

Mikroplasmareaktoren für den Umweltschutz und chemischer Synthese

Norbert Steinfeldt



Inhalt

- Vorteile der Mikroverfahrenstechnik
- Beispiele Kombination Mikroverfahrenstechnik - Plasma (+ Katalyse)
- Integration des Plasma in eigene Arbeiten
- Ausblick



Allgemeine Vorteile der Mikroverfahrenstechnik

Mikrostrukturen: Abmessungen < 1 mm

- Hohes Oberflächen/Volumenverhältnis (spezifische Oberfläche in Mikrokanälen: $10\,000 - 50\,000\text{ m}^2\text{ m}^{-3}$, Konv. Reaktoren: $100-1000\text{ m}^2\text{ m}^{-3}$)
 - Verbesserter **Wärmetransport**
 - Isotherme Reaktionsführung
 - Höhere Selektivitäten, Ausbeuten und Produktqualitäten
- Verbesserung des **Stofftransportes**
 - Mischzeiten in Bereich von Millisekunden bis Nanosekunden
 - Verringerung des Einflusses des Stofftransportes auf die Reaktionsgeschwindigkeit
- Genaue Einstellung der **Verweilzeit** und exakte Führung der Stoffströme
- Erzeugung von Flüssigkeitsfilmen mit geringer Schichtdicke
- Verringertes Gefährdungspotential
- Kontinuierliche Prozessführung von konventionellen Batchprozessen
- Schnelle und kostengünstige Testung von Verfahrensvarianten und neuen Syntheserouten



spezifische Vorteile

- hohe spezifische Energiedichte des Plasmas
- Produkte lassen sich sehr effizient quenschen
- im Niedertemperaturplasma können hohe spezifische Oberflächen realisiert werden, an denen die Reaktionen ablaufen
- mikrostrukturierte Elektrodenarrays erlauben die Realisierung flächiger Plasmen

E. Klemm et al. „Mikroverfahrenstechnik“ in
Winnacker/Küchler, Band 2: Neue Technologien

Beispiele für die Kopplung der Mikroverfahrenstechnik mit der Plasmatechnik (Literatur)

Chemische Stoffumwandlung

- Partielle Oxidation von CH_4 und C_3H_8
- Hydroxylierung von Benzol und Toluol
- Erzeugung von NH_3 aus N_2 und H_2O



Kombination der Mikroverfahrenstechnik mit der Nichtgleichgewichtsplasmachemie

Umwelthematik

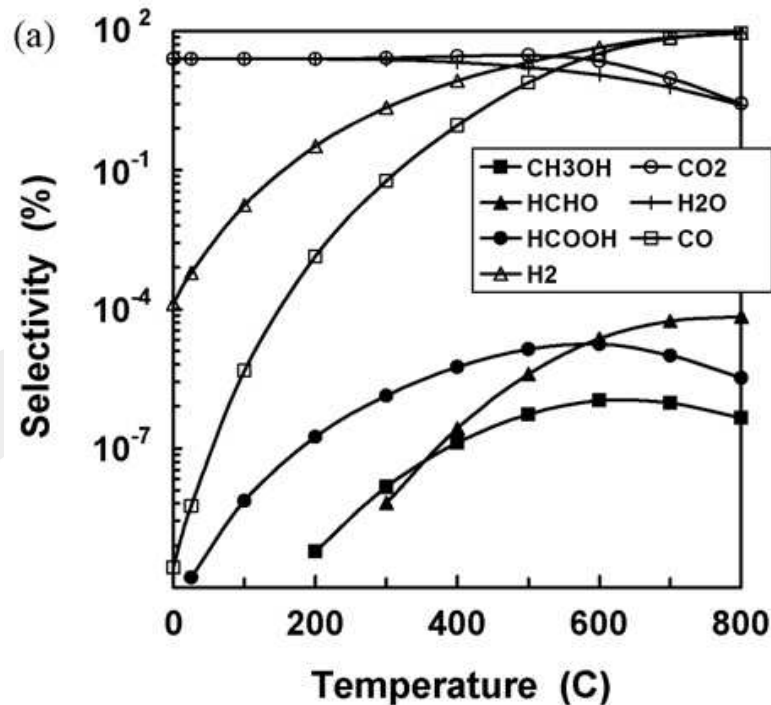
- Abbau fluorierter Kohlenwasserstoffe
- CO_2 -Zersetzung
- Ozonerzeugung



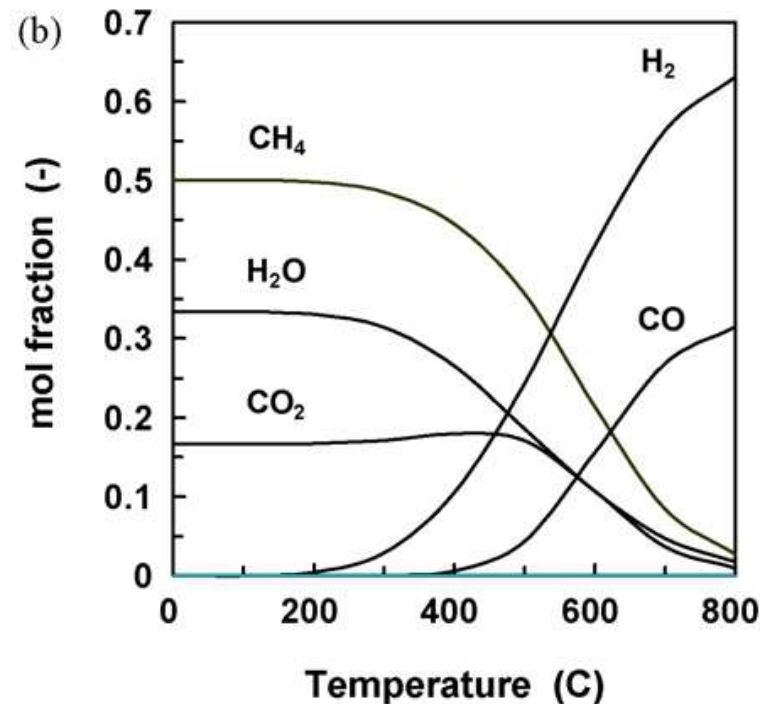
Erzeugung energiereicher Spezies bzw. von UV-Licht mittels Plasma zum Abbau von Schadstoffen

Gleichgewichtszusammensetzung einer Mischung von CH_4 und O_2 ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, $P = 1$ bar)

Produkt Selektivität



molare Anteil

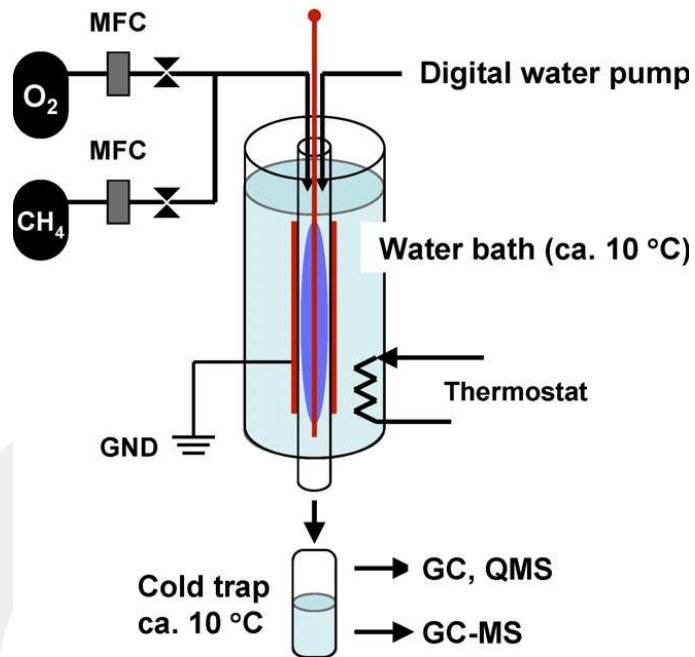


- relativ hohe Reaktionstemperaturen
- Oxygenatbildung (CH_3OH , HCHO , HCOOH) findet annähernd nicht statt

T. Nozaki et al.; Chem. Eng. J. 166 (2011) 288-293

Partielle Oxidation von CH₄ in einem Mikroplasmareaktor

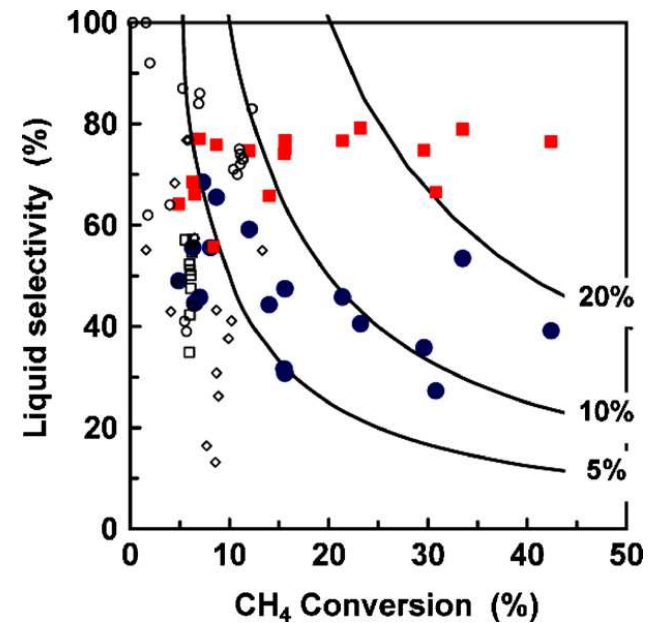
Schematischer Aufbau
Pulsed power supply



Vorteile

- Isotherme Prozessführung
- Verminderung von Folge-reaktionen

Ergebnisse (T ~ 10°C)

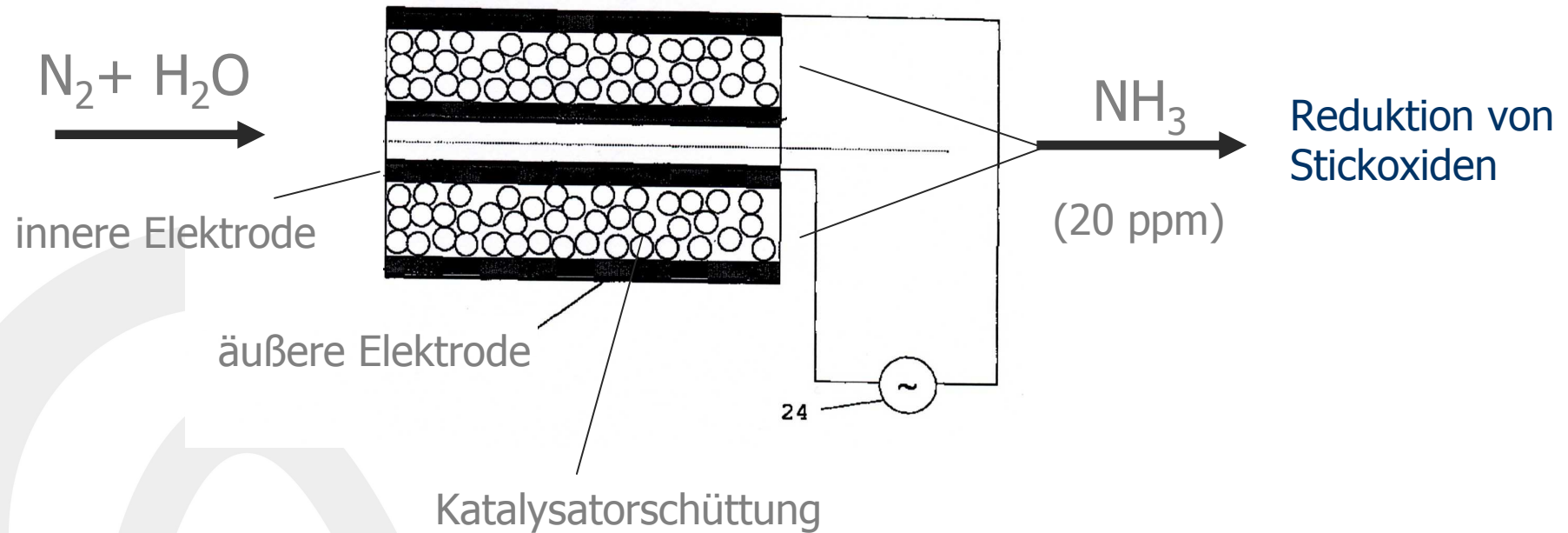


Oxygenatbildung (CH₃OH, HCHO, HCOOH)
+ CO und H₂ (H₂/CO = 1)

T. Nozaki et al.; Chem. Eng. J. 166 (2011) 288-293

Bildung von NH_3 aus N_2 und H_2O

Längsschnitt entlang des Reaktors



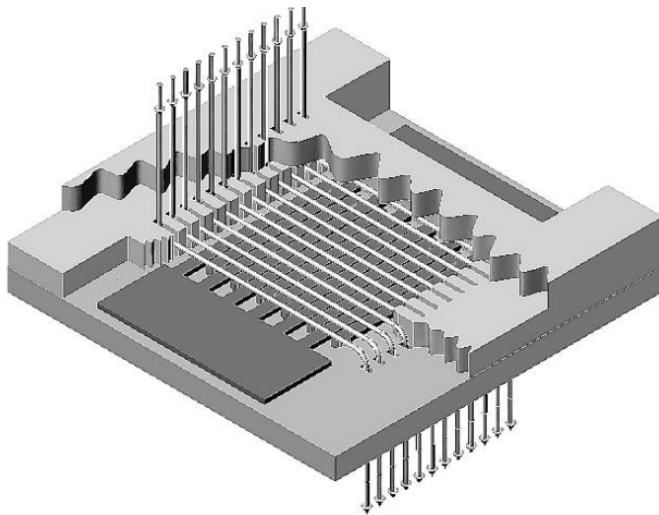
NH_3 -Bildung gelingt nur bei Anwesenheit eines Katalysators

J. Gieshoff, J. Lang; DE 199 51 976 A1

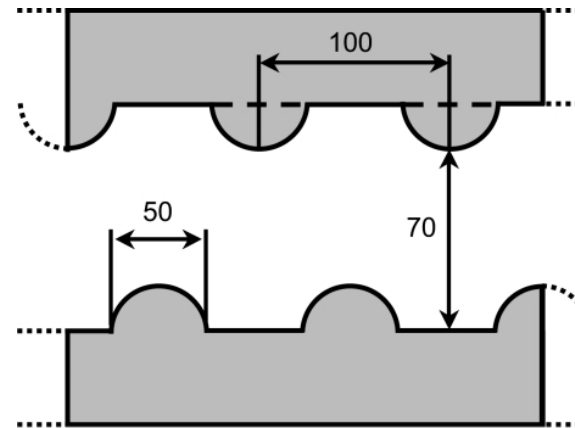
Abbau von Schadstoffen (Gasphase)

Fluorierte Kohlenwasserstoffe (Beispiel CF_4)

Schema der Reaktionskammer



Micro-strukturierte Elektrode (MSE)



P. Sichler et al. Chem. Eng. J. 101 (2004), 465-468.

Abbau von Tetrafluormethan



Microreactor		Multireactor	
Power density (W cm ⁻²)	Decomposition rate (%)	Power density (W cm ⁻²)	Decomposition rate (%)
18.0	29.2	7.1	43.9
25.9	43.8	9.1	62.8
30.1	70.9	10.5	73.0

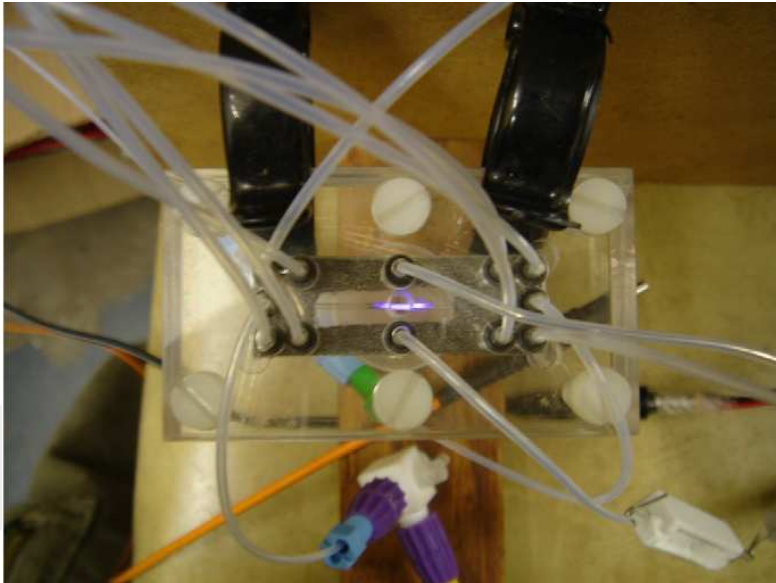
P= 1000 mbar

Microreactor—reactor volume: 60.5mm³; mean residence time: 69.8 ms;
gas mixture: 1 sccm CF₄, 1 sccm H₂, 50 sccm He

Multireactor—reactor volume: 16x30.25mm³; mean residence time: 285 ms
gas mixture: 1 sccm CF₄, 1 sccm H₂, 100 sccm He

P. Sichler et al. Chem. Eng. J. 101 (2004), 465-468.

Vorteile der Mikrostruktur für die Ozonerzeugung

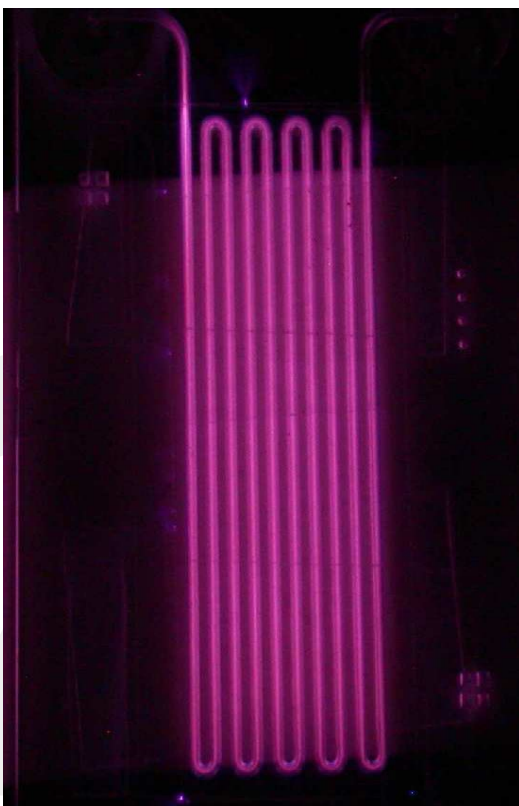


- geringere Leistungsaufnahme
- hohe Ozonausbeute (Umsatz ca. 30%)
- atmosphärischen Druck, Raumtemperatur
- für Ozonerzeugung kann sowohl O_2 als auch Luft eingesetzt werden
- in Kombination mit Mikroblasendispersiersystemen wird die Dispergierung des Gases in der Flüssigkeit um eine Größenordnung verbessert

J. H. Lozano-Parada, W. B. Zimmerman; Chem. Eng. Sci 65 (2010), 4925

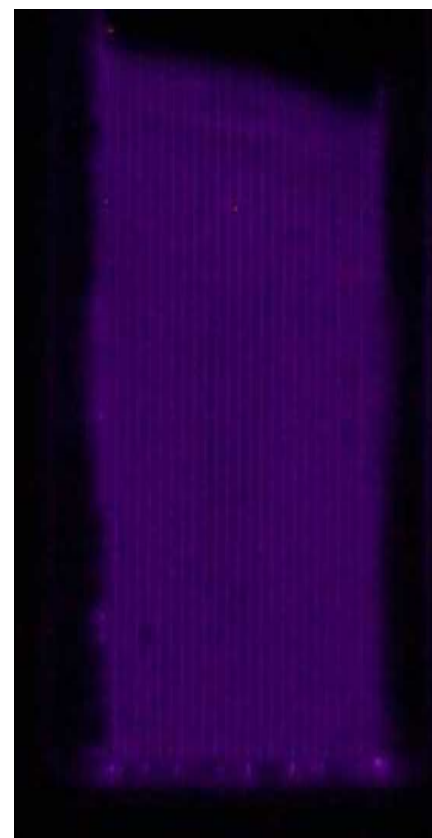
Plasmaerzeugung in vorhandenen Mikrostrukturen

Ar – Plasma



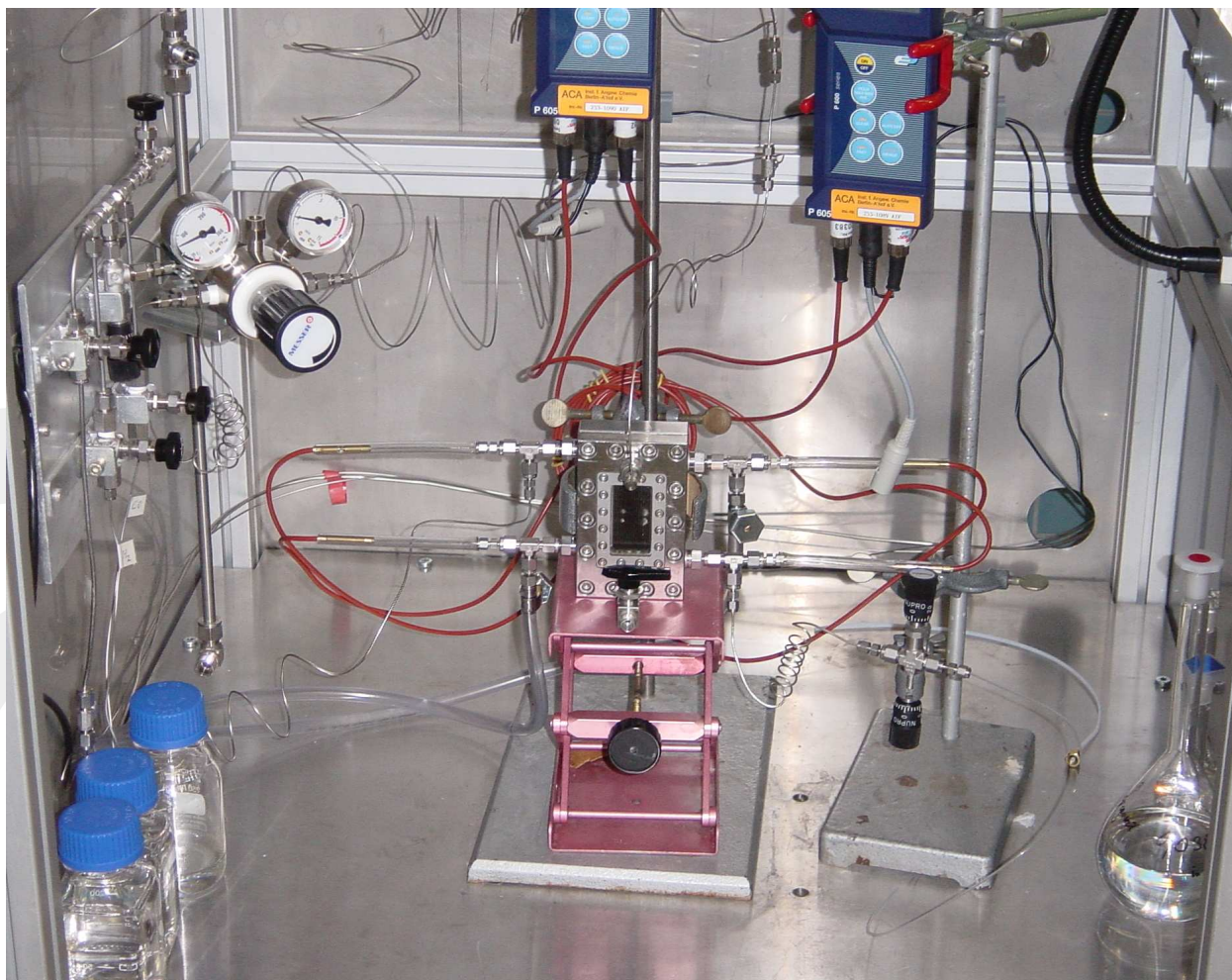
Verweiler (LTF)

Luft-Plasma

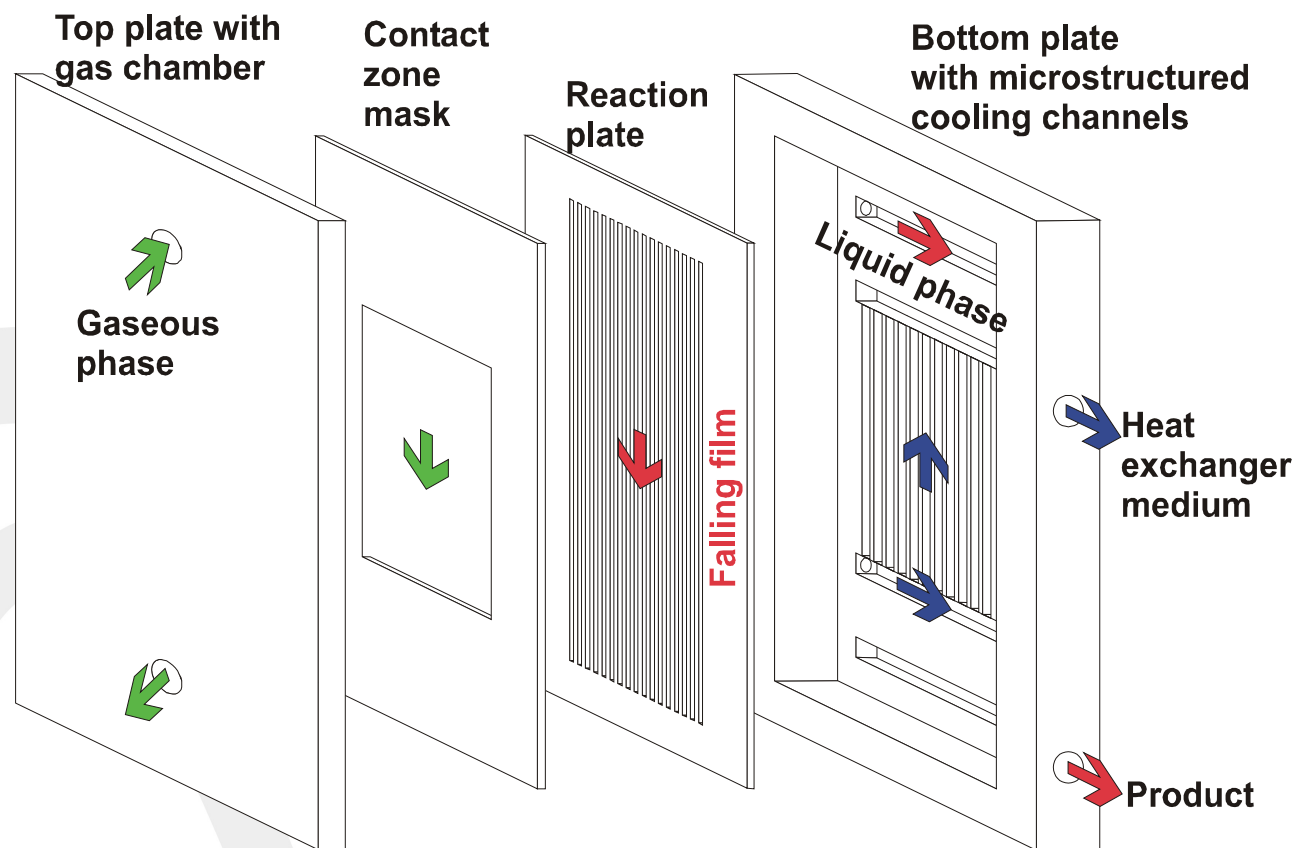


Mikrofallfilmreaktor (LTF)

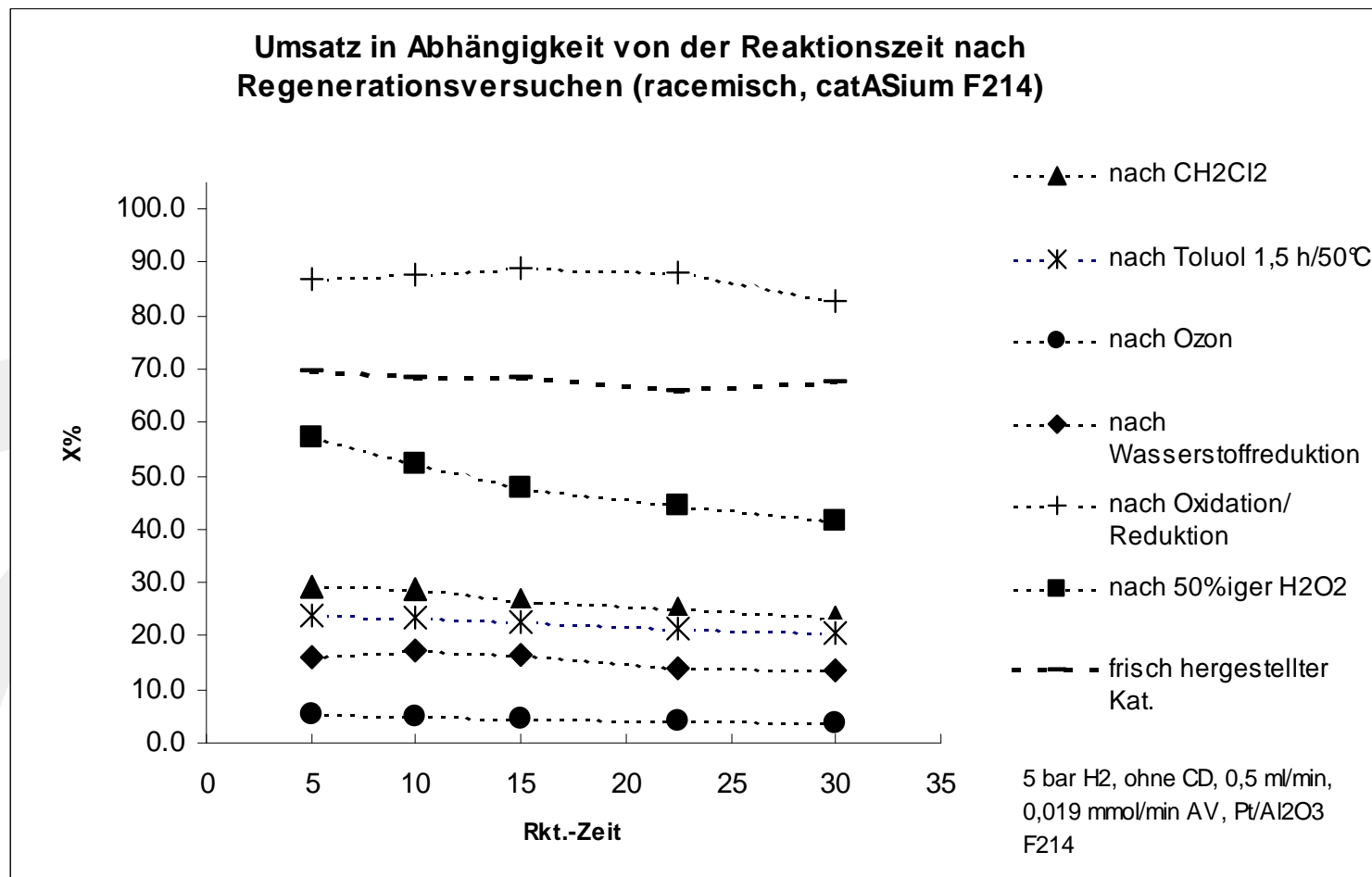
Foto der Anlage mit Mikrofallfilmreaktor



Schematischer Aufbau des Mikrofallfilmreaktors (Mainz)

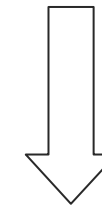
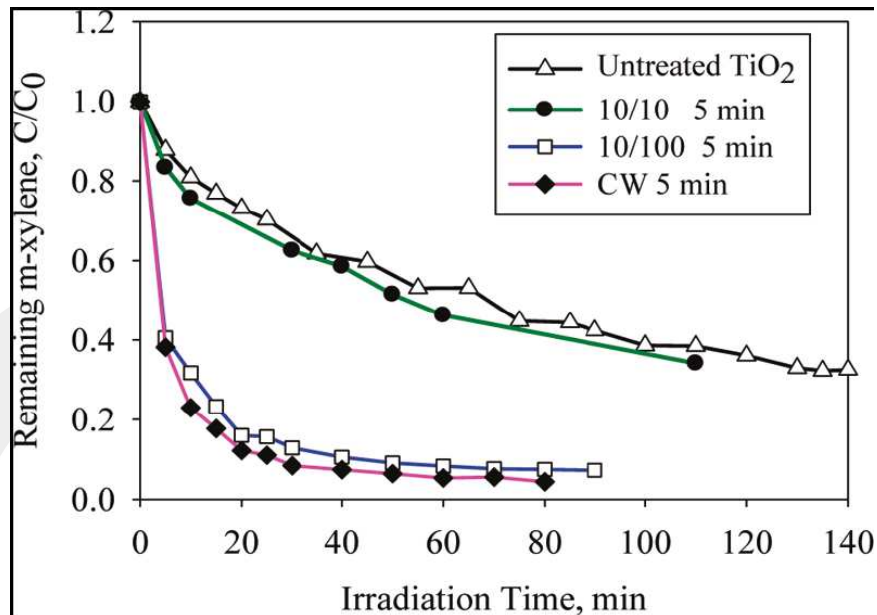


Regenerationsuntersuchungen



Ergebnisse der Plasmamodifizierung einer P25-Schicht

Photokatalytische Oxidation von m-Xylen in Luft



**Plasmabehandlung kann
photokatalytische Aktivität
des TiO₂ deutlich erhöhen**

S. Sumitsawan et al., Environ. Sci. Technol. 45 (2011), 6970–6977

- Kombination Mikroreaktionstechnik + Katalyse + Plasma bisher nur in Ansätzen untersucht
- Photokatalytischer Abbau von Arzneistoffen in Wasser sollte durch Anwesenheit eines Plasmas verbessert werden (Transformationsprodukte)
- Katalysatorverbesserung durch Plasmavorbehandlung, Katalysatorregenerierung
- weitere praktische Anwendungsmöglichkeiten?