgrund großer spezifischer Flächen, bietet. Obwohl mikrostrukturierte Reaktoren nicht inhärent sicher sind, können sie den Betrieb von schwer zu kontrollierenden Reaktionen in einem weiteren Bereich von Betriebsbedingungen ermöglichen. Heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidationen bilden eine wichtige Klasse von Reaktionen, die üblicherweise durch hohe Wärmeproduktionsraten gekennzeichnet sind. Konventionelle Reaktoren sowohl im Labor- als auch im Produktionsmaßstab werden typischerweise außerhalb des Explosionsbereichs betrieben. Es ist bekannt, dass Explosionen von brennbaren Gasen in mikrostrukturierten Reaktoren unterdrückt werden können [1]. Einerseits kann die Anwendung der Definition des Explosionsbereichs nach bestehenden Normen zu einer unangemessen hohen Beschränkung der Betriebsbedingungen führen. Andererseits kann die Annahme einer bedingungslos inhärenten Sicherheit von mikrostrukturierten Reaktoren bei explosiven Substanzen zum Betrieb bei gefährlichen Bedingungen verleiten.

Beim Betrieb innerhalb des Explosionsbereichs, wie er nach makroskopischen Untersuchungsverfahren definiert ist, könnten Explosionen innerhalb von Mikrostrukturen aufgrund verschiedener Zündquellen auftreten. Eine solche Zündquelle ist eine detonative Explosion, die von außen in den Reaktor einläuft. Es ist möglich, dass hierbei eine Explosion durch den Reaktor hindurch und eventuell sogar weiter in angrenzende Anlagenteile läuft. Eine externe in den Reaktor laufende Detonation ist die stärkste Zündquelle, mit der man eine Explosion innerhalb der Mikrostruktur initiieren kann. Im Betrieb ist eine solche Zündquelle selbstverständlich so gut wie möglich zu vermeiden. Allerdings liegt im Bereich hinter der Mischeinheit ein prinzipiell detonationsfähiges Gasgemisch vor, daher darf die Möglichkeit einer Detonation nicht außer Acht gelassen werden.

Bei heterogen katalysierten Reaktionen kann als weitere Zündquelle für Explosionen ein Hot-Spot auf der Katalysatoroberfläche im Mikroreaktor auftreten. Hot-Spots sind schwächere Zündquellen und ihr Auftreten in Mikroreaktoren wird wegen des erhöhten spezifischen Wärmetransports zum Teil als wenig wahrscheinlich eingeschätzt [2], [3]. Wenn ein Hot-Spot in einem Mikroreaktor entsteht, ist jedoch eine Flammenablösung, also die Auslösung einer Gasphasenexplosion, möglich. Diese beiden Zündszenarien werden im Folgenden untersucht.

2 Experimentelles

Für die experimentellen Untersuchungen wurde ein mikrostrukturierter Reaktor mit einer Rechteckkanalgeometrie ähnlich dem DEMIS-Design benutzt [4]. Der Reaktor besteht aus zwei Stahlplatten, die nach Zusammenschrauben einen Mikrokanal umschließen. Diese Mikrostruktur ist im Wesentlichen ein rechteckiger Kanal mit einer Breite von 20 mm, einer Länge von 150 mm und einer Höhe von 0,25 mm, 0,50 mm oder 1,00 mm. Die Höhe wird durch die jeweils installierte Bodenplatte vorgegeben. Der Katalysator ist in einer Vertiefung von 0,25 mm Tiefe in der Bodenplatte aufgebracht, um den Gasstrom nicht zu stören. Die beschichtete Fläche ist 20 mm breit und 50 mm lang. Sie liegt in der Mitte des Strömungskanals. Wegen seiner höheren Aktivität und Selektivität bezüglich der Totaloxidationsreaktion wurde ein V_2O_5/TiO_2 -Katalysator anstelle eines Ag/Al_2O_3 -Synthesekatalysators benutzt. Mit dieser Wahl liegt man unter dem Gesichtspunkt der Betriebssicherheit auf der konservativen Seite bei der Untersuchung der Hot-Spot-Entstehung. Eine Beschreibung der Herstellung und Charakterisierung des Katalysators findet sich in [5], die Beschichtungstechnik ist in [6] beschrieben. In Abbildung 1 sind der innere Kanal des Reaktors, seine angrenzenden makroskopischen Volumina und messtechnische Komponenten der Versuchsanordnung dargestellt.

Ein Fenster in der oberen Platte des Mikroreaktors ermöglicht die In-Situ-Beobachtung der gesamten Katalysatoroberfläche. Hierzu wurde eine Nah-Infrarot-Kamera (XEVA 1.7, LOT) und eine Hochgeschwindigkeitsvideokamera (Shimadzu Type HPV-1) eingesetzt. In die obere Platte des Reaktors können bis zu vier Drucksensoren eingebaut werden, um die Druckentwicklung bei einer Explosionsausbreitung innerhalb des Reaktors aufzuzeichnen. Die dynamischen Drücke wurden mit piezo-elektrischen Drucksensoren (PCB Synotech, type M113A, Resonanzfrequenz 500 kHz) gemessen. Die Signale der Drucksensoren wurden mit einer Messdatenerfassung (Yokogawa ScopeCorder DL 750) bei einer Abtastrate von 1 MHz aufgezeichnet.

An den Mikroreaktor grenzen zwei makroskopische Kammern an. Die Primärkammer vor dem Reaktoreingang wurde bei verschiedenen Experimenten als Zündkammer genutzt. Die Sekundärkammer hinter dem Reaktorausgang repräsentiert einen möglichen Sammelbehälter bzw. eine makroskopische Produktleitung. Die makroskopischen Kammern sind Rohrsegmente mit einer Länge von 700 mm und einem Durchmesser von 11 mm. Beide Segmente sind mit jeweils zwei Drucksensoren ausgestattet, mit denen eine Explosion, die in den Reaktor oder aus dem Reaktor läuft, nachgewiesen werden kann.

Bei den Experimenten wurde die Apparatur mit einer konstanten Gasströmung der homogen gemischten Edukte versorgt. Die Zusammensetzung des Gasgemisches wurde mit thermischen Massenflussreglern (Brooks 5850 E) kontrolliert. Die chemische Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde parallel zum Betrieb des Reaktors mit einem Gaschromatograph (Agilent Micro-GC 3000 mit Molsieb 5A- sowie PoraPlot U-Säule) analysiert. Zusätzlich wurde das Reaktionsgemisch mit einem Sauerstoffanalysator (Servomex 4210) überprüft. Hinter der Sekundärkammer wurde das explosionsfähige Gasgemisch mit einem Luftstrom von etwa 50 NL/min verdünnt, um im Gasauslass keine Explosionsgefahr zuzulassen.

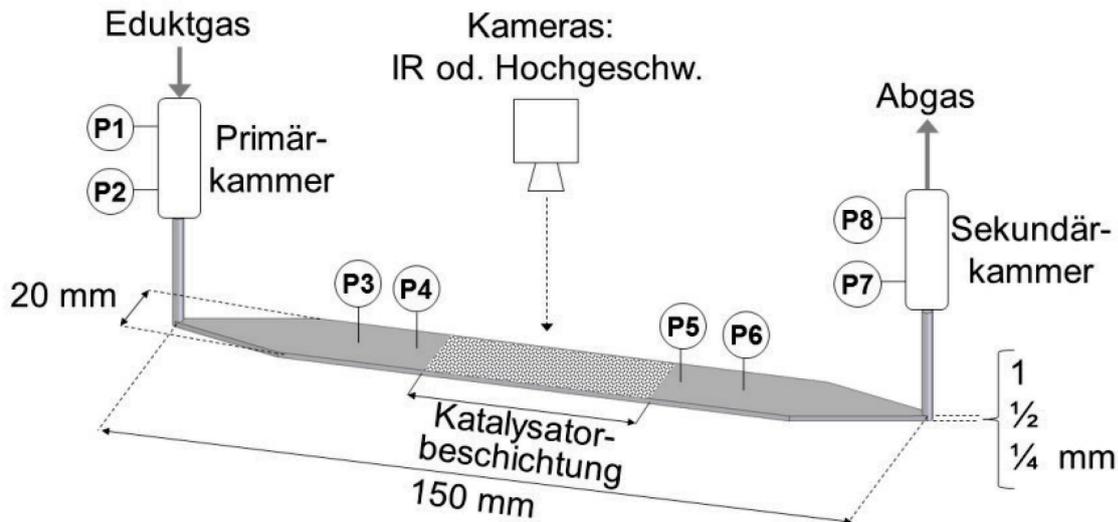


Abbildung 1: Schematische Darstellung des inneren Volumens im Reaktor, der makroskopischen Kammern, der Drucksensoren (P1 bis P8) sowie der IR-Kamera und der Hochgeschwindigkeitskamera. Abstände zwischen bestimmten Paaren von Drucksensoren: P1–P2: 100 mm, P3–P4: 24 mm, P4–P5: 74 mm, P5–P6: 24 mm, P7–P8: 100 mm.

3 Ergebnisse und Diskussion

Es wurden zwei unterschiedliche Arten von Versuchen durchgeführt. Zum Einen wurde als Zündquelle für eine Gasphasenexplosion im Reaktor eine Detonation in der Primärkammer eingeleitet. Zum Anderen wurde untersucht, ob auf der Katalysatoroberfläche provozierte Hot-Spots eine Gasphasenexplosion im Mikroreaktor auslösen können.

3.1 Ausbreitungsversuche

Für die Sicherheitsbetrachtung eines im Explosionsbereich betriebenen Mikroreaktors stellt sich die Frage, ob sich eine Explosion durch den Reaktor hindurch ausbreiten kann. In dem entsprechenden Versuchsszenario wird eine in den Reaktor einlaufende Detonation erzeugt. Dies stellt die effektivste Zündquelle für das Gasgemisch innerhalb des Reaktors dar.

Der Verlauf der Explosionsausbreitung nach Einleitung der Detonation in der Primärkammer wurde mit insgesamt acht Drucksensoren und einer Hochgeschwindigkeitskamera verfolgt. Die Zusammensetzung und der Anfangsdruck des Gasgemischs wurden von Versuch zu Versuch geändert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Die Kreuze kennzeichnen die untere Explosionsgrenze (UEG) und die obere Explosionsgrenze (OEG), die in der Datenbank CHEMSAFE (2002) [7] angegeben sind.

Die für den Mikroreaktor gefundene obere Explosionsgrenze für die Explosionsausbreitung ist gegenüber der tabellierten OEG zu signifikant kleineren Brennstoffanteilen hin verschoben. Es ist allerdings zu beachten, dass der Explosionsbereich im Mikroreaktor nicht komplett verschwindet. Wegen des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen in Mikrostrukturen kann eine Unterdrückung von Explosionen bis zu einem durch die Reaktorgeometrie bestimmten Grad erreicht werden. Eine Flammenausbreitung wird durch Rekombination von Radikalen und Wärmetransport an den Wandungen gehindert.

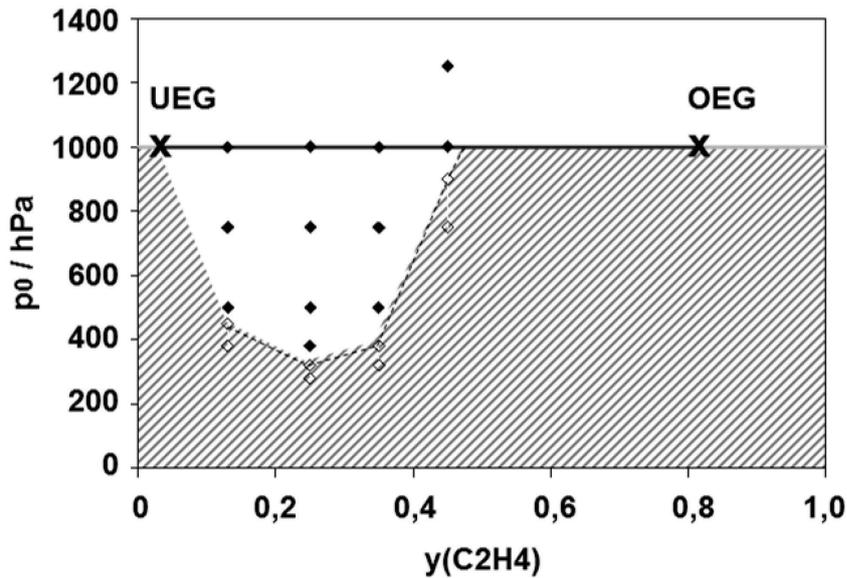


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Verschiebung der oberen Explosionsgrenze aufgrund von Mikroeffekten bei einem Ethen-Sauerstoffgemisch. Gefüllte Symbole: Weiterleitung der Explosion. Offene Symbole: Explosionsunterdrückung im Mikroreaktor. Schraffierte Fläche: Bereich sicherer Betriebsbedingungen des untersuchten Reaktors. Der Bereich oberhalb eines Druckes von 1000 hPa ist noch zu untersuchen.

Die Ausbreitung von Explosionen durch Mikrostrukturen hindurch in angrenzende makroskopische Volumina ist grundsätzlich bereits bekannt [1], [8], [9], [10], [11], woraus sich die Notwendigkeit für Sicherheitsbetrachtungen in dieser Richtung ergibt [2], [12], [13]. Sicherheitsprobleme wie Runaway-Reaktionen oder gar Explosionen beim Betrieb von Gasphasenoxidationen im Explosionsbereich werden in der Literatur allerdings kaum berichtet.

Um zu bestimmen, ob sich die Explosion durch den Mikroreaktor in die angrenzende Sekundärkammer hinein ausbreitete, wurden die entsprechenden Drucksignale ausgewertet. Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten zwischen den Sensorpaaren wurden bestimmt. Die Drucksensoren P1 und P2 sind in der Primärkammer eingebaut, während P7 und P8 zur Sekundärkammer gehören. In Abbildung 3 ist die Detonationsausbreitungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Anfangsdrücken von Ethen-Sauerstoffgemischen mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi=1,0$ dargestellt. Das Verhalten der Ausbreitungsgeschwindigkeit kann in drei Arten eingeteilt werden. Bei hinreichend hohen Anfangsdrücken (weiße Zylinder bei 1013 hPa) wurde lediglich eine geringfügige Abweichung der Ausbreitungsgeschwindigkeit im Mikroreaktor von den nach Chapman-Jouguet zu erwartenden Werten beobachtet.

In einem mittleren Bereich von Anfangsdrücken (bei etwa 500 hPa) ist eine Explosionsausbreitung im Mikroreaktor noch möglich und sie erfolgt offensichtlich immer noch detonationsartig, zeigt jedoch eine geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vergleich zum Chapman-Jouguet-Wert. Beginnend mit einer relativ kleinen Ausbreitungsgeschwindigkeit hinter dem Reaktoreingang beschleunigt die Detonation auf eine konstante, etwas größere Ausbreitungsgeschwindigkeit, die aber immer noch unterhalb der Chapman-Jouguet-Geschwindigkeit liegt. Geschwindigkeitsdefizite sind von Untersuchungen an idealen Rohrgeometrien her bereits bekannt [8], [9]. Aus den Geschwindigkeitsdefiziten folgt, dass es sich nicht mehr um eine ungestörte Detonationsausbreitung handelt, wie es bei Testmessungen zur Bestimmung der Detonationszellbreite typischerweise der Fall ist. Aus diesem Grund ist ein Sicherheitsfaktor erforderlich, wenn Zellbreitendaten für Sicherheitsbetrachtungen von Mikrostrukturen genutzt werden.

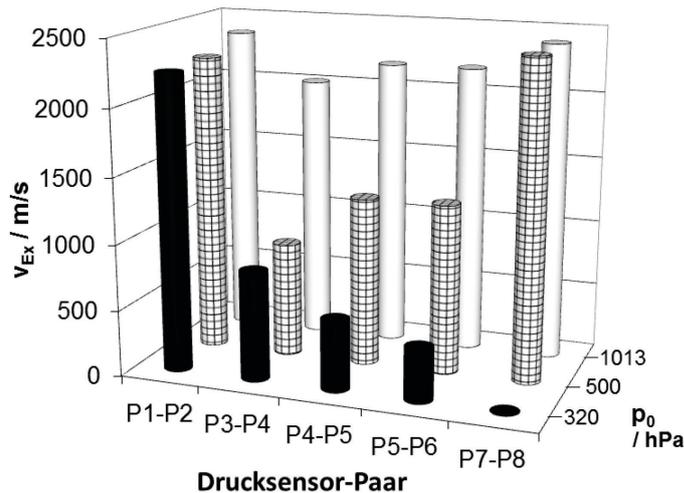


Abbildung 3: Detonationsausbreitungsgeschwindigkeiten zwischen verschiedenen Paaren von Drucksensoren in Abhängigkeit vom Anfangsdruck bei Umgebungstemperatur. $y(\text{C}_2\text{H}_4)=0,25$, $y(\text{O}_2)=0,75$. Für die Positionen der Drucksensoren siehe Abbildung 1.

Im dritten Fall, bei noch kleineren Anfangsdrücken (320 hPa in Abbildung 3), ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit zwischen P3 und P4 nahezu gleich dem Wert bei den Versuchen bei mittlerem Druck, nimmt aber im weiteren Verlauf weiter ab. In der angrenzenden Sekundärkammer wurde in diesen Fällen keine Explosion mehr beobachtet. In Abbildung 3 ist dies dadurch dargestellt, dass formal zwischen den Sensoren P7 und P8 eine Detonationsausbreitungsgeschwindigkeit von Null angegeben ist. Es wurde hierbei keine Explosion in der Sekundärkammer detektiert.

Die beschriebenen Effekte hängen von der Gemischzusammensetzung ab. Für die Sicherheitsbeurteilung von Produktionsreaktoren, bei denen die Einhaltung spezifischer Äquivalenzverhältnisse mit Mitteln der PLT sichergestellt werden kann, genügt es, den Schwankungsbereich der möglichen Zusammensetzungen zu untersuchen. Neben der Gemischzusammensetzung beeinflussen mehrere Parameter, wie die Geometrie der Mikrokomponenten als auch das Design der Verbindungselemente, die Ausbreitung von Explosionen.

3.2 Hot-Spots als Zündquelle

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Untersuchung des sicherheitstechnischen Verhaltens des Mikroreaktors unter Betriebsbedingungen, das heißt unter erhöhten Anfangstemperaturen und -drücken und mit einem aktiven Katalysator im Mikroreaktor. Hierbei kann es bei einem nicht ausreichenden Verhältnis von Wärmeabfuhrleistung zu Wärmeproduktionsrate zu einem thermischen Runaway und damit zur Ausbildung eines Übertemperaturfeldes auf der Katalysatoroberfläche kommen. Den Bereich der höchsten Übertemperatur bezeichnet man als Hot-Spot. Es war zu untersuchen, ob Hot-Spots auf der Katalysatoroberfläche das Potential zur Zündung von Kettenreaktionen in der Gasphase im Mikroreaktor besitzen. Es wurde ein konstanter Gasstrom über der aktiven Katalysatorfläche im Mikroreaktor erzeugt. In Abbildung 4 ist die Temperaturverteilung auf der Katalysatoroberfläche für zwei verschiedene Reaktionsbedingungen dargestellt. Die Temperaturverteilung wurde mit Hilfe der Infrarot-Kamera bestimmt. Die x- und y-Achsen entsprechen den räumlichen Dimensionen der Katalysatoroberfläche, während auf der T-Achse die Temperatur abgetragen ist. Die Dicke der Katalysatorschicht betrug 0,25 mm. Es stellte sich heraus, dass ein signifikanter stabiler Hot-Spot, wie in Abbildung 4a dargestellt, im

Mikroreaktor auftreten kann. Dieser Hot-Spot lag im zuerst angeströmten Teil der Katalysatorfläche. Der Ort des Hot-Spots hing nicht von den Strömungsbedingungen ab. Eine Erhöhung der Eduktgasströmungsgeschwindigkeit bei konstanter Gemischzusammensetzung hatte lediglich eine Erhöhung der maximalen Temperatur des beobachteten Hot-Spots zur Folge. Oberhalb einer bestimmten Durchflussrate wurde die Zündung einer Kettenreaktion in der Gasphase beobachtet. Abbildung 4b stellt die Situation zu einem Zeitpunkt bei etwa 17 Millisekunden vor der Zündung der Gasphase (Flammenablösung) durch den Hot-Spot dar. Nach Wissen der Autoren wurde damit erstmalig gezeigt, dass ein Hot-Spot auf der Katalysatoroberfläche als Zündquelle für eine Gasphasenexplosion in einem mikrostrukturierten Reaktor mit anschließendem Austritt der Explosion in angrenzende makroskopische Volumina wirken kann [14].

Für einen konventionellen (Labor-) Festbettreaktor erwartet man, dass der Ort des Hot-Spots von den Strömungsbedingungen abhängt. Eine Erhöhung der Durchflussrate würde den Hot-Spot üblicherweise in Richtung auf den Reaktorausgang verschieben. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde eine solche Verschiebung im Mikroreaktor allerdings nicht beobachtet, welche Durchflussraten auch immer angewandt wurden. Eine strömungsdynamische Berechnung der Durchflussbedingungen im Reaktor zeigte eine homogene Strömungsverteilung über die gesamte Katalysatoroberfläche. Zusätzliche experimentelle Untersuchungen ergaben, dass der Wärmetransport wesentlich von der Dicke der Katalysatorschicht abhängt. Bei einer Reduzierung der Schichtdicke um 50 % wurden deutlich niedrigere Hot-Spot-Temperaturen gefunden, die nicht mehr zu einer Gasphasenexplosion führen konnten. Der Hot-Spot blieb an seiner ursprünglichen Position. Aus diesen Beobachtungen muss eine wichtige Schlussfolgerung gezogen werden. Für Mikroreaktoren darf ein Sicherheitskonzept a priori nicht auf dem Plan basieren, einen Hot-Spot durch Erhöhung der Durchflussrate aus dem Reaktor zu schieben, da diese Art des Reaktorsicherheitsmanagements statt zu einer Absenkung zu einer gefährlichen Erhöhung der Reaktortemperatur führen könnte.

Damit ein Hot-Spot als Zündquelle für eine Gasphasenexplosion wirksam werden kann, muss die Zündtemperatur wie sie in [15] definiert ist, erreicht werden. Die Verteilung der Übertemperatur auf der Katalysatoroberfläche ist wesentlich vom Zusammenspiel von Anfangstemperatur, Wärmetransport im Reaktor (Volumen zu Oberflächenverhältnis) und Reaktionsgeschwindigkeit abhängig. Der Wert der Zündtemperatur basiert auf der Möglichkeit, eine Radikalkonzentration zu erzeugen, die hinreichend groß ist, um eine Kettenreaktion einzuleiten. Zündwirksame Radikale werden durch langsame Vorverbrennungsreaktionen erzeugt. Ihre Konzentration hängt von den Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen diese reaktiven Spezies erzeugt und verbraucht werden, ab. Reaktionsgeschwindigkeiten hängen von der lokalen Temperaturverteilung, der Gemischzusammensetzung und vom Anfangsdruck ab. Die Möglichkeit, unverbrauchte Edukte und Radikale im Mikroreaktor zu speichern, ist wegen des kleinen Volumens im Reaktor begrenzt. Das kleine Volumen zu Oberflächenverhältnis unterstützt eine hohe Radikalrekombinationsgeschwindigkeit, ein Mechanismus der ebenfalls zur Unterdrückung von Deflagrationen dient. Untersuchungen hinsichtlich der Zündtemperatur, zum Beispiel in [15], stellen die Abhängigkeit der Zündtemperatur vom Anfangsdruck, von der Gemischzusammensetzung und vom Gefäßvolumen für Ethen-Luftgemische zur Verfügung. Dabei werden geringere Werte für die Zündtemperatur erhalten, als sie in Datenbanken für das Ethen-Luftgemisch unter Atmosphärendruck mit 440 °C [7] tabelliert sind. Es ist zu erwarten, dass Ethen-Sauerstoffgemische bei sonst gleichen Anfangsdrücken und gleichen Äquivalenzverhältnissen nochmals kleinere Zündtemperaturen besitzen als die entsprechenden Ethen-Luftgemische. In dem untersuchten Mikroreaktor war es möglich, stabile Hot-Spot-Temperaturen zu erhalten, die nicht zu einer Zündung der Ethen-Sauerstoffgemische führten, obwohl sie mehr als 100 K über der entsprechenden Zündtemperatur der Brennstoff-Luftgemische lagen. Demnach ist die effektive Zündtemperatur in einem Mikroreaktor viel höher als die Zündtemperatur, die mit homogenen makroskopischen Bestimmungsverfahren [15] ermittelt wird.

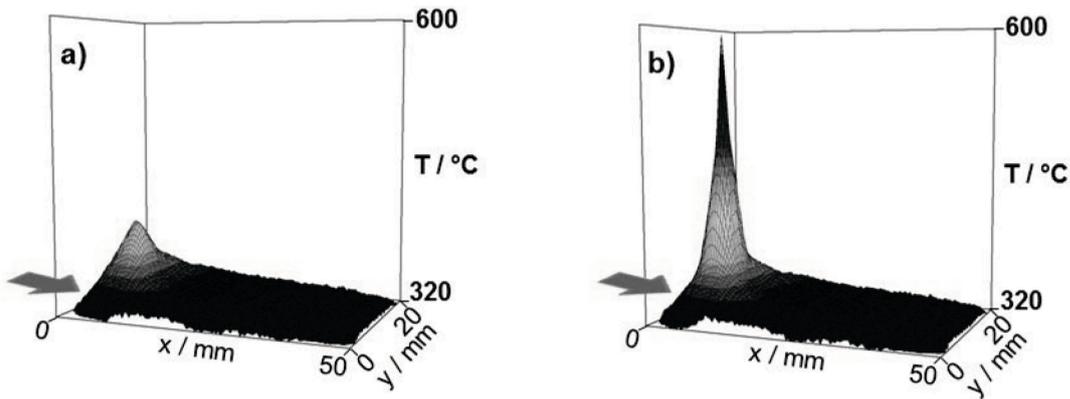


Abbildung 4: Temperaturverteilung auf der Katalysatoroberfläche bei einem Anfangsdruck von $P_0=10000$ hPa und einer Anfangstemperatur von $T_i=320$ °C, $y(\text{C}_2\text{H}_4)=0,25$, $y(\text{O}_2)=0,75$. a): stationärer Hot-Spot bei einer Durchflussrate von $V=240$ NmL/min; b): $V=600$ NmL/min; 17 ms vor der Gasexplosion. Die Pfeile deuten die Richtung des Gasflusses an.

Weiterhin ist die Frage nach den begrenzenden Bedingungen für eine Deflagrationsausbreitung in eingesperrten Gasen mit dem Begriff des Löschabstands verbunden. Nach [12] beträgt der Löschabstand für das hier betrachtete Gemisch 0,19 mm bei einer Temperatur von $T=298$ °C und bei einem Druck von $p=1000$ hPa. Ein Problem bei der Anwendung des Löschabstands, einem Parameter der Charakterisierung deflagrativer Explosionen, liegt in der angewandten Bestimmungsmethode begründet. Die Standardapparatur für die Bestimmung des Löschabstands besteht aus zwei hohlen Halbkugeln, die durch einen Schlitz mit fest definierter Breite und variabler Höhe voneinander getrennt sind. Innerhalb des makroskopischen Volumens, das durch die Halbkugeln gebildet wird, wird das Gasgemisch gezündet. Bei der Standardapparatur nach IEC 60079-1-1 kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein starker Überdruck durch die Explosion (unabhängig davon ob es sich um eine Deflagration oder Detonation handelt) eine kräftige Strömung durch den Testschlitz treibt, wodurch eine Entzündung des die Kugeln außen umgebenden Gasgemisches begünstigt wird. Die Anwendung sicherheitstechnischer Kenngrößen aus Literatur und aus Datenbanken für Sicherheitsbeurteilungen von mikroverfahrenstechnischen Komponenten ist nicht trivial. Sie bedarf besonderer fachlicher Sorgfalt.

Wenn eine Deflagration in einer Gasphase gezündet werden kann und wenn der Reaktor einen hinreichend langen Kanal besitzt, ist es möglich, dass auch in einem Mikroreaktor der Übergang von der Deflagration zur Detonation (DDT) auftritt [8]. Bieten die inneren Abmessungen hinreichend viel Raum in allen drei Dimensionen, so dass sich eine detonative Zellenstruktur ausbilden kann, dann kann eine Detonation erreicht werden. In Rohrleitungen ist dies bekanntlich dann der Fall, wenn der Rohrdurchmesser größer als ein Drittel der Zellbreite ist. Die Explosion, die nach dem in Abbildung 4b dargestellten Hot-Spot beobachtet wurde, hat den Übergang zur Detonation vollzogen. Dies wurde durch die entsprechenden Druck-Zeit-Diagramme bestätigt.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es wurden zwei sicherheitstechnische Untersuchungsmethoden für Mikroreaktoren, die im Explosionsbereich betrieben werden, am Beispiel von Ethen-Sauerstoffgemischen vorgestellt. Es wurde gezeigt, dass explosionsgefährliche Gasgemische in Mikroreaktoren in einem deutlich weiteren Prozessfenster als in makroskopischen Reaktoren sicher gehandhabt werden können. Nichtsdestotrotz wurden auch für Mikroreaktoren Grenzen von

sicheren Betriebsbedingungen gefunden. Weiterhin wurde gezeigt, dass Explosionen im Mikroreaktor durch Hot-Spots auf der Katalysatoroberfläche erzeugt werden können und dass ein Übergang zur Gasdetonation sowie eine Ausbreitung der Explosion in benachbarte makroskopische Anlagenteile auftreten können.

Mit makroskopischen Bestimmungsmethoden gefundene Explosionsgrenzen sind für Mikroreaktoren ökonomisch nicht sinnvoll. Ebenso sind makroskopisch bestimmte Zündtemperaturen für Mikroreaktoren nicht sinnvoll anwendbar. Auch die Verwendung von Detonationszellgrößendaten für Mikroreaktoren ist nicht trivial, die Ableitung von Design-Kriterien ist Gegenstand aktueller Forschung. Für ein tiefergreifendes theoretisches Verständnis bedarf es noch weitgehender Folgeuntersuchungen.

Die Entwicklung von angemessenen Testmethoden findet gegenwärtig Eingang in die Normungsarbeit [16]. Parallel zu den hier berichteten Untersuchungen werden an der Universität Stuttgart Aspekte der Reaktionstechnik wie die Selektivität und die Raum-Zeit-Ausbeute in Mikroreaktoren untersucht. Die Kombination der Untersuchung dieser beiden Schlüsselthemen, Sicherheitstechnik und Reaktionstechnik, zielt auf die Einschätzung des Potentials von mikrostrukturierten Reaktoren für den Einsatz im Explosionsbereich ab. Für makroskopische Anlagen sind die sicherheitstechnischen Fragestellungen wohl bekannt und entsprechende Sicherheitsmaßnahmen etabliert. Noch sind Mikroreaktoren nicht so umfassend im Einsatz, dass angemessene Sicherheitsmaßnahmen schon ausgearbeitet wären. Weitere Untersuchungen sind geplant, um allgemeine Design-Kriterien für die Verbesserung des Wissens um die Grenzen der Betriebssicherheit von Mikroreaktoren zu finden. Erst dieses Wissen wird es erlauben, die Vorteile der Mikroverfahrenstechnik ökonomisch voll ausschöpfen zu können.

5 Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung (HI 876/4-1 und KL 1071/8-1).

Literaturverzeichnis

- [1] Pfeifer, P., Bohn, L., Gorke, O., Haas-Santo, K., Schygulla, U., Schubert, K., 2005. Microstructured mixers for gas-phase processes - manufacture, characterization and applications. *Chemical Engineering & Technology* 28, 439–445.
- [2] Hugo, P., Lopez, F., 2009. Umwandlung diskontinuierlicher chemischer Prozesse in eine kontinuierliche Prozessführung unter Verwendung mikrostrukturierter Reaktoren - Reaktionstechnik und Sicherheit. *Chemie Ingenieur Technik* 81, 145–152.
- [3] 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.
- [4] Klemm, E., Dietzsch, E., Schwarz, T., Kruppa, T., Lange de Oliveira, A., Becker, F., Markowz, G., Schirmeister, S., Schütte, R., Caspary, K.J., Schüth, F., Hönicke, D., 2008. Direct gas-phase epoxidation of propene with hydrogen peroxide on TS-1 zeolite in a microstructured reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2086–2090.
- [5] Lange, T., Heinrich, S., Liebner, C., Hieronymus, H., 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.

- [6] Schwarz, T., Schirrmeister, S., Döring, H., Klemm, E., 2010. Herstellung von Wandkatalysatoren für Mikrostrukturreaktoren mittels der Niederdruckspritztechnologie. *Chemie Ingenieur Technik* 82, 921–928.
- [7] CHEMSAFE Database of Safety Parameters and Properties, DECHEMA, Frankfurt Ver. 2.8, 2012.
- [8] Wu, M., Burke, M.P., Son, S.F., 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.
- [9] Fischer, J., Liebner, C., Hieronymus, H., Klemm, E., 2009. Maximum safe diameters of microcapillaries for a stoichiometric ethene/oxygen mixture. *Chemical Engineering Science* 64, 2951–2956.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Götde, M., Liebner, C., Hieronymus, H., 2009. Sicherheit in der Mikroreaktionstechnik. *Chemie Ingenieur Technik* 81, 73–78.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Safekinex Deliverable #5, 2005, Report on experimentally determined self-ignition temperature and the ignition delay time (constant volume apparatuses)
www.morechemistry.com/SAFEKINEX
- [16] DIN SPEC 12981, 2012, Mikroverfahrenstechnik - Prüfung mikroverfahrenstechnischer Komponenten mit explosionsfähigen Gasgemischen

Terms of Use

Any party may pass on this Work by electronic means and make it available for download under the terms and conditions of the Digital Peer Publishing License (DPPL) Version 3.0. The text of the license may be accessed and retrieved via Internet at <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0009-dppl-v3-en8>.

Beyond the conditions of the DPPL, the data which is contained in this catalog May only be used by any party for signal processing if the data is inserted into the source code of the program together with a reference to the catalog and if the program documentation (if available) also contains a reference to this catalog.

Exclusion of Liability

Deviating from paragraphs 12 and 13 of the DPPL Version 3.0, a comprehensive exclusion of liability applies. This states: This catalog is made available without any special or implied guarantee, which – among others – includes the implicit guarantee of the use of the catalog for a certain purpose. Under no circumstances is PTB responsible for any direct or indirect damage, independent of how it arose, through the use of the catalog. This also applies to damage due to errors of the catalog, which were already known at the occurrence of the damage.