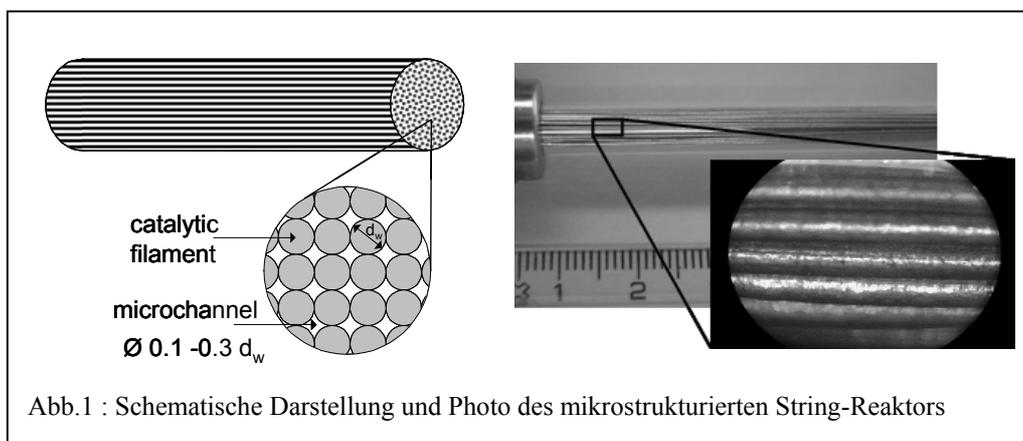


## Mikrostrukturierte Reaktoren auf der Basis von Faserkatalysatoren

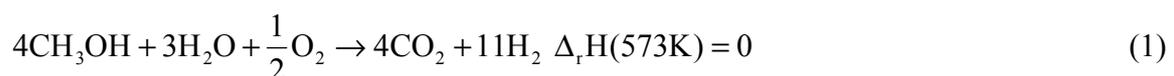
*Chrystèle Horny und Albert Renken, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne*

Mikrostrukturierte Reaktoren sind häufig in Form von Rohrbündeln aufgebaut, deren Kanaldurchmesser in der Größenordnung von 50 bis 500 µm liegen. Die Verwendung mikrostrukturierter Reaktoren und Wärmeaustauscher ermöglicht eine effiziente Energieausnutzung und durch das Einhalten exakter Verweilzeiten und Konzentrationsverläufe im Reaktor eine Verbesserung der Selektivität und damit der Ausgangsmaterialien. Mikroreaktoren können zudem erheblich zur Herabsetzung des Gefahrenpotentials chemischer Prozesse beitragen, da sie im Vergleich zu herkömmlichen Reaktoren der chemischen Industrie ein nur sehr kleines Volumen haben. Zudem kann die Herstellung gefährlicher Produkte in kleinen Mengen am Ort des Verbrauchs hergestellt werden, was den Transport und die Lagerung gefährlicher Güter unnötig macht.

In dem vorliegenden Forschungsprojekt wird ein neues Konzept zur Strukturierung von Mikroreaktoren entwickelt, das auf dem Einsatz von parallel angeordneten katalytisch aktiven Fasern oder Drähten basiert. Die parallele Anordnung der Fasern oder Drähte mit einem Durchmesser im µm-Bereich, die in Rohre mit Durchmessern im Zentimeter-Bereich eingebracht werden, führt zur Bildung von Kanälen mit Durchmessern, die in der Größenordnung der Drähte liegen. Wie in mikrostrukturierten Rohrbündeln ergibt sich eine laminare Strömung, die zu einem geringen Druckverlust führt. Durch die kurzen radialen Abstände kommt es zu einem effektiven Konzentrationsausgleich über dem Kanalquerschnitt, so dass sich eine enge Verweilzeitverteilung ergibt. Im Vergleich zu herkömmlichen mikrostrukturierten Rohrbündeln kann das strukturierte parallel angeordnete Festbett problemlos in traditionelle Installationen eingebaut werden (Abb. 1).



Als Modellreaktion dient die autotherme Reformierung von Methanol zu Wasserstoff und Kohlendioxid. Die Gesamtreaktion setzt sich aus der exothermen Oxidation des Methanols und der endothermen Reformierungsreaktion zusammen. Unter geeigneten stöchiometrischen Bedingungen ergibt sich eine insgesamt athermische Reaktion.



Als Katalysatoren werden Kupfer/Zink-Oxide eingesetzt, die im Rahmen des vorliegenden Projektes direkt auf der metallischen Oberfläche entwickelt werden. Hierzu wird auf der Oberfläche von Messing-Drähten eine dünne Schicht einer Kupfer/Zink/Aluminium Legierung gebildet. In einem Folgeschritt wird dann Aluminium selektiv herausgelöst, so dass sich oberflächlich ein Raney-Metall ergibt [1]. Durch Herauslösen von Aluminium und Zink

werden spezifische Oberflächen erhalten, die bei 15 bis 60 m<sup>2</sup>/g liegen, was einer Vergrößerung von bis zu 20 000 im Vergleich zur geometrischen Oberfläche der Drähte entspricht.

Während die Selektivität der so hergestellten Katalysatoren den Erwartungen entspricht, zeigte sich eine relativ schnelle Aktivitätsabnahme im Dauerbetrieb, die auf eine Veränderung der Oberfläche unter reduzierenden Bedingungen zurückgeführt werden kann. Eine deutlich erhöhte Stabilität der Katalysatoren konnte durch Imprägnieren mit Chromlösungen erreicht werden. Die mit Chrom imprägnierten Oberflächen verändern sich auch in reduzierender Atmosphäre kaum. Dies ist in Abbildung 2 anhand von SEM Aufnahmen gezeigt [2].

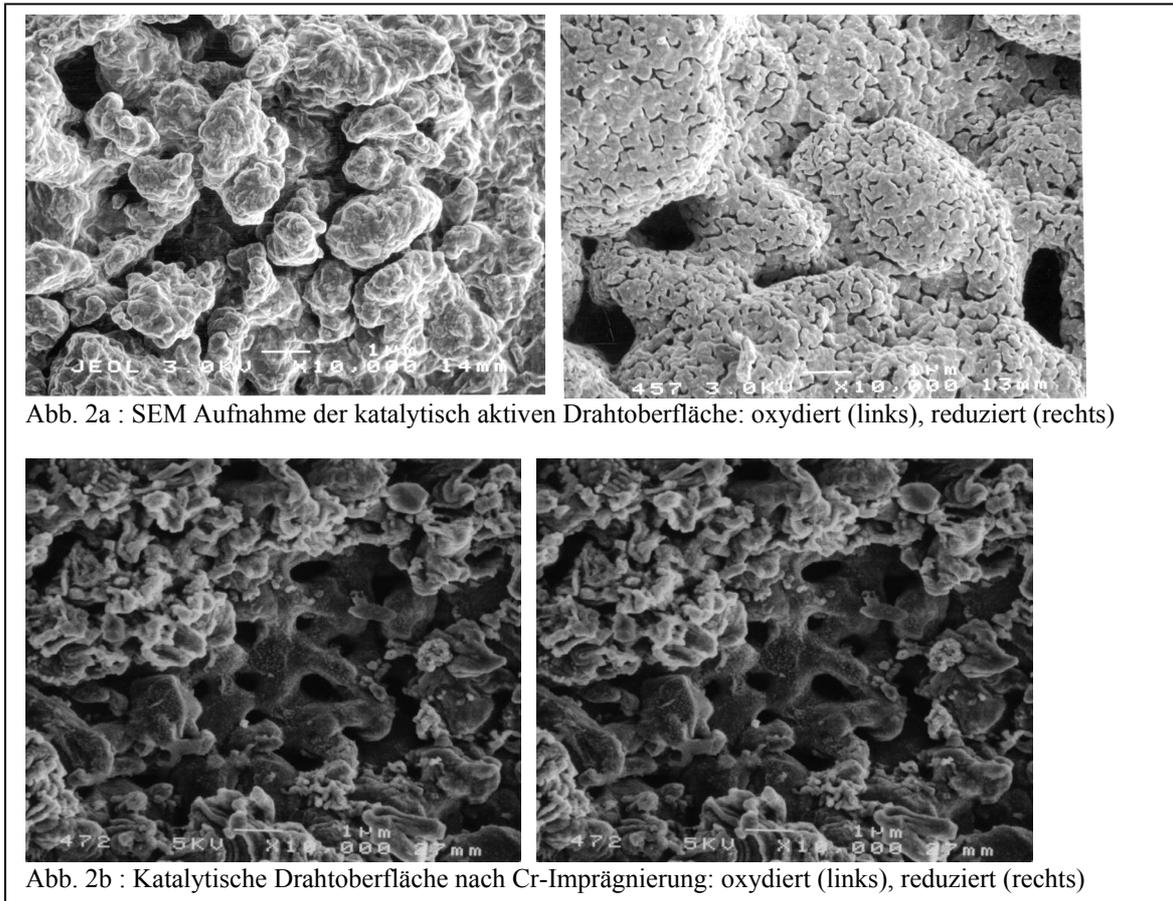


Abb. 2a : SEM Aufnahme der katalytisch aktiven Drahtoberfläche: oxydiert (links), reduziert (rechts)

Abb. 2b : Katalytische Drahtoberfläche nach Cr-Imprägnierung: oxydiert (links), reduziert (rechts)

Eine Reihe von Versuchen mit unterschiedlichen Verweilzeiten und Temperaturen wurden bei konstanter Zusammensetzung des Eingangsgases durchgeführt. Der Einfluss dieser Parameter ist in Abb. 3 wiedergegeben. Mit zunehmender Verweilzeit steigt wie erwartet der Methanolumsatz und gleichzeitig nimmt die CO-Bildung zu. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass über Methylformiat zunächst Wasserstoff und CO<sub>2</sub> gebildet werden, die nach der Wasser-Gas Reaktion zu CO umgesetzt werden (Gl 2-5)



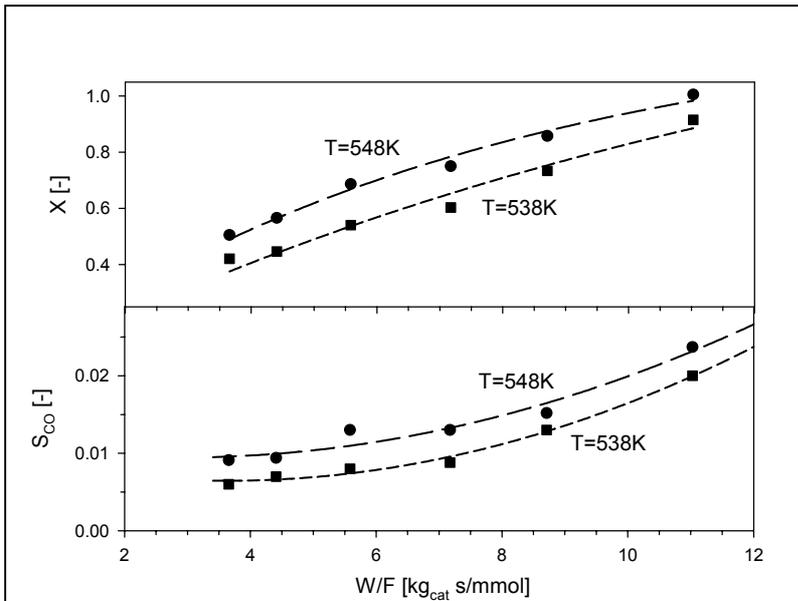


Abb. 3: Methanolumsatz und CO-Selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur und Verweilzeit

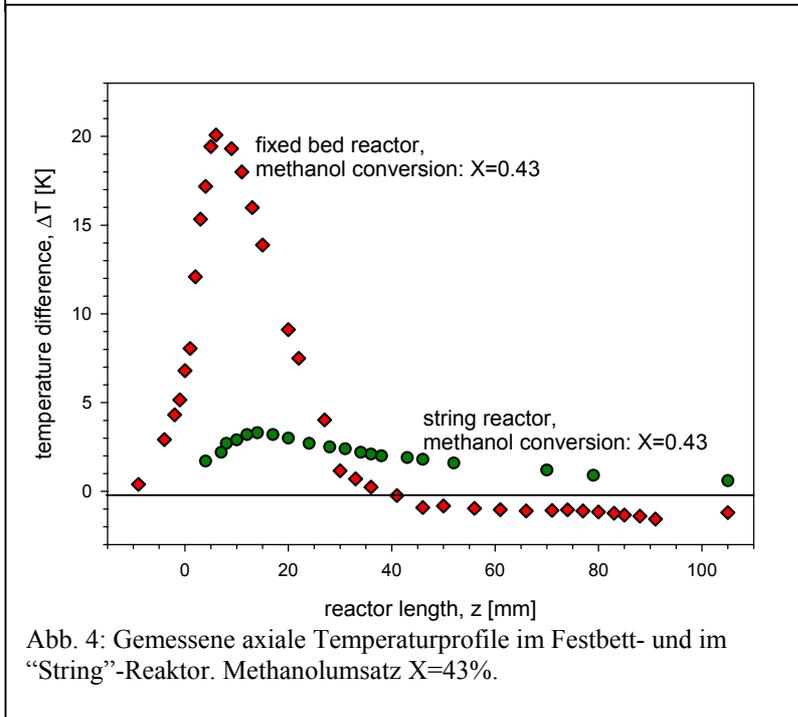


Abb. 4: Gemessene axiale Temperaturprofile im Festbett- und im „String“-Reaktor. Methanolumsatz X=43%.

Von besonderer Bedeutung ist das thermische Verhalten des Reaktors. Da die Methanoxidation bedeutend schneller abläuft als die Reformierung, wird die exotherme Reaktion bevorzugt am Reaktoreingang ablaufen. In herkömmlichen Festbett-Reaktoren kommt es daher zu ausgeprägten Temperaturspitzen im ersten Teil des Reaktors, während sich im hinteren Reaktorteil durch die endotherme Reformierung ein „cold-spot“ ausbildet [3, 4]. Dieses Verhalten ist ausgesprochen ungünstig, da hohe Temperaturen zu einer Schädigung des Katalysators führen und die niedrigen Temperaturen im Reaktor die Produktivität herabsetzen. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit der Messingdrähte erfolgt dagegen ein effizienter Temperaturengleich. Dies ist in Abb. 4 beispielhaft gezeigt. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wird im Festbett ein ausgeprägtes axiales Temperaturprofil beobachtet. Die Temperaturspitze im ersten Fünftel des Reaktors liegt ca. 20K über der Wandtemperatur, in der Reaktormitte sinkt sie unter die Wandtemperatur ab.

Im „String“-Reaktor kommt es dagegen zu einem Temperaturengleich. Die maximale Temperatur beträgt lediglich 3,3K oberhalb der Wandtemperatur. Die Reaktionswärme wird somit weitgehend in den hinteren Reaktorteil geführt, wo sie für die endotherme Reaktion verbraucht wird [5].

Das Temperaturprofil ist zudem vom Methanolumsatz abhängig: Zunehmender Umsatz erhöht den Wärmeverbrauch und setzt damit die Temperaturspitze herab, so dass schließlich ein isothermes Verhalten erreicht wird.

**Veröffentlichungen:**

1. Kiwi-Minsker, L., *Novel structured materials for structured catalytic reactors*. CHIMIA, 2002. **56**(4): p. 159 - 163.
2. Horny, C., *Développement d'un réacteur microstructuré basé sur des filaments métalliques catalytiques. Production autotherme d'hydrogène par steam-reforming oxydatif du méthanol*. 2005, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
3. Horny, C., L. Kiwi-Minsker, and A. Renken. *Autothermal micro-structured reactors based on filamentous catalysts*. in *3rd International Symposium on Multifunctional Reactors (ISMR3)*. 2003. Bath, August 27-29.
4. Horny, C., L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Micro-structured string reactor for autothermal production of hydrogen*. Chemical Engineering Journal, 2004. **101**: p. 3-9.
5. Horny, C., A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, *Compact string reactor for autothermal hydrogen production*. Catalysis Today, 2005: p. accepted.