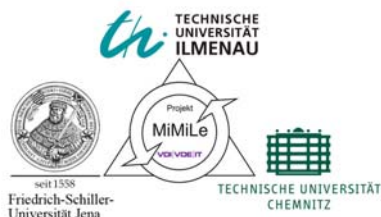
 TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ
Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Chemie
Professur Technische Chemie
Dr. Annegret Stark

Technisch-chemisches Praktikum

Versuchsanleitung zum Versuch

Mikroverfahrenstechnik Dreiphasige Reaktionssysteme Heterogen Katalysierte Hydrierung (HKH)

gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung



Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsziel	3
2	Grundlagen	3
3	Versuchsaufbau	9
4	Bedienung der Reaktionsapparatur	10
5	Versuchsdurchführung	12
6	Versuchsauswertung	14
7	Diskussion	17
8	Themenkomplexe Kolloquium	17
9	Literatur	18
10	Symbol und Abkürzungsverzeichnis	19
11	Anhang	20

1 **Versuchsziel**

Das Ziel des Versuches ist die erfolgreiche Durchführung der heterogen katalysierten Hydrierung von *trans*-Zimtsäureethylester (kurz: Ethylcinnamat) in einem mikrostrukturierten Reaktor unter den vorgegebenen Bedingungen (siehe detaillierte Aufgabenstellung). Eine vorgegebene Lösung von Zimtsäureethylester in Ethanol wird mit Wasserstoff als Reaktivgas vermischt, über eine Verweilzeitstrecke mit festem Katalysatorbett geleitet und das Edukt hydriert.

Dabei sollen sowohl Strömungsbilder beobachtet und bewertet, sowie hydrodynamische Verweilzeit, Umsatz und Raum-Zeit-Ausbeute der Reaktion parameterabhängig mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie spektrometrisch bestimmt werden.

2 **Grundlagen**

2.1 Heterogene Katalyse

„In der heterogenen Katalyse sind eine Reihe von leitenden Prinzipien bekannt und durch Entwicklungen in der instrumentellen Analytik, insbesondere durch in-situ-Methoden, haben wir mittlerweile detaillierte Einblicke in den Ablauf heterogen-katalysierter Reaktionen. Dennoch sind wir an vielen Stellen von einem durchgängigen Verständnis der heterogenen Katalyse noch weit entfernt, und für zahlreiche „Traumreaktionen“ gibt es noch keine Ansätze zu ihrer katalytischen Durchführung.“

Ferdi Schüth [1]

Etwa 90% aller chemischen Produktionsprozesse laufen (zum größten Teil) heterogen katalysiert ab. Diese Mehrphasensysteme werden unterteilt in Systeme mit zwei Phasen (Gas-Feststoff, Flüssigkeit-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Feststoff) und Systeme mit drei Phasen (Gas-Flüssig-Fest). Systeme mit mehr als drei Phasen sind sehr selten. Die einzelnen Systeme lassen sich noch weiter untergliedern, je nachdem welche Phase welche Funktion besitzt (Reaktand, Katalysator, Inert-Adsorptionsoberfläche). Das in diesem Versuch zu untersuchende Dreiphasensystem findet in der Industrie häufig Anwendung.

Beispiele sind:

- Hydrotreating zur Reduktion von Schwefel- und Stickstoffgehalt von Erdölfraktionen
- Hydrierung von Benzol und Aldehyden, Propin, Propadien und Nitroverbindungen

In mehrphasigen Reaktionssystemen spielen viele chemische und physikalische Einflüsse eine Rolle (**Abbildung 1**), so dass durch das Zusammenwirken der Bereiche nicht unerhebliche Schwierigkeiten entstehen können.

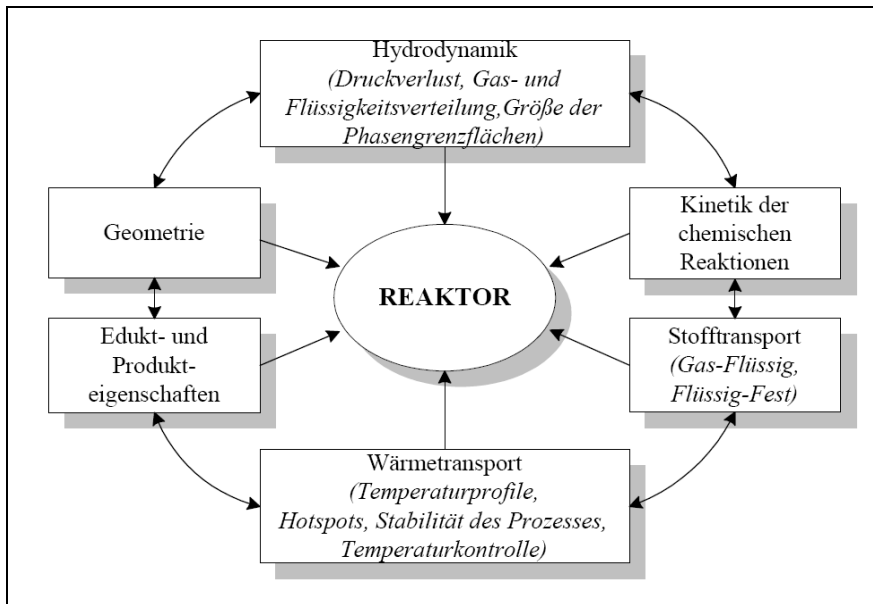


Abbildung 1: Zusammenwirken chemischer und physikalischer Einflussgrößen für einen mehrphasigen Reaktor

Ein großes Problem bei Mehrphasenreaktionen ist die Nicht-Realisierbarkeit hoher Reaktionsgeschwindigkeiten aufgrund deren Beeinflussung durch die Stofftransportmechanismen [2].

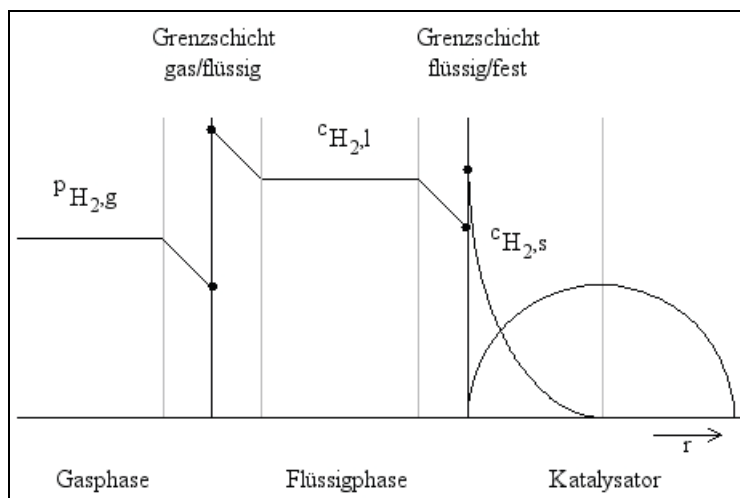


Abbildung 2: Stoffübergang gasförmig – flüssig – fest von H_2

In Abbildung 2 ist schematisch der Stoffübergang des Wasserstoffs aus der Gasphase durch die Lösung bis zum aktiven Zentrum im Katalysatorkorn nach der Zweifilmtheorie dargestellt. Ausgehend vom aufgepressten Partialdruck an Wasserstoff $p_{H_2,g}$ kommt es zur teilweisen Lösung dieses Gases in der flüssigen Phase. Ein weiterer Stoffübergang ist durch die Grenzfläche flüssig/fest notwendig um die Reaktanden an das Katalysatorkorn zu transportieren. Im festen Katalysator überlagert sich der diffusive Stofftransport mit der Reaktionsgeschwindigkeit (bei Meso- und Mikroporen, bei Makroporen tritt zusätzlich häufig ein konvektiver Stofftransport auf). Die Oberflächenkonzentration am Katalysatorkorn (Phasenübergang flüssig/fest) kann zudem bei meso- oder mikroporösen Materialien höher liegen als die Konzentration in der Flüssigphase, da hier ein Adsorptionsgleichgewicht vorliegt.

Diese verschiedenen Einflüsse auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit r_{obs} können in einer Gleichung zusammengefasst werden:

$$\underbrace{\frac{K * p_{H_2,g}}{r_{obs}}}_{\text{effektive Reaktionsgeschwindigkeit}} = \underbrace{\frac{1}{k_{g,l} * a_g}}_{\text{Stoffübergang gas / flüssig}} + \frac{1}{w} \left(\underbrace{\frac{1}{\beta * a_s}}_{\text{Stoffübergang flüssig / fest}} + \underbrace{\frac{1}{k * \eta}}_{\text{Reaktionsterm}} \right)$$

Dabei sind:

$K * p_{H_2,g}$: Henry-Absorptionsterm

$k_{g,l} * a_g$: Stoffübergang gas/flüssig (Stoffübergangskoeffizient gas/flüssig * Grenzfläche gas/flüssig)

$\beta * a_s$: Stoffübergang flüssig/fest (Stoffübergangskoeffizient flüssig/fest * spezifischer Katalysatoroberfläche)

$k * \eta$: Reaktionsterm (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante * Katalysatorwirkungs-grad)

w : Katalysatorbeladung

[3]

Detaillierte Informationen zur heterogener Katalyse, den Einflüssen und der Makro- und Mikrokinetik sind in den hier angegebenen Literaturquellen zu finden.

2.2 Hydrierung

Hydrierreaktionen sind seit über hundert Jahren bekannt und werden auch in der Industrie in vielen Verfahren eingesetzt. 1897 wurde an der Universität Toulouse von den Franzosen Paul SABATIER (1854-1941) und Jean-Baptiste SENDERENS (1856-1937) eine Reaktion zur Absättigung von C-C-Doppelbindungen in organischen Verbindungen durch Anlagerung von Wasserstoff entwickelt, wobei sie disperse Metalle als feste Katalysatoren einsetzten und die Reaktion in der Gasphase durchführten [4].

Wenige Zeit später wurde diese Erfindung von dem Deutschen Wilhelm NORMANN (1870-1939) aufgegriffen und zur Flüssigphasenreaktion weiterentwickelt. Im Jahr 1902 meldete er ein Patent auf sein Verfahren an [5].

Bis heute wurden zahlreiche weitere industrielle Verfahren entwickelt, bei denen die Hydrierung eine zentrale Rolle spielt. Beispiele sind die Synthese von Methanol aus H_2 und CO oder die hydrierende Raffination von Erdöl oder auch die Herstellung von Ammoniak aus N_2 und H_2 nach dem HABER-BOSCH-Verfahren, dessen heterogen katalysierter Reaktionsmechanismus erst vollständig durch Nobelpreisträger G. ERTL [6] erklärt werden konnte.

Hydrierungen können nach verschiedenen Merkmalen klassifiziert werden:

Katalytische Unterstützung:

- nicht Katalysiert
- Katalysiert:
 - o Heterogen (Katalysator in fester Reinform bzw. immobilisiert auf Träger)
 - o Homogen (Katalysator liegt gelöst in flüssiger Phase vor)

Eingesetzte wasserstofftragende Komponente:

- molekulares Wasserstoffgas (H_2)
- organische hydridübertragende Substanzen (z.B. Cyclohexen, Cyclohexadien)
- Alkalimetallhydride: z.B.: NaH, Borane, $M^{(I)}BH_4$, $LiAlH_4$

[3]

Einige Beispiele für die Kombination unterschiedlicher Klassifizierungen sind in der Abbildung 3 dargestellt:

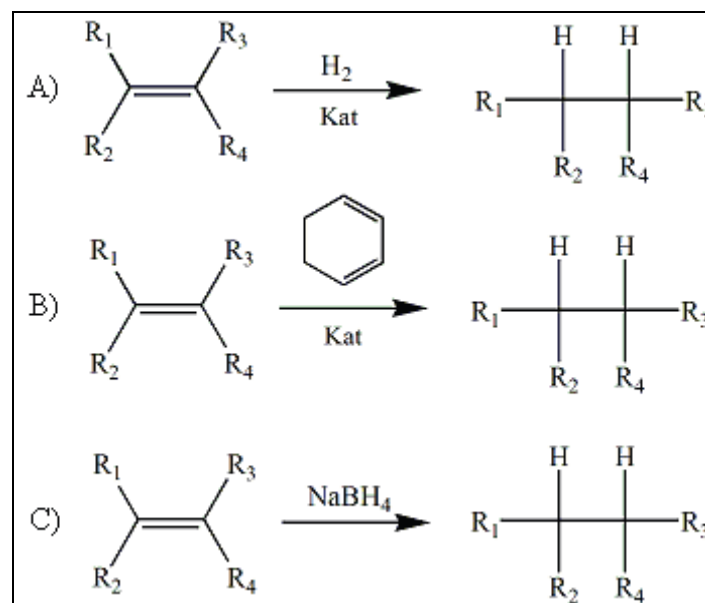


Abbildung 3: Arten von Hydrierungen: A) mit molekularem Wasserstoff; B) Transferhydrierung aus organischer Verbindung; C) Transfer mit Übertragung eines anorganischen Hydrids

Weitere Informationen können in „Hydrogenation and Dehydrogenation“ von P. N. Rylander in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry nachgelesen werden [7].

Hydrierung von Ethylcinnamat

Die im Praktikum zu untersuchende Reaktion ist eine heterogen katalysierte Hydrierung mit molekularem Wasserstoff an einem immobilisierten Katalysatorbett. Bei der Flüssigphasenhydrierung von Ethylcinnamat erfolgt die Addition des Wasserstoffs ausschließlich an die C,C-Doppelbindung der Seitenkette:

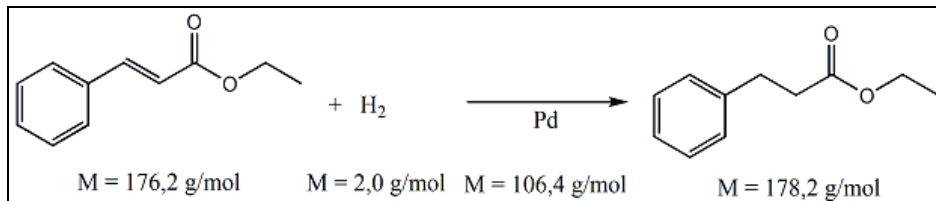


Abbildung 4: Heterogen katalysierte Hydrierung von Ethylcinnamat mit molekularem Wasserstoff an Palladium (immobilisiert auf Aluminiumoxid)

Um die Reaktion mit der Reaktionsapparatur UV-VIS-spektrometrisch verfolgen zu können, muss eine Absorption in einem geeigneten Wellenlängenbereich gegeben sein. Sowohl Edukt als auch Produkt zeigen im Lösungsmittel Ethanol jeweils eine Absorption im UV-Bereich zwischen 250 nm und 300 nm.

Für eine quantitative Betrachtung ist es nötig, den Konzentrationsbereich zu finden, in dem die Extinktion linear von der Konzentration abhängig ist („Lambert-Beer-Bereich“). In vorangegangenen Untersuchungen wurde der Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes auf Konzentrationen von Ethylcinnamat in Ethanol von kleiner 0,5 mmol/L (Abbildung 5) gefunden.

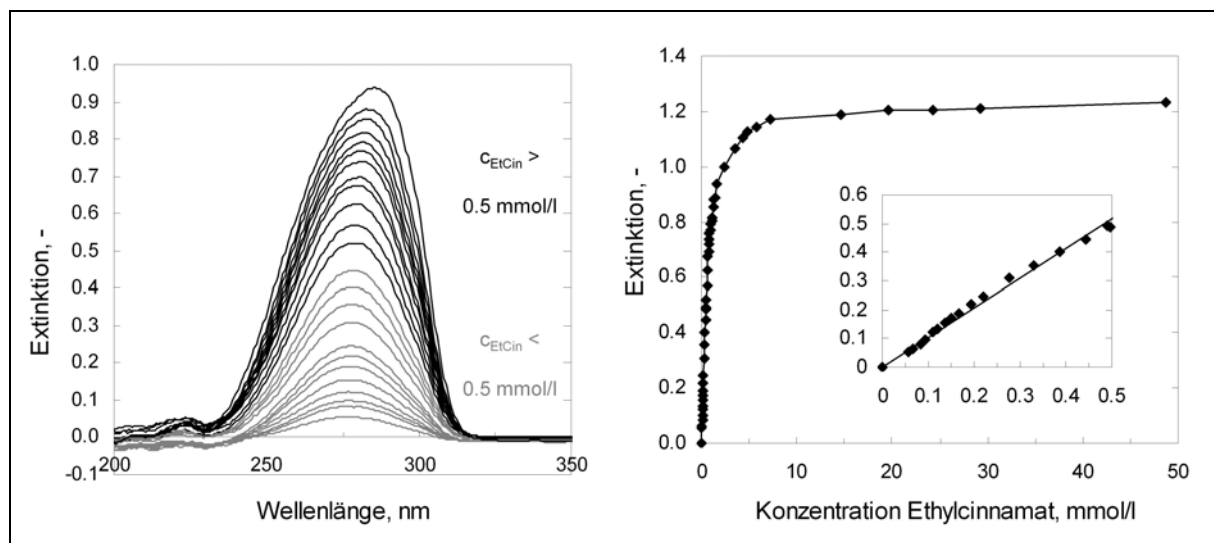


Abbildung 5: links: UV-Absorption von Ethylcinnamat in Ethanol bei verschiedenen Konzentrationen; rechts: Lambert-Beer-Bereich für $c_{\text{EtCin}} < 0,5 \text{ mmol/l}$ in Ethanol

In diesem Konzentrationsbereich zeigt das Produkt keine messbare Absorption, da der Extinktionskoeffizient von Ethyldihydrocinnamat um mehr als Faktor 15 kleiner ist als der des Eduktes. Somit lässt sich der Verlauf der Hydrierungsreaktion direkt über die Extinktionsabnahme, bedingt durch die Konzentrationsabnahme des Eduktes verfolgen [7].

2.3 Mikroreaktionsstechnik

Dreiphasige, heterogen-katalysierte Reaktionen (gas, flüssig, fester Katalysator) sind von großer technischer Bedeutung für eine Vielzahl von Prozessen in der Raffinerietechnik und Petrochemie, so z. B. für die Fischer-Tropsch-Synthese. Aber auch Hydrierprozesse in der Feinchemikalienproduktion (Aroma- und Geruchsstoffe) werden auf diese Weise durchgeführt.

Viele dieser großindustriellen Prozesse müssen weiter verbessert und optimiert werden, da neue gesetzliche Verordnungen auch neue Produktzusammensetzungen erfordern.

Die klassischen Reaktoren für Mehrphasenreaktionen sind Rieselbettreaktoren und Suspensionsreaktoren, die viele Nachteile aufweisen hinsichtlich innerem Stoff- und Wärmetransport (siehe 2.1), komplexer Hydrodynamik und äußerer Wärmeabfuhr. Eine mögliche Alternative bieten die Mikrostruktureaktoren.

Die Mikroreaktionstechnik (MRT) ist seit Anfang der 90er Jahre ein weiteres Gebiet von mittlerweile vielen Mikrotechniken. Man versteht darunter die Anwendung reaktionstechnischer Grundlagen und Kenntnisse auf die Durchführung von chemischen Reaktionen in Strukturen, deren laterale Abmessungen zwischen 100 nm und 1 mm liegen. Allerdings liegen nur die Strukturen in diesem Größenbereich, weshalb die korrekte Bezeichnung eines solchen Reaktors „Mikrostruktureaktor“ lautet [9]. Innerhalb dieser Strukturen kommen sogenannte „Mikroeffekte“ zum tragen:

- Intensivierter Wärmetransport (hoher Übergangskoeffizient, isotherme Reaktionsführung bei stark exothermen Reaktionen, Vermeidung von hot-spots, einfaches Quenchen von Radikalkettenreaktionen)
- Intensivierter Stofftransport (kurze Mischzeiten durch Erhöhung der Phasengrenzfläche bei mehrphasigen Reaktionen (Oberflächen-Volumen-Verhältnis 50 bis 100 mal größer)
- engere Verweilzeitverteilung der Laminarströmung (Pfropfenströmung aufgrund radialer Diffusion/Quervermischung) [10]
- Verringerung der Gefahr bei Verwendung von hochreaktiven oder toxischen Substanzen (geringer „Hold-up“ aufgrund geringerer Dosierung) [11] [12].

Einen guten Überblick zu diesem Thema bieten Wörz [13] sowie Jähnisch, Hessel et. al. [14], letztere auch mit Beispielen für Hydrierungen in Mikrostruktureaktoren (S. 431-433).

3 Versuchsaufbau

Der Aufbau der Reaktionsapparatur mit Mehrphasenmikroreaktor ist in der folgenden Abbildung 6 dargestellt:

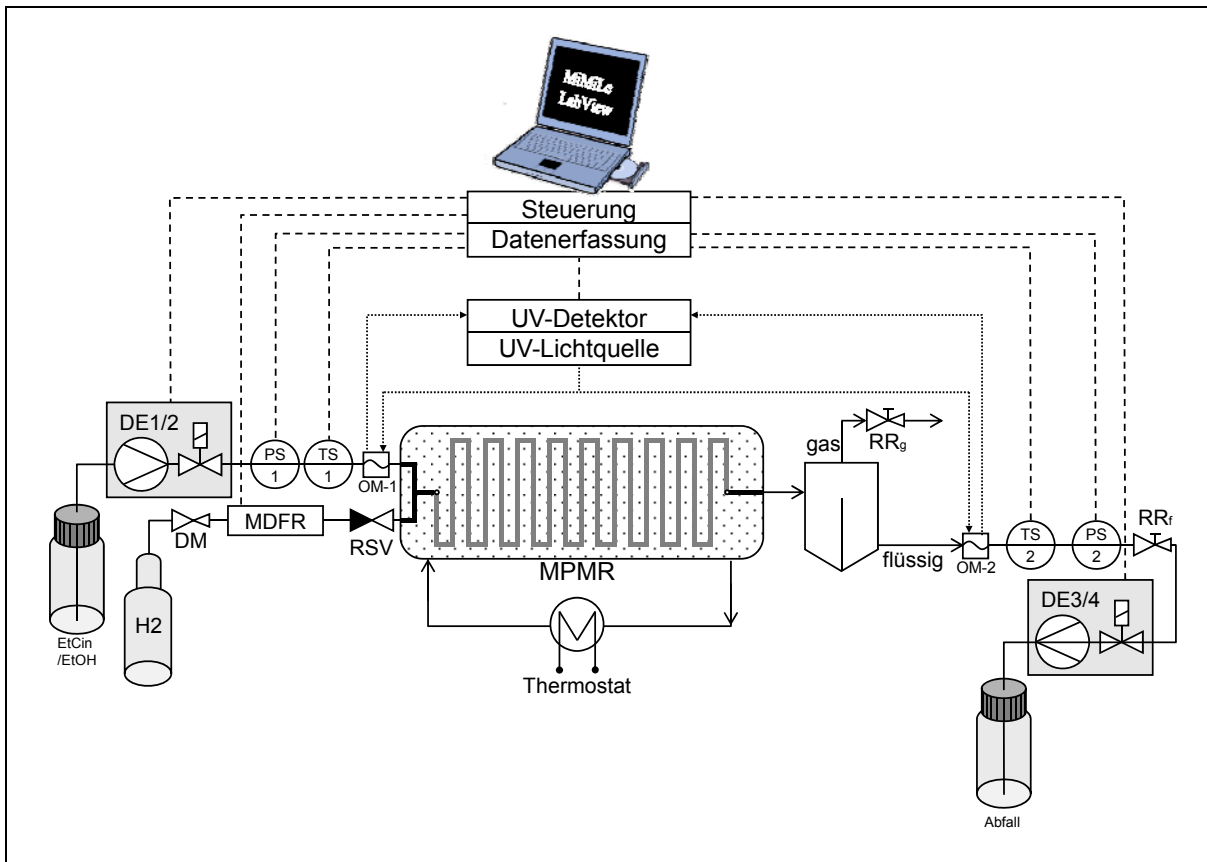


Abbildung 6: schematische Darstellung der Reaktionsapparatur

Die Apparatur besteht aus jeweils 4 Spritzenpumpen und Magnetventilen, die für die kontinuierliche Stoffförderung zu 2 Dosiereinheiten (DE) gekoppelt wurden. DE1/2 beschickt die Anlage mit der Reaktandenlösung aus dem Vorratsbehälter (EtCin/EtOH), während DE3/4 den Fluidstrom nach dem Mehrphasenmikroreaktor (MPMR) in den Abfallbehälter abpumpt.

Der Reaktor wird über einen separaten Thermostaten beheizt. Die Gaseindosierung von Wasserstoff (H₂) erfolgt über einen Druckminderer (DM) und wird anschließend durch einen Massendurchflussregler (MDFR) geregelt. Die flüssige Reaktionslösung wird jeweils vor (Index „1“) und nach dem Reaktor (Index „2“) analysiert. Hierbei werden Drucksensoren (PS), Temperatursensoren (TS) und eine Online-Messzelle (OM) des UV-VIS-Spektrometers verwendet, die in Fließrichtung jeweils vor Zumischung des Wasserstoffs und nach der Phasentrennung im Gasabscheider positioniert sind. Über zwei Rückdruckregler (RR) lässt sich der Gesamtdruck der Apparatur einstellen.

Die Steuerung der Dosiereinheiten und des MDFR sowie die Aufzeichnung der Messgrößen und Spektren erfolgt über die MiMiLe-Software (siehe 4.).

Der Mehrphasenreaktor setzt sich wie in der Abbildung 7 gezeigt zusammen:

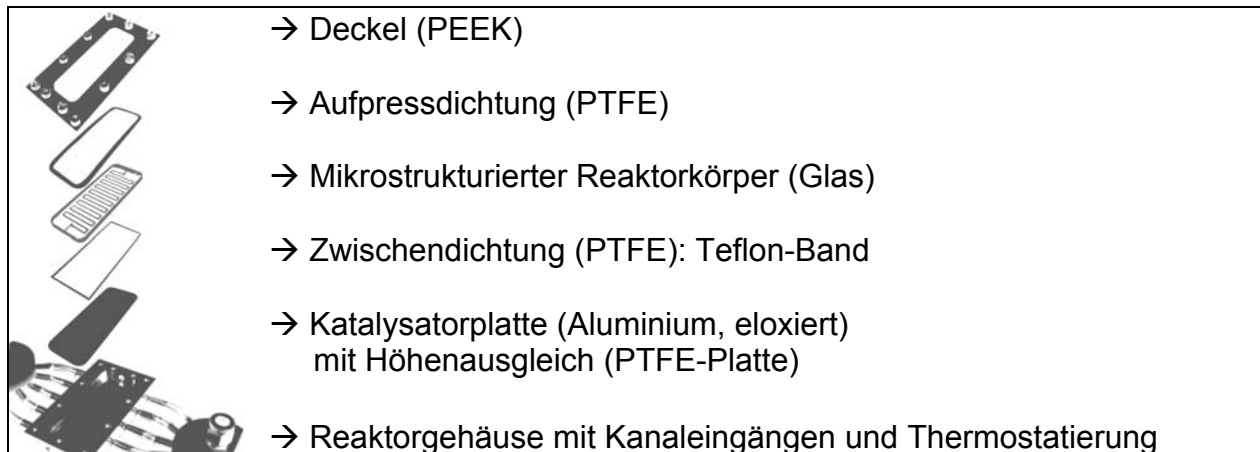


Abbildung 7: Explosionsdarstellung des Reaktors

Für den Versuch liegt der Reaktor in der Regel bereits vollständig zusammengebaut und in die Apparatur integriert vor. **Eine eventuelle (De-)Montage ist nur mit bzw. unter Aufsicht des Betreuers gestattet, da bei unsachgemäßer Behandlung ein Brechen des Glasreaktorkörpers möglich ist (Anleitung siehe Anhang).**

4 Bedienung der Reaktionsapparatur

4.1 Inbetriebnahme des Systems

Vor Inbetriebnahme der Apparatur ist sich mit Hilfestellung des Betreuers zu vergewissern, dass die Apparatur Abbildung 1 entsprechend korrekt aufgebaut ist. Ein falscher Zusammenschluss der Leitungen kann zu Undichtigkeit oder irreversiblen Schäden an der Apparatur führen.

Zur korrekten Inbetriebnahme werden zuerst der PC und das UV-VIS-Spektrometer eingeschaltet. Erst wenn der PC hochgefahren ist, wird zuerst die Nemesys-Spritzenpumpe (Schalter auf der Rückseite) und nach einigen Sekunden die Reaktionsapparatur eingeschaltet (Schalter vorn rechts).

Als nächstes kann dann die Software MiMiLe gestartet werden. Sollte die Erkennung eines der angeschlossenen Geräte fehlschlagen, muss der Vorgang nochmals wiederholt werden.

Zum Betrieb der USB-Mikroskopkamera wird die Software Dino-Lite verwendet, die ebenfalls über den Desktop gestartet werden kann.

Nach Beendigung des Versuches ist nach Absprache mit dem Betreuer und Übertragung der Messwerte die Software zu beenden (Button Exit) und die Apparatur in umgekehrter Reihenfolge auszuschalten. Der PC wird zum Schluss heruntergefahren.

Sollte im Falle eines Systemfehlers die Software während des Betriebes hängenbleiben und nicht mehr normal beendet werden können, ist auf dem Desktop der MiMiLe-Task-Cleaner aufzurufen. Dieser beendet das Programm, so dass nach erneutem Hochfahren die MiMiLe-Software wieder fehlerfrei gestartet werden kann.

4.2 Softwareeinführung MiMiLe

Die mit LabView erstellte MiMiLe-Software ist speziell an die Versuchsapparatur angepasst und liefert fast alle für den Versuch benötigten Daten. Die Software ist in mehrere Unterbereiche gegliedert, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Die genaue Abfolge der Bedienung bei einer Messung ist im Abschnitt Versuchsdurchführung beschrieben und wird zu Beginn mit dem Betreuer gemeinsam durchgeführt.

Nach Start des MiMiLe-Programmes ist die Rubrik *Konfiguration* standardmäßig aktiv. Im linken Fensterbereich sind unabhängig von der Rubrikauswahl stets der Pumpenstatus mit Start-Stopp Funktion sowie Sensordatenaufzeichnung und Druckkontrollanzeige zu finden. So kann das System jederzeit sicherheitstechnisch überwacht und notfalls schnell eingegriffen werden.

In der *Konfiguration* können Sensorparameter (z.B.: Abtastrate der Sensoren), Spritzenparameter und die Datenaufzeichnung verändert werden. Die Parameter sind in der Regel bereits voreingestellt und bedürfen keiner Korrektur. Tritt ein Fehler bei der Spritzenpumpenansteuerung auf, der eine Referenzfahrt der Spritzen erforderlich macht, wird dies über den Button Referenzfahrt initialisiert. **Für eine Referenzfahrt ist grundlegend der Betreuer hinzuzuziehen**, da hierfür alle Spritzen ausgebaut werden müssen.

In der Rubrik *Pumpen* können die Flussraten, Verschaltung der Pumpen und die Betriebsweise variiert werden. **Dabei ist zu beachten, dass die Fördermenge der Dosiereinheiten 1/2 nie größer sein darf als die der Abpumpeinheiten 3/4, da sonst die Anlage komplett geflutet und undicht wird.** Um dies zu vermeiden, wird der Volumenstrom stets synchron festgelegt. Zum Ausgleich des Flüssigkeitsstandes im Gasabscheider können hier ebenfalls die beiden Dosiereinheiten separat aktiviert bzw. gestoppt werden.

Die Rubrik *Sensoren* beinhaltet die Darstellung des Verlaufs der Sensormesswerte sowie deren Abgleich. Weiterhin lässt sich hier die Flussrate des Reaktivgases regeln und kontrollieren. Die Einstellungen für die UV-LEDs werden für diesen Versuch nicht benötigt.

Unter der Rubrik *Spektrometer* lassen sich die aktuell gemessenen Spektren online in verschiedenen Auftragungen verfolgen und auch Einzelspektren sowie Referenz- und Dunkelspektren aufzeichnen.

Die Aufzeichnung der Spektren erfolgt beim Durchströmen der Messzellen.

Des Weiteren ist hier eine Anpassung des Wellenlängen-Messbereiches und der Spektrometer-Parameter möglich. Auch diese Werte sind standardmäßig voreingestellt.

Die Rubrik *Verweilzeit* ist für diesen Versuch nicht relevant und wird daher nicht näher erläutert.

5 Versuchsdurchführung

5.1 Vorbereitungen

Um die Wartezeit für die Aufwärmung des Reaktorsystems zu verkürzen, kann zu Beginn der erste in der detaillierten Aufgabenstellung angegebene Temperaturwert am Thermostaten eingestellt werden.

Achtung: Der Reaktorkörper wird entsprechend heiß und sollte nicht mehr berührt werden!

Für die Messungen ist die Apparatur entsprechend den Anweisungen unter 4 zu initialisieren und die in der detaillierten Aufgabenstellung angegebenen Reaktionsgemische herzustellen. Hierzu sollen die am Arbeitsplatz vorliegenden Geräte und Chemikalien verwendet werden. Bei den einzelnen Abläufen wird jeweils von einem ruhenden, nicht fördernden System ausgegangen.

5.2 Spülvorgang

Um die Apparatur für die jeweiligen Messung vorzubereiten, ist vorher eine Spülung des Systems mit dem in der Reaktionsmischung verwendeten Lösungsmittel zwingend erforderlich, um Spuren von vorhergehenden Messungen zu beseitigen und ein konstantes, sauberes Messsignal zu erhalten. Außerdem ist nur so ein Referenzspektrum aufnehmbar.

- entsprechendes Lösungsmittel an Eingang der Dosiereinheit 1/2 anschließen
- unter *Pumpen* die Fahrweise *kontinuierlich* wählen und Flussrate synchron auf 2000 $\mu\text{L}/\text{min}$ setzen
- die Dosiereinheiten gleichzeitig starten Button *RUN*

5.3 Aufnahme Dunkelspektrum

Das Dunkelspektrum dient zur Grundkalibration des UV-VIS-Spektrometers und ist nur zu Beginn des Praktikums durchzuführen. (*Hierbei ist es nicht erforderlich, dass die Online-Messzellen durchflossen werden, da die Lichtleiter durch eine Blende abgeschottet werden.*)

- Taste *TLL-On* an der UV-Lichtquelle betätigen (LED erlischt)
- unter *Spektrometer* Button *store dark* betätigen
- Taste *TLL-On* erneut betätigen (Blende wird entfernt, LED brennt)

5.4 Aufnahme Referenzspektrum

Das Referenzspektrum dient zur Kalibration der Spektrometer auf das jeweilige Lösungsmittel und muss vor jedem Wechsel des Lösungsmittels aufgenommen werden. Es kann direkt nach einer bestimmten Wartezeit (fördermengenabhängig) im Spülvorgang aufgenommen werden.

- Schritte des Spülvorganges einleiten
- warten, bis die Spektren sich in ihrer Intensität nicht mehr ändern (bei 2000 $\mu\text{L}/\text{min}$ ca. 5 Minuten)
- unter *Spektrometer* Button *store ref* betätigen
- die Spektren sollten nun um den Extinktionswert 0 schwanken

5.5 Hydrierung

Achtung: Die aufgenommenen Spektren sollten alle die Darstellung Extinktion gegen Wellenlänge besitzen. Das verhindert eine fehlerhafte Auswertung durch Verwechseln von Transmissions- und Extinktions-Spektren.

Beim ersten Messvorgang bzw. nach jedem Lösungswechsel ist ein Spülvorgang (zweiter Anstrich) vorzuschalten, um eine konstante, verifizierbare Fahrweise zu gewährleisten:

- die zu vermessende Reaktionsmischung an Eingang der Dosiereinheit 1/2 anschließen
- unter *Pumpen* die Fahrweise *kontinuierlich* wählen und Flussrate synchron auf 2000 $\mu\text{L}/\text{min}$ setzen und Pumpen anschalten
- spülen bis zur Konstanz der angezeigten Spektren

Im Anschluss an die Spülung findet die Reaktionsmessung statt:

- Parameter auf die zu untersuchenden Werte anpassen (siehe detaillierte Aufgabenstellung) \rightarrow noch keinen Wasserstoff zuführen!
- auf Konstanz der Spektren warten
- Aufnahme der Spektren vor der Reaktion (Button *beide Spektren speichern* in der Rubrik *Spektrometer*, Dateiname mit Parametern versehen)
- unter *Sensoren* mit Eingabe *EL-Flow Sollwert* Wasserstoff zuführen (nach Aufgabenstellung)
- unter *Pumpen* Dosiereinheit 1/2 kurzfristig ausschalten (Button *STOP* unter DE 1/2), um Überlauf des Gasabscheiders zu verhindern (Sichtkontrolle!), dann reaktivieren
- nach Spektrenkonstanz erneut beide Spektren speichern
- für nächste Messung bei gleicher Reaktionslösung direkt den entsprechenden Parameter ändern, dann Messvorgang von vorn beginnen

5.6 Strömungsbilder

Die Strömungsbilder werden mit der DinoLite-Software während der Hydrierung aufgenommen. Hierzu ist die Kamera auf einen Kanal im MPMR auszurichten und eine Aufnahme zu machen. Es empfiehlt sich, die Aufnahmen jeweils während der Wartezeit auf Konstanz der Spektren zu machen.

Zur Einstellung unterschiedlicher Strömungsarten sind Gasdosierung, Fluidstrom innerhalb der in der detaillierten Aufgabenstellung angegebenen Werte zu variieren. Eine Möglichkeit zur Verlangsamung der Stoffströme besteht im Aufbau eines Systemüberdrucks. Dieser lässt sich durch beide Rückdruckregler (RR) beeinflussen. Jedoch darf der Systemüberdruck aufgrund der baulichen Gegebenheiten des Reaktors 1 bar nicht übersteigen. Deshalb ist hier besonders vorsichtig vorzugehen und der Druck über die entsprechende Anzeige zu verfolgen. Die automatische Pumpenabschaltung wird beim Überschreiten des eingestellten Grenzwertes (1 bar) die Pumpen stoppen.

5.7 Ende des Versuches (in Absprache mit dem Betreuer)

Folgende Schritte sind zum Beenden des Versuches durchzuführen:

- nach Beendigung der letzten Messung Gasdosierung anhalten
- nochmals Spülvorgang mit reinem Lösungsmittel durchführen
- Thermostat ausschalten
- alle Pumpen stoppen
- Abfallbehälter entfernen, leeren und wieder anschließen
- MiMiLe-Software beenden
- Messwerte übertragen (USB-Anschluss auf rechter Seite oben verwenden)
- Entsprechend 4.1 Apparatur ausschalten
- Arbeitsplatz sauber und aufgeräumt hinterlassen

6 Versuchsauswertung

Für den Vergleich der Messungen sollen hydrodynamische Verweilzeit, Umsatz sowie Raum-Zeit-Ausbeute rechnerisch bestimmt werden. Hierzu ist im Protokoll jeweils eine nachvollziehbare Beispielrechnung anzugeben. Die Rechenergebnisse sind tabellarisch und nach Möglichkeit in Abhängigkeit von den Parametern graphisch darzustellen.

a) Hydrodynamische Verweilzeit τ :

Die hydrodynamische Verweilzeit für das Edukt ergibt sich aus dem Quotienten von Reaktorvolumen V_R und dem Volumenstrom \dot{V}_f der flüssigen Phase:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_f}$$

Dabei wird \dot{V}_f direkt gemessen. V_R berechnet sich aus den Geometriedaten des MPMR-Reaktionskanals:

Kanallänge l_K : 522 mm

Kanalweite w_K : 1 mm

Kanaltiefe h_K : 0,6 mm

Kanalquerschnittform: dreieckig (gleichschenkelig nach unten offen)

Bestimmung der Kontaktfläche A_K :

$$A_K = l_K \cdot w_K$$

Mit der Kanaltiefe ergibt sich für das Kanalvolumen:

$$V_R = \frac{A_K \cdot h_K}{2}$$

Stellen Sie die ermittelten Verweilzeiten in Abhängigkeit ihrer Parametervariationen grafisch dar.

b) Umsatz

Die Bestimmung des Umsatzes an Ethylcinnamat erfolgt aus dem Quotienten des umgesetzten Stoffmengenstroms und des Ausgangsstoffmengenstroms $\dot{n}_{EtCin,0}$. Dabei wird der umgesetzte Stoffmengenstrom aus der Differenz von Ausgangs- und Reaktionsstoffmengenstrom $\dot{n}_{EtCin,RKT}$ gebildet:

$$X_{EtCin} = \frac{\dot{n}_{EtCin,0} - \dot{n}_{EtCin,RKT}}{\dot{n}_{EtCin,0}}$$

Die Stoffmengenströme an Ethylcinnamat sind über die jeweilige Konzentration und die Volumenströme während der Reaktion bestimmbar:

$$c_{EtCin} = \frac{\dot{n}_{EtCin}}{\dot{V}_{gesamt}} \rightarrow c_{EtCin} = \frac{M_{EtCin} \cdot \dot{n}_{EtCin}}{\dot{V}_{gesamt}} \rightarrow \dot{n}_{EtCin} = \frac{c_{EtCin} \cdot \dot{V}_{gesamt}}{M_{EtCin}}$$

Somit ergibt sich für den Umsatz folgende neue Beziehung:

$$X_{EtCin} = \frac{\frac{c_{EtCin,0} \cdot \dot{V}_{gesamt,0}}{M_{EtCin}} - \frac{c_{EtCin,RKT} \cdot \dot{V}_{gesamt,RKT}}{M_{EtCin}}}{\frac{c_{EtCin,0} \cdot \dot{V}_{gesamt,0}}{M_{EtCin}}} \rightarrow \frac{c_{EtCin,0} \cdot \dot{V}_{gesamt,0} - c_{EtCin,RKT} \cdot \dot{V}_{gesamt,RKT}}{c_{EtCin,0} \cdot \dot{V}_{EtCin,0}}$$

Da der Gesamtvolumenstrom während der Messung konstant gehalten wird, ist $\dot{V}_{gesamt,0} = \dot{V}_{gesamt,RKT}$. Es ergibt sich:

$$X_{EtCin} = \frac{c_{EtCin,0} - c_{EtCin,RKT}}{c_{EtCin,0}}$$

Da in einem Konzentrationsbereich ($\leq 0,5$ mmol/L Ethylcinnamat) gearbeitet wird, in dem das hydrierte Produkt keine Störung ausübt, ist die Extinktion der Lösung linear von der vorhandenen Konzentration des Ethylcinnamats abhängig. Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c_{EtCin} \cdot d$$

Dadurch lässt sich die Konzentration mit der gemessenen Extinktion ersetzen:

$$c_{EtCin} = \frac{E_{EtCin}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot d}$$

$$X_{EtCin} = \frac{\frac{E_{EtCin,0}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot d} - \frac{E_{EtCin,RKT}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot d}}{\frac{E_{EtCin,0}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot d}}$$

Da Schichtdicke d und Extinktionskoeffizient ε_{λ} während der Messung ebenfalls konstant sind, erhält man schließlich:

$$X_{EtCin} = \frac{E_{EtCin,0} - E_{EtCin,RKT}}{E_{EtCin,0}}$$

Somit ist der Umsatz direkt mit der maximalen Extinktion vor und während der Reaktion bestimmbar.

c) Raum-Zeit-Ausbeute (RZA)

Die Raum-Zeit-Ausbeute beschreibt das Verhältnis von Massenstrom an Schlüsselkomponente und Reaktorvolumen und ist ein Maß für die Kapazität des Reaktors. Die Schlüsselkomponente ist in diesem Fall das in der Reaktion ausschließlich entstehende Produkt Ethyldihydrocinnamat:

$$RZA = \frac{\dot{m}_{HEtCin,RKT}}{V_R}$$

Das Reaktorvolumen lässt sich analog 6a) berechnen. Der Produktmassenstrom lässt sich über das Produkt von Konzentration und den Gesamtvolumenstrom ausdrücken:

$$c_{HEtCin} = \frac{\dot{m}_{HEtCin}}{\dot{V}_{HEtCin}} \rightarrow \dot{m}_{HEtCin,RKT} = c_{HEtCin,RKT} \cdot \dot{V}_{gesamt}$$

Für die Konzentration Produktes während der Reaktion gilt folgende Beziehung:

$$c_{HEtCin,RKT} = \frac{\dot{n}_{HEtCin,RKT} \cdot M_{HEtCin}}{\dot{V}_{gesamt}}$$

Somit ergibt sich für den Produktmassenstrom:

$$\dot{m}_{HEtCin,RKT} = \dot{n}_{HEtCin,RKT} \cdot M_{HEtCin}$$

Der Stoffmengenstrom des Produktes lässt sich aus der Differenz der Stoffmengenströme des Eduktes bestimmen:

$$\dot{n}_{HEtCin,RKT} = \dot{n}_{EtCin,0} - \dot{n}_{EtCin,RKT}$$

Der rechte Term lässt sich mit dem errechneten Umsatz ausdrücken:

$$X_{EtCin} = \frac{\dot{n}_{EtCin,0} - \dot{n}_{EtCin,RKT}}{\dot{n}_{EtCin,0}} \rightarrow \dot{n}_{EtCin,0} - \dot{n}_{EtCin,RKT} = X_{EtCin} \cdot \dot{n}_{EtCin,0}$$

Es ergibt sich für den Produktmassenstrom ein neuer Term:

$$\dot{m}_{HEtCin,RKT} = X_{EtCin} \cdot \dot{n}_{EtCin,0} \cdot M_{HEtCin}$$

Der Stoffmengenstrom des Eduktes vor der Reaktion ist bereits aus 6.b) bekannt:

$$\dot{n}_{EtCin,0} = \frac{c_{EtCin,0} \cdot \dot{V}_{gesamt}}{M_{EtCin}}$$

Somit ergibt sich als für die Bestimmung der RZA folgender Endterm:

$$RZA = \frac{X_{EtCin} \cdot c_{EtCin,0} \cdot M_{HEtCin} \cdot \dot{V}_{gesamt}}{M_{EtCin} \cdot V_R}$$

d) Strömungsbilder

Die aufgenommenen Strömungsbilder werden mit den vorgegebenen Aufnahmen im Anhang verglichen und dem entsprechenden Strömungsregime zugeordnet. Die Ergebnisse sollen mit Bild, Zuordnung zum Strömungsregime und den entsprechenden Betriebsparametern tabellarisch zusammengefasst werden.

7 Diskussion

Die folgenden Fragen sind schriftlich im Protokoll zu beantworten:

- 1) Diskutieren Sie sinnvoll die Abhängigkeiten ihrer berechneten Größen in Abhängigkeit ihrer Parametervariationen!
- 2) Welche Strömungsregime sollten ihren Auswertungen nach günstig für die hier durchgeführte Reaktion sein? Bei welchen Bedingungen gehen die Regime ineinander über?
- 3) Wie sind die ermittelten RZA im Vergleich zu denen im Anhang vorgegebenen Werten zu sehen? Kann die Kapazität des Reaktors (RZA) noch erhöht werden? Wenn ja, wie? Ist eine Erhöhung sinnvoll?
- 4) Welche Bedingungen/Parameter könnten im vorliegenden Reaktionssystem eine Stofftransportlimitierung von gasförmig nach flüssig bzw. von flüssig an nach fest zur Folge haben?
- 5) Welche weiteren Parameter könnte man zur Reaktionsuntersuchung an dem vorhandenen Reaktionssystem variieren?
- 6) Diskutieren Sie mögliche systematische und subjektive Fehler.
- 7) Haben Sie Verbesserungsvorschläge für den Aufbau, Ablauf oder die Anleitung des Versuchs?

8 Themenkomplexe Kolloquium

Folgende Themenbereiche sind Teil des praktikumsbegleitenden Kolloquiums:

- Heterogene Katalyse
 - Grundlagen
 - Vergleich mit homogener Katalyse
- Mehrphasige Reaktionssysteme
 - Makro- & Mikrokinetik: Stoffübergänge, Stofftransportlimitierungen
 - Vorteile/Nachteile mehrphasiger Systeme
- Hydrierung
 - Arten, Mechanismen der heterogen katalysierten Hydrierung
 - Referenzreaktion
- Mikroreaktionstechnik
 - Allgemeines
 - Mikrofluidik
 - Vorteile mikrostrukturierter Reaktionsführung
- Versuchsaufbau
- Versuchsdurchführung
- Versuchsauswertung

- [1] Schüth, F., *Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie: Heterogene Katalyse*, *Chemie in unserer Zeit*, **2006**, 40, (2), 92 – 103.
- [2] Battsengel, B., *Diplomarbeit: Zur Mikro- und Makrokinetik mehrphasiger, heterogen-katalysierter Reaktionssysteme*, **2002**, 8-19.
- [3] Fischer, J., *Diplomarbeit: Polymergestützte hochdisperse Pd(0)-Katalysatoren für Hydrierungen in der Feinchemie*, **2005**, 7-10.
- [4] Sabatier, P., Senderens, J. B., *Compt. Rend.*, **1899**, 128, 1173.
- [5] *Verfahren zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren und deren Glyceride in gesättigte Verbindungen*, **1902**, Patent 139, 457.
- [6] Ertl, G., *Angewandte Chemie*, **1990**, 102, 1258–1266.
- [7] Rylander, P. N. "Hydrogenation and Dehydrogenation" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 1-12.
- [8] Dietzsch, E., *MIMILE Zwischenbericht TUC 090421*, **2009**, 1-2.
- [9] Ehmig, G., Klemm, E., *Technische Chemie*, Springer, **2005**, 5. Aufl., 444-446.
- [10] Klemm, E., Rudek, M., Markowz, G., Schütte, R. „Mikroverfahrenstechnik“ in *Winnacker-Küchler: Chemische Technik, Prozesse und Produkte*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Bd. 2, 767.
- [11] Struempel, M., Ondruschka, B., Daute, R., Stark, A., *Green Chem.*, **2008**, 10, 41-43.
- [12] Hessel, V., Löb, P., Löwe, H., *Chim. Oggi – Chem. Tod.*, **2004**, 5, 10-15.
- [13] Wörz, O., *Chem. in unserer Zeit*, **2000**, Nr. 34, 24-29.
- [14] Jähnisch, K., Hessel, V., Löwe, H., Baerns, M., *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 410-451.
- [15] http://www.fischer-tropsch.org/Bureau_of_Mines/ri/ri_4467/ri_4467_sec02.pdf
- [16] Hessel, H., Hardt, S., Löwe H., *Chemical micro process engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 305.

10 Symbol und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Oberfläche	m ²
c	Konzentration	mol L ⁻¹
d	Schichtdicke	m
E	Extinktion	
ε	Extinktionskoeffizient	L mol ⁻¹ m ⁻¹
h	Tiefe, (Höhe)	m
l	Länge	m
M	Molare Masse	g mol ⁻¹
\dot{m}	Massenstrom	g h ⁻¹
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol h ⁻¹
p	Druck	bar
τ	hydrodynamische Verweilzeit	s
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ s ⁻¹
w	Weite	m
X	Umsatz	

Abkürzung und Indizes

0	vor Reaktion
EtCin	Ethylcinnamat (trans-Zimtsäureethylester)
f	Flüssigphase
HEtCin	Ethyldihydrocinnamat
K	Kanal
λ	Wellenlänge
max	maximal
R	Reaktor
RKT	in Reaktion
DE	Dosiereinheit
DM	Druckminderer
MDFR	Massendurchflussregler
MPMR	Mehrphasenmikroreaktor
OM	Online-Messzelle
PEEK	Polyetheretherketon
PS	Drucksensor
PTFE	Polytetrafluorethylen
RR	Rückdruckregler
RSV	Rückschlagventil
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
TS	Temperatursensor

11 Anhang

RZA ausgewählter Reaktionen:

Fischer Tropsch Synthese [15]:

- Co-Kat: $8-40 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$
- Fe-Kat: $40-65 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$

Ethylenoxid Synthese mit OAOR-Silber Katalysator [16]:

- Fixed bed reactor: $130 - 260 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$
- Microchannel reactor: $80 - 780 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$

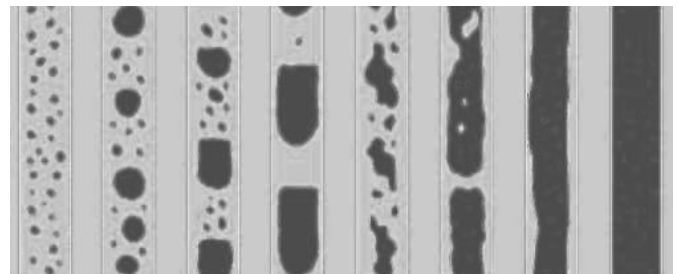
Strömungsbilder

Videoaufzeichnungen & Animationen:

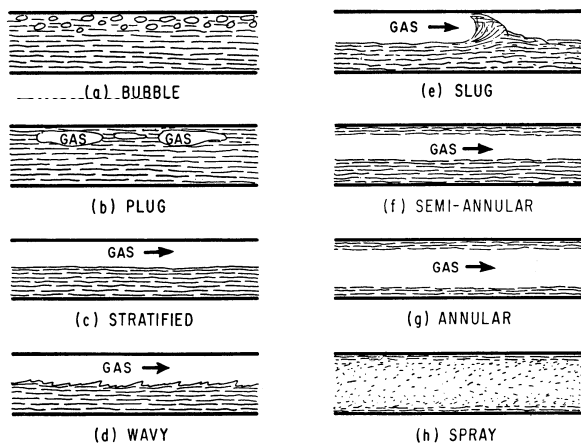
<http://www.nd.edu/~mjm/flow.regimes.html>

<http://www.iahrmedialibrary.net/db/ii5/slug%20flow%206.htm>

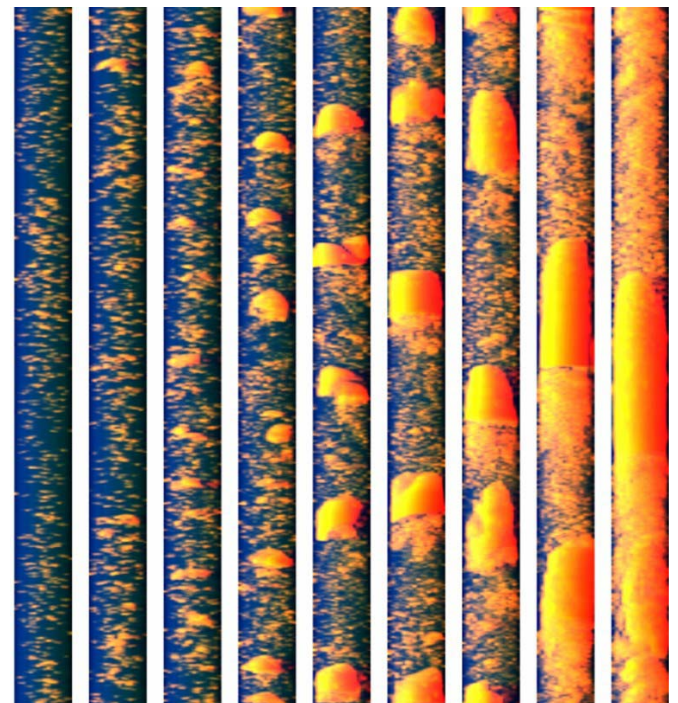
- (a) bubble flow
- (b) Taylor flow / plug flow
- (c) stratified smooth flow
- (d) stratified wavy flow
- (e) slug flow
- (f) semi-annular flow
- (g) annular flow
- (h) mist, spray flow
- (o) dispersed bubble flow
- (t) churn turbulent flow
- (y) aerated Taylor flow



1) (o) (a) (y) (b) (t) (e) (g) (h)



2)



3) (o) (oa) (a) (a) (ay) (y) (ye) (e) (eg)

Bildquellen:

- 1) <http://www.dct.tudelft.nl/monoliet/Intro/blueflowregimes.jpg>
- 2) <http://www.pe.utexas.edu/2phaseweb/hormap.html>
- 3) <http://www.fzd.de/db/Cms?pOld=25191&pFunc=Print&pLang=de>

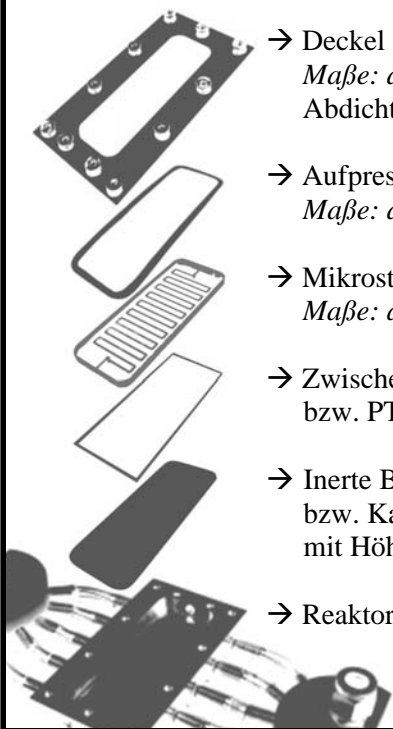
BEDIENUNGSANLEITUNG

**Mitteldeutscher Cluster von mikroverfahrenstechnischen Lehrexperimenten
 für die universitäre Aus- und Weiterbildung**

MPMR (Multiphasen-Mikrostrukturreaktor)

Mikroreaktor für homogen und heterogen katalysierte Mehrphasenreaktionen

AUFBAU

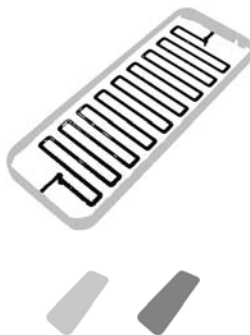


- Deckel (PEEK):
Maße: außen 110 x 60 mm; innen 84 x 27 mm; Stärke 6,5 mm
 Abdichtung des Systems mittels 11 Schraubenschrauben (*M4 x 8mm*)
- Aufpressdichtung (PTFE):
Maße: außen 90 x 33 mm; innen 84 x 26 mm; Stärke 1 mm,
- Mikrostrukturierter Reaktorkörper (Glas):
Maße: außen 90 x 33 mm; Stärke 6,5 mm,
- Zwischendichtung (PTFE): Teflon-Band (*zugeschnitten, 2-3 mm breit*)
 bzw. PTFE-Inlay mit Kanalstruktur-Ausfräsung (*90 x 33 mm; Stärke 0,5 mm*)
- Inerte Bodenplatte (PTFE): (*90 x 33 mm; Stärke 1,5 mm*)
 bzw. Katalysatorplatte (Aluminium eloxiert): (*90 x 33 mm; Stärke 1 mm*)
 mit Höhenausgleich (*PTFE-Platte 90 x 33 mm; Stärke 0,5 mm*)
- Reaktorgehäuse mit Kanaleingängen und Thermostatierung

(Apparatur wird entsprechend der Abbildung zusammengesetzt)

WICHTIG vor der Installation:

Für die Reaktion ist die Wahl des Reaktionsvolumens und der Katalysatorplatte entscheidend:



- Abmessungen Reaktionskanal:
Kanallänge: 522 mm
Kanalweite: 1 mm
Kanaltiefe: 0,6 mm
Kanalvolumen: 157 µL ohne PTFE-Dichtung
418 µL mit PTFE-Inlay mit Kanalstruktur-Ausfräsung
- Es sind zwei Katalysatorplatten mit unterschiedlicher Reaktivität beigelegt:
 - helle, reaktivere Platte (*mit Schwefelsäure anodisch oxidiert*)
 - dunkle, reaktionsträgere Platte (*mit Oxalsäure anodisch oxidiert*)

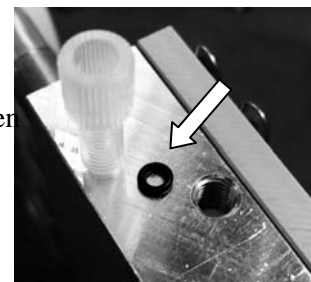
INSTALLATION und INBETRIEBNAHME

→ Die Apparatur wird entsprechend der Abbildung unter AUFBAU zusammengesetzt. Nacheinander Werden folgende Teile aufeinandergelegt und vorerst leicht durch die Schrauben miteinander verbunden, so dass ein Verrutschen der Dichtungen verhindert wird:

- Inerte Bodenplatte (keine Dichtung erforderlich) bzw. Katalysatorplatte
Zur Ausrichtung der Reaktorkörpereingänge für die Zu- und Ableitung bzw. zum Erreichen eines höheren Anpressdruckes wird bei der Katalysatorplatte der Einsatz einer PTFE-Platte mit der Stärke 0,5 mm empfohlen (Platte ist dem Set beigelegt).
- PTFE-Folie bzw. PTFE-Inlay mit Kanalstruktur-Ausfräsung (wobei die Inlay-Handhabung aufgrund von Dichtheitsproblemen schwierig ist. Sollte nur verwendet werden, wenn ein größeres Reaktorvolumen zwingend erforderlich ist!)
- Mikrostrukturierter Reaktorkörper
- Aufpressdichtung
- Deckel

→ Die 11 Schrauben werden langsam mit einem Inbus-Schlüssel Größe 2.5 gleichmäßig angezogen. Hierbei sollten immer gegenüberliegende Schrauben nacheinander festgezogen werden. Das System lässt sich bis zum Anschlag des Deckels auf dem Reaktorgehäuse anschrauben. Damit sollte es ausreichend dicht sein.

→ Nachdem das System verdichtet wurde können die entsprechenden Zu- und Ableitungen eingeschraubt werden. Hierzu ist zwischen dem Einschrauber und dem Reaktorkörper eine Gummidichtung anzubringen (siehe Bild). So wird vermieden, dass an dieser Verbindungsstelle Leckage durch Unebenheiten oder eine ungünstige Ausrichtung der Kanalausgänge zum Einschraubgewinde auftritt. (Dichtungen sind im Set bereits enthalten.)



→ Nach entsprechender Temperierung über einen Thermostaten lassen sich die Schrauben ein wenig nachziehen. Allerdings ist darauf zu achten, einen Bruch des Glasreaktorkörpers zu vermeiden!

→ Die Demontage des Systems erfolgt in umgekehrter Reihenfolge

→ Für den Einbau eines Thermoelements ist bereits eine Bohrung vorgesehen. Für die Installation muss lediglich ein Anschlusschlauch der Temperierung gelöst werden.



→ Die freien Gewindebohrungen mit Kanal im Reaktorgehäuse lassen sich mit anderen Messeinrichtungen (Thermoelement) oder einer Kühlung bestücken (nicht im Set enthalten).

BETRIEBSPARAMETER auf der MiMiLe-Plattform

→ Temperatur: max. 80°C (Temperatur-Beständigkeitsgrenze des Thermofluid-Verteilers (PE))

→ Wasserstoffstrom: 2-5% Flussrate (1 - 2,5 mL/min) reichen aus. Ab 10% Flussrate (5 mL/min), bei kleineren Fluid-Förderströmen auch eher, ist keine kontinuierliche Fluidförderung mehr möglich.

→ Flussraten des Förderstroms: sollten den Systemdruck nicht über die Belastungsgrenze erhöhen und aber eine entsprechende Verweildauer ermöglichen (Richtwert: 500 µl/min)

→ Systemüberdruck: PTFE-Bodenplatte ohne Dichtung: 1 bar
Katalysatorplatte mit PTFE-Band: 0,5 - 1 bar (anpressdruckabhängig)
Mit PTFE-Inlay: Überdruck möglichst vermeiden!

Beispielparameter für die Hydrierung von Ethylcinnamat:

Temperatur 50-60°C; H₂-Dosierung 5% (2,5 mL/min)

Pumpen-Förderströme (Fördern und Abpumpen notwendig) 500µl/min

Systemüberdruck 0 bar + Förderstromüberdruck