

**Studien zum realen Verhalten von Differenzialkreislaufreaktoren für
reaktionskinetische Untersuchungen heterogen-gaskatalytischer
Reaktionen an körnigen Partikeln**



H a b i l i t a t i o n s c h r i f t

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr.-Ing. habil.

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Frau Dr.- Ing. Barbara Hesselbarth

geb. am 10. 07. 1960 in Merseburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. h.c. Frerich Keil, Hamburg
2. Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel, Darmstadt
3. Prof. Dr.-Ing. Roland Adler, Halle/Saale

Halle/ Saale, 10. 01. 2005

urn:nbn:de:gbv:3-000009798

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000009798>]

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand an der Professur Reaktionstechnik des Fachbereiches Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, die von Herrn Prof. R. Adler geleitet wird.

Sie wurde im Zeitraum von 01.05. 1997- 28.03. 2003 durch das DFG-Projekt „ Untersuchung von Messwertverfälschungen in gradientenfreien Versuchsreaktoren für die partielle o-Xylol-Oxidation“ mit den Geschäftszeichen *Ad 141/1-1 bis 1-3* finanziell gefördert. Herzlichen Dank.

Herr **Prof. Adler** hat mich bei der Wahl der Thematik, durch die Bereitstellung von Versuchreaktoren und durch zahlreiche Hinweise und Ideen bei der Durchführung der Experimente und deren Bewertung sehr unterstützt. Dafür möchte ich mich hiermit ausdrücklich bedanken.

Herr **Dr.-Ing. Schreier** gab mir verschiedenste Hilfestellungen bei der mathematischen Modellierung, indem er mich in die Anwendung unterschiedlicher Programmsysteme zur Parameterschätzung einführte und mir bei der Fehlersuche half. Dafür bin ich ihm sehr zu Dank verpflichtet.

Frau **Margit Schönwies** und Frau **Barbara Friedling** danke ich herzlich für die Hilfe bei der Durchführung der Laborversuche und Analysen.

Vielen Dank auch allen weiteren Mitarbeitern der Professur Reaktionstechnik, die mich stets bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Inhalt:

Symbolverzeichnis.....	V
1 Einleitung und Motivation	1
2 Stand des Wissens und Defizite	2
2.1 Gewinnung reaktionskinetischer Daten.....	2
2.1.1 Methodische Grundlagen.....	2
2.1.2 Abschätzungskriterien zur Beurteilung von Gradienten im Katalysatorraum	7
2.2 Ausführungen und Einsatz von DKR	13
2.3 Modellreaktion.....	18
2.4 Katalysator.....	22
3 Theorie des realen Differenzialkreislaufreaktors	23
3.1 Fluiddynamik.....	23
3.2 Stoffliche Umsetzung.....	25
3.2.1 Aktivitätsverhalten.....	25
3.2.2 Gradientenverhalten.....	26
3.2.3 Blindreaktionen	30
3.3 Zusammenfassung	32
4 Theoretische Modellstudien und Korrektur von Messdaten	34
4.1 Ersatzschaltungsmodelle zur Charakterisierung der Fluiddynamik.....	34
4.1.1 Idealer Rührkessel.....	35
4.1.2 Eindimensionaler Pfropfenströmungsreaktor mit Kreislauf.....	37
4.1.3 Idealer Rührkessel mit Pfropfenströmungsreaktor im Kreislauf.....	39
4.1.4 Modell 3 mit Kurzschlussströmung.....	43
4.1.5 Rührkesselkaskade aus zwei Kesseln mit Kreislauf.....	45
4.1.6 Apparatespezifisches Modell.....	46
4.2 Erfassung und Korrektur von Messwertverfälschungen unter Reaktionsbedingungen	49
4.2.1 Abschätzungskriterien zur Beurteilung des Gradientenverhaltens.....	49
4.2.2 Korrektur der Reaktionstemperatur	54
4.2.3 Korrektur der Konzentration.....	54
5 Experimentelle Vorgehensweise zur Erfassung des Realverhaltens von DKR	64
5.1 Methodische Vorgehensweise.....	64
5.2 Eingesetzte Versuchsreaktoren	65
5.2.1 Minimalraumreaktor	65

5.2.2	Turboreaktor	66
5.2.3	Mehrschichtreaktor	67
5.2.4	Hubkolbenreaktor	68
5.2.5	Treibstrahlreaktor	69
5.2.6	Modulare Turboreaktor, ein- und dreistufig	72
5.3	Versuchsanlagen und – durchführung	74
5.3.1	Untersuchungen zur Fluidodynamik (ohne Reaktion).....	74
5.3.2	Untersuchungen zur stofflichen Umsetzung (mit Reaktion)	77
5.4	Versuchsauswertung.....	85
5.4.1	Fluidodynamik	85
5.4.2	Stoffliche Umsetzung	87
6	Experimentelle Ergebnisse.....	91
6.1	Minimalraumreaktor.....	92
6.1.1	Fluidodynamik	92
6.1.2	Versuche mit stofflicher Umsetzung	95
6.2	Turboreaktor	99
6.2.1	Fluidodynamik	99
6.2.2	Versuche mit stofflicher Umsetzung	103
6.3	Mehrschichtreaktor	114
6.3.1	Fluidodynamik	114
6.3.2	Versuche mit stofflicher Umsetzung	119
6.4	Hubkolbenreaktor	121
6.4.1	Fluidodynamik	121
6.4.2	Versuche mit stofflicher Umsetzung	126
6.5	Modulare Turboreaktoren	130
6.5.1	Fluidodynamik	130
6.5.2	Versuche mit stofflicher Umsetzung	135
6.6	Treibstrahlreaktor	140
6.6.1	Fluidodynamik	140
6.6.2	Versuche mit stofflicher Umsetzung	144
7	Zusammenfassende Bewertung der Reaktoren	148
7.1	Fluidodynamik.....	148
7.2	Versuche mit stofflicher Umsetzung.....	149
7.2.1	Gradientenverhalten	149

7.2.2	Temperatur- und Belastungsvariation.....	150
7.2.3	Blindreaktionen.....	151
7.3	Anforderungen an einen DKR für gaskatalytische Reaktionen	155
7.3.1	Reaktionsspezifische Anforderungen.....	155
7.3.2	Anforderungen zur Minimierung stofflicher Gradienten.....	157
7.3.3	Anforderungen zur Minimierung von Temperaturgradienten.....	158
7.3.4	Anforderungen zur Minimierung von unerwünschten Reaktionen	158
7.3.5	Anforderungen aus der Anwenderfreundlichkeit.....	159
8	Zusammenfassung.....	161
9	Literaturverzeichnis.....	164

Symbolverzeichnis

A	(m ²)	Fläche
A	(%), (-)	Ausbeute
A	(-)	Austritt
A	(-)	Parameter der Peakfunktion
c	(mol ⁻¹)	Molkonzentration
\bar{c}_p	(Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	Wärmekapazität der Reaktanden bei konstantem Druck
d	(m)	Durchmesser
D	(m ² h ⁻¹)	Diffusionskoeffizient
D	(mm)	Außendurchmesser des TSR
E	(min ⁻¹)	Verteilungsfunktion der Verweilzeit
E	(-)	Eintritt
E	(Jmol ⁻¹)	Aktivierungsenergie
F	(-)	Verweilzeitsummenkurve
F	(-)	Korrekturfaktor
G	(mh ⁻¹)	Massenstromdichte
H	(Jmol ⁻¹)	Molare Enthalpie
k_∞		Häufigkeits- oder Stossfaktor (Einheit je nach kinetischem Ansatz)
k		Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Einheit je nach kinetischem Ansatz)
K		Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante (Einheit je nach kin. Ansatz)
K	(-)	Analytikkonstante in Gl. 2.1.2-13
L	(m)	Länge
M	(gmol ⁻¹)	Molmasse
m	(g)	Masse
n	(mol)	Molzahl
n	(min ⁻¹)	Rührerdrehzahl
p	(MPa), (bar), (at)	Partialdruck
P	(MPa)	Gesamtdruck
Q	(J)	Wärmemenge
r	(mol _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Reaktionsgeschwindigkeit
R	(mol _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit
S	(%), (-)	Selektivität
t	(s)	Zeit
\bar{t}	(s)	mittlere Verweilzeit
T	(°C, K)	Temperatur
U	(%), (-)	Stoffmengenänderungsgrad (Umsatz, Ausbeute)

v	(ms^{-1})	Geschwindigkeit
w	(cm^{-1})	Flächenfaktor
$w_1,$	(-)	Parameter der Peakfunktion
w_2, w_3		
V	(m^3)	Volumen
x	(-), (%)	Molenbruch
x, x_c	(-)	Parameter der Peakfunktion
y	(-)	Funktionswert der Peakfunktion
y_1	(-)	normierte Partikelcoordinate
y^0	(-)	Parameter der Peakfunktion
z'	(m)	Längenkoordinate
z	(-)	Dimensionslose Längenkoordinate $z=z'/L$

Griechische Buchstaben

α	(-)	Volumenaufteilungsfaktor in den Ersatzschaltungsmodellen M3, M4
α	($\text{J s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$)	Wärmeübergangskoeffizient
β_k	(mh^{-1})	Stoffübergangskoeffizient der Komponente k
β	(-)	Kurzschlussanteil in den Ersatzschaltungsmodellen M2, M6
(1- β)	(-)	Kurzschlussanteil in Ersatzschaltungsmodell M4
γ	(-)	Kreislaufverhältnis in allen Ersatzschaltungsmodellen mit Kreislauf
δ	(mm)	Düsendurchmesser des TSR
Δ	(-)	Differenz
ε	(-)	Leerraumanteil in einer Partikelschüttung
μ	($\text{kgm}^{-1}\text{h}^{-1}$)	dynamische Viskosität
ν	(m^2h^{-1})	kinematische Viskosität
ν	(-)	stöchiometrischer Koeffizient
λ	($\text{Js}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Wärmeleitfähigkeit
ρ	(kgm^{-3})	Dichte
τ	(ghmol^{-1})	reziproke Katalysatorbelastung entspr. Gl. 5.3.1-1, als Masse ist die Katalysatormasse einzusetzen
τ^*	(gscm^{-3})	modifizierte reziproke Katalysatorbelastung (auf Zulaufstrom bezogen), als Masse ist die Katalysatormasse einzusetzen

Abkürzungen

A, B	Bezeichnung der Knoten in den Ersatzschaltungsmodellen
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DKR	Differenzialkreislaufreaktor
DRK	diskontinuierlicher Rührkessel
FID	Flammenionisationsdetektor
FKA	Formalkinetischer Ansatz
FQS	Fehlerquadratsumme
H ₂ O	Wasser
HKR	Hubkolbenreaktor
KL	Kreislauf
KLV	Kreislaufverhältnis
KRK	kontinuierlicher Rührkessel
KW	Kohlenwasserstoff
L	Leerraum
LKV	Leerraum / Katalysatorraum - Verhältnis
M	Modell
MRR	Minimalraumreaktor
MSR	Mehrschichtreaktor
MTR1	Modularer Turboreaktor, 1 Flügelrad
MTR3	Modularer Turboreaktor, 3 Flügelräder
NT	Nachteil
O ₂	Sauerstoff
ODE	gewöhnlicher Differenzialgleichung
OP	organische Produkte
o-TA	o-Toluyaldehyd
o-TS	o-Toluylsäure
o-X	o-Xylol
P	Katalysatorraum
PI	Phthalid
PPA	Potenzproduktansatz
Pr	Prandtl-Zahl
PSA	Phthalsäureanhydrid
PT100	Widerstandthermometer
R	Reaktion
Re	Reynolds-Zahl
S	Serie

SG	Segregationsgrad
TBR	Turboreaktor
TSR	Treibstrahlreaktor
UL	Umlaufzahl
V ₂ O ₅	Vanadiumpentoxid
VT	Vorteil
VZS	Verweilzeitspektrum
ZR	Zentralrohr des TSR

Indices oben:

a	außen
A	Austritt
B	blind
E	Eintritt
eff	effektiv
G	Gas
Ges	gesamt
H	homogen
I	Inert
i	innen
K	Katalysator
K	Kreislauf
KS	Kurzschluss
L	Leerraum
M	Mantel
N	Anzahl der Schlüsselkomponenten
N	normiert
P	Partikel
R	Reaktor
RK	Rührkessel
RR	Rohrreaktor
S	Feststoff, äußere Partikeloberfläche
S	Schaltung
W	Wand
Z	Zulauf
*	modifizierte Größen

Indices unten:

Br	Brutto
ber	berechnet
gem	gemessen
Ges	Gesamt
i	Komponente
j	Reaktion
k	Bezugskomponente
kat	Katalysatorraum
min	minimal
max	maximal
korr	korrigiert
P	Partikel , Katalysatorpartikel
S	Schüttung
T	Tracer
ZR	Zentralrohr des TSR
1	o-Xylol
2	Phthalsäureanhydrid
3	Kohlendioxid
4	Kohlenmonoxid
5	o-Toluyaldehyd
6	Phthalid
7	o-Toluylsäure
8	Sauerstoff
9	Wasser

Überpunktete Größen: durchsatz- bzw. zeitbezogene Größen

Überstrichene Größen: Mittelwerte

1 Einleitung und Motivation

Der Reaktionstechniker benötigt ein Kinetikmodell zur Formulierung des Reaktormodells für die Simulation technischer Reaktoren, hier gaskatalytischer Festbettröhrenreaktoren, als wichtigstes Teilmodell. Dazu ist es ausreichend, wenn dieses Modell aus der Sicht des Ingenieurs die wesentlichen Abhängigkeiten von den Zustandsgrößen (Temperatur, Zusammensetzung, Druck) beschreibt und in möglichst weiten Grenzen extrapolationsfähig ist. Die wichtigste Grundlage der Modellierung einer solchen *Ingenieurkinetik* ist die Gewinnung möglichst unverfälschter kinetischer Messdaten, wozu der Differenzialkreislaufreaktor (DKR) bekanntlich die besten Voraussetzungen bietet, weil nur in diesem Versuchsreaktortyp bei „gradientenfreier“ Arbeitsweise die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten (bei einfachen Reaktionen auch die Reaktionsgeschwindigkeiten) und damit auch die katalytische Aktivität direkt messtechnisch zugänglich sind. Allerdings sind DKR, die das gradientenfreie Wirkprinzip umsetzen, schwierig oder gar nicht zu realisieren, obwohl man sich seit mehr als 50 Jahren intensiv darum bemüht. Die Messdaten sind also durch das Realverhalten mehr oder weniger stark verfälscht. Das ist besonders kritisch, weil diese Verfälschungen im Gegensatz zu Integralreaktoren auf relativ kleine Katalysatormengen bzw. wenige Partikeln einwirken. Die *systematische* Untersuchung solcher Verfälschungen ist deshalb erstmals der zentrale Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Zur Systematisierung ist es erforderlich, die *Theorie des realen Differenzialkreislaufreaktors* gründlich zu analysieren, was in dieser Form ebenfalls bisher noch nicht erfolgte. Dabei ist zwischen *Fluidodynamik* und *stofflicher Umsetzung* zu unterscheiden. Bezüglich der stofflichen Umsetzung erfolgt die Systematisierung hinsichtlich der Katalysatoreigenschaften, der Einwirkung von Zustandsgrößen (Betriebsweise bzw. Gradienten) und der Blindreaktionsproblematik (Leerraum- und wandkatalytische Reaktionen).

Im experimentellen Teil der Arbeit erfolgen anhand von sieben, hinsichtlich Wirkprinzip und Konstruktion unterschiedlich ausgeführten Versuchsreaktorvarianten, Studien zum Realverhalten anhand einer repräsentativen, anspruchsvollen Modellreaktion. Aufgrund ihrer starken Exothermie, der relativ hohen Reaktionstemperaturen, des komplexen Ablaufs und des kritischen Normaldruckbereiches wurde dazu die partielle o-Xylol-Oxidation gewählt, die als Modellreaktion unter verschiedenen Aspekten bereits seit Jahrzehnten beforscht wird. Zum Einsatz kommen Katalysatorpartikeln als Hohlzylinder mit technischen Abmessungen, weil mit diesem „technischen“ Korn die Maßstabsübertragung derzeit noch am besten gelingt.

Im Ergebnis der theoretischen und experimentellen Studien wird auf die Problematik von Korrekturmöglichkeiten eingegangen und der methodische Informationsgewinn zur Reaktorentwicklung bzw. Reaktorauswahl für zukünftige Anwendungen zusammengestellt.

2 Stand des Wissens und Defizite

2.1 Gewinnung reaktionskinetischer Daten

2.1.1 Methodische Grundlagen

Systematisierung von Mikro- und Makrokinetik als Hierarchie zur Abgrenzung des Bearbeitungsgegenstandes dieser Arbeit



Abb. 2.1.1-1: Teilschritte der heterogenen Katalyse (1)

Anhand der Teilschritte der heterogenen Katalyse (s. Abb. 2.1.1-1) erfolgt hier die Abgrenzung zum Gegenstand der vorliegenden Arbeit mit einer Systematisierung von Mikro- und Makrokinetik:

Intrinsische Kinetik

- **Wahre Kinetik**, die aus Beobachtungen der tatsächlich ablaufenden Vorgänge am einzelnen aktiven Zentrum resultiert bzw. durch *quantenchemische* Berechnungen auch für heterogen-gaskatalytische Reaktionen zukünftig zugänglich sein könnte.

Gegenstand der Grundlagenforschung

Mikrokinetik

- Diese erfasst definitionsgemäß *integral* Adsorptions- (3), Oberflächenreaktions- (4) und Desorptionsschritte (5) an den aktiven Zentren (Schritte s. Abb. 2.1.1-1).
- Sie ist durch Untersuchungen im DKR mit verkleinertem Korn unter Beachtung der bekannten Probleme (z. B. repräsentative Zerkleinerung) zugänglich.

- Zur Reaktormodellierung mit quasihomogenen Modellen ist sie nicht geeignet, weil im Modell alle Transportvorgänge in und um die Partikeln sowie im Festbett mit eingerechnet werden müssen und das gegenwärtig wegen unzuverlässiger bzw. unbekannter Modellparameter und numerisch-rechentechischer Probleme noch nicht vollständig möglich ist.

Makrokinetik „Partikel“ (Ingenieurkinetik)

- Diese erfasst integral die Mikrokinetik sowie die intrapartikulären und Interphasentransportvorgänge.
- Durch Untersuchungen im DKR am technischen Korn ist sie zugänglich. Die Einrechnung im Reaktormodell ist möglich, wenn die Zustandsgrößen im Versuchs- und technischen Reaktor ähnlich, und die Katalysatorpartikel identisch sind.

Experimentelle Grundlage dieser Arbeit

Makrokinetik „Partikel und Festbett“

- Sie erfasst integral die Mikrokinetik, die intrapartikulären und Interphasentransportvorgänge der Partikeln sowie die konvektiven und Dispersions- bzw. Leitvorgänge im Festbett.
- Das Kinetikmodell muss entsprechend dem formulierten Reaktormodell vermessen und eingerechnet werden, was bisher noch nicht konsequent erfolgt. So kann beispielsweise eine „isotherm“ im Integralreaktor vermessene Kinetik mit dem bei der Auswertung vorausgesetzten idealen Rohrreaktormodell (Pfropfenströmung), also ohne Einrechnung der Strömungsungleichverteilung (z. B. Randgängigkeit) sowie radialer und axialer Dispersion, auch nur in einem solchen vereinfachten Reaktormodell Verwendung finden. Rechnet man sie in einem komplizierten zweidimensionalen Modell als Teilmodell ein, würden die Nichtidealitäten doppelt berücksichtigt, weil sie integral bereits in der experimentell ermittelten Makrokinetik enthalten sind.

Integral-, Differenzial- und Differenzialkreislaufreaktoren

Reaktionskinetische Daten werden experimentell vorzugsweise in Versuchsreaktoren im Technikums- und Labormaßstab ermittelt. Dabei unterscheidet man gradientenfreie und gradientenbehaftete Reaktoren.

In die Gruppe der gradientenbehafteten Reaktoren ordnet sich der bekannte **Integralreaktor** (oder auch Festbettrohrreaktor), der versuchsmethodisch einfachste Reaktor, ein. Neben den Vorteilen der einfachen Bauweise und der Realisierung industrienaher Reaktionsbedingungen besitzt er den Nachteil, dass Isothermie in der Katalysatorschicht kaum und ortsunabhängige Partialdrücke der reagierenden Komponenten prinzipiell **nicht** einstellbar sind. Deshalb sind die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten bzw. die katalytische Aktivität und Selektivität nicht direkt messbar bzw. können konstanten Zustandsgrößen zugeordnet werden. Wegen

geringer Strömungsgeschwindigkeiten in kurzen Laborreaktoren sind vielfach äußere Transportvorgänge und auch Einflüsse der axialen Rückvermischung zu berücksichtigen. Es treten noch weitere Nichtidealitäten auf, die man hier bei der Auswertung vernachlässigt. Darauf wird an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen. Die Auswertung der Messdaten erfordert die Lösung von gewöhnlichen bzw. partiellen Differenzialgleichungssystemen, was meistens nur auf numerischem Weg möglich ist und zu Schwierigkeiten bei der simultanen Parameterschätzung führt (2, 3).

Das Auftreten von Gradienten wird bei der Verwendung des **Differenzialreaktors** voraussetzungsgemäß nahezu beseitigt, weil sich über einer kleinen Katalysatorschicht nur geringe Temperatur- und Konzentrationsunterschiede ausbilden können. Da zur Ermittlung reaktionskinetischer Daten die Messung gerade dieser geringen Konzentrationsdifferenzen erforderlich ist, werden sehr hohe Anforderungen an die Analysengenauigkeit gestellt. Diese schränken die Anwendbarkeit des Differenzialreaktors bekanntlich trotz seiner einfachen Bauweise beträchtlich ein.

Eine postulierte gradientenfreie Katalysatorschüttung bei insgesamt beliebig großen Umsätzen zwischen Systemein- und -austritt ist im **DKR** (Gegenstand dieser Arbeit, s. Abb. 2.1.1-2) realisierbar. Durch die Rückführung einer im Vergleich zum Eintrittsvolumenstrom großen Kreislaufmenge soll das reaktionstechnische Verhalten des ideal durchmischten Rührreaktors angenähert werden. Wegen der auftretenden hohen Strömungsgeschwindigkeiten lassen sich theoretisch auch äußere Transportvorgänge an der Katalysatoroberfläche beschleunigen, so dass Temperatur- und Konzentrationsgradienten zwischen Gasstrom und Katalysator vernachlässigbar sind. Ist der Katalysatorraum klein, d.h. es werden nur wenige Partikeln eingesetzt, und werden die genannten Voraussetzungen nicht erfüllt, können diese Nichtidealitäten die Messdaten sehr stark verfälschen. Das resultierende Reaktormodell ist dann in vielen Fällen unbrauchbar, was aber bisher wenig diskutiert bzw. berücksichtigt wird.

Ein weiterer Nachteil sind die durch die Einbauten bedingten relativ großen Wandflächen und Leerräume. Dadurch können wandkatalytische und homogene Reaktionen ablaufen, die bei ihrer Nichtquantifizierung verfälschend dem Einwirken des Katalysators zugeordnet werden. Wie in der Arbeit noch gezeigt wird, können solche Blindreaktionen den Einsatz eines Differenzialkreislaufreaktors ausschließen.

Bezüglich der Kreislaufführung des Gases werden DKR mit äußerem und innerem Kreislauf unterschieden. Beim äußeren Kreislauf wird ein Teil des Produktstromes am Austritt abgezweigt und über eine separate Umwälzeinrichtung dem Eintrittsstrom zugeführt. Nachteilig ist der mit dieser Konstruktion verbundene große Totraum in der Rückführung und die meist notwendige wärmetechnische Manipulation des Kreislaufstromes (Aufheizung/Abkühlung). Aus diesem Grund werden Reaktoren mit innerem Kreislauf (s. auch Kap. 2.2 u. Abb. 2.1.1-2) bevorzugt. Der Kreislauf wird dabei durch spezielle Wirkprinzipien (z.B. Realisierung der Umwälzung) und Konstruktionen (z.B. Anordnung des Katalysators) im Reaktor realisiert. Die Vorteile dieser Aus-

führung liegen nicht nur in der Vermeidung der äußeren Rückführung und einer besseren Durchmischung des Reaktorinneren, sondern auch in seiner kompakten Bauweise.

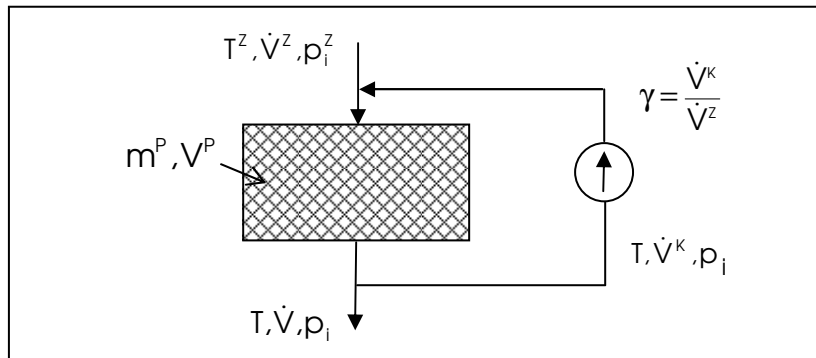


Abb. 2.1.1-2: Schematische Darstellung des DKR

Die Ausführung mit innerem Kreislauf besitzt aber auch Nachteile. So ist die Bestimmung des Kreislaufverhältnisses problematisch. Hinsichtlich des Ablaufes von Blindreaktionen ist es nachteilig, dass die Wandflächen und Leerräume bei *Reaktionstemperatur* verfälschend einwirken können.

Betriebsweisen von DKR

Die Eignung des DKR für kinetische Messungen ergibt sich, rein theoretisch betrachtet daraus, dass er im isothermen, stationären Betrieb mit offenem Kreislauf die Vorteile des Differential- mit denen des Integralreaktors vereint. Anhand der Stoffbilanz für den instationären Rührkessel in seiner allgemeinen Formulierung mit Zu- und Abstrom gemäß Gl. (2.1.1-1) und seiner Spezifizierung gemäß Gl. (2.1.1-5) wird das ersichtlich:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_i^Z - \dot{n}_i + m^P R_i \quad (\dot{n}_i = \dot{n}_i^0 \quad \text{bei} \quad t = 0) \quad (2.1.1-1)$$

Sonderfälle

- DKR mit geschlossenem Kreislauf : $\dot{n}_i^Z = \dot{n}_i = 0$ (2.1.1-2)

- DKR mit halboffenem Kreislauf
 - nur Zustrom: $\dot{n}_i = 0$
 - nur Abstrom: $\dot{n}_i^Z = 0$} (2.1.1-3)

- DKR mit offenem Kreislauf, stationär: $\frac{dn_i}{dt} = 0$ (2.1.1-4)

Aus Gln. (2.1.1-1, 2.1.1-4) folgt:

$$R_i = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_i^Z}{m^P} = \frac{U_i u_i^N}{\tau} \quad (2.1.1-5)$$

mit $\tau = \frac{m^P}{\dot{n}_k^Z}$ als reziproker Katalysatorbelastung (2.1.1-6)

und $U_i = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_i^Z}{\dot{n}_k^Z u_i^N}$ als Stoffmengenänderungsgrad. (2.1.1-7)

Die Größe u_i^N ist ein stöchiometrischer Normierungsfaktor, der reaktions- und komponentenspezifisch so gewählt werden sollte, dass U_i sich zwischen Null und Eins bewegt (z. B. $i = k$ und $u_i^N = -1$ ergibt den Umsatz des Reaktionspartners k).

Mit den Spezialfällen gemäß Gln. (2.1.1-2, 2.1.1-3) wird verständlich, dass die geschlossene und halboffene Kreislaufrichtung wegen der Lösung von Differenzialgleichungen kaum angewendet wird. Die direkte Zugänglichkeit der Katalysatoraktivität über R_i geht verloren.

In Gl. (2.1.1-5) zeigen sich die Vorteile des DKR mit offenem Kreislauf für reaktionskinetische Messungen explizit, weil die Molzahldifferenz $\Delta \dot{n}_i = |\dot{n}_i^Z - \dot{n}_i|$ in Abhängigkeit von τ und der Reaktionstemperatur (Druck), analog zum Integralreaktor, den gesamten Umsatzbereich abdecken kann. Damit entfallen die beim Differenzialreaktor (ohne Kreislauf) auftretenden Analytikprobleme, und die die katalytische Aktivität charakterisierenden Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten können aus den Messdaten direkt ausgerechnet werden. Diesen R_i -Werten sind die im Versuchsreaktor wegen der idealen Durchmischung konstanten Zustandsgrößen (Partialdrücke als Maß für die Konzentration, Reaktionstemperatur) eindeutig zugeordnet. Das ist für die Modellierung der Reaktionskinetik ein entscheidender Vorteil. Im Falle einfacher Reaktionen ist aufgrund der Proportionalität $R_i = u_i r$ die Reaktionsgeschwindigkeit direkt über Konzentrationsmessungen zugänglich, was für komplexe Reaktionen nicht zutrifft. Hier sind diese vom postulierten Reaktionsnetzwerk abhängige, fiktive Rechengrößen, die nicht gemessen werden können. Zusammenfassend sind für den DKR folgende Vor- und Nachteile charakteristisch:

Vorteile:

- Die Vorteile des Differenzialreaktors bleiben erhalten, weil im DKR die Gradienten für den Stoff- und Wärmetransport pro Durchlauf durch die Katalysatorpartikeln, theoretisch betrachtet, vernachlässigbar klein sind.
- Der DKR hat auch für die Katalysatorforschung Vorteile, weil nur die unter solchen idealen Bedingungen erreichbare Aktivität *gradientenfrei* gemessen werden kann und sie dann gegebenenfalls als Zielgröße für die Auslegung technischer Reaktoren bekannt ist.

- ➔ Die Auswertungsgleichungen sind bei Vernachlässigung des Katalysatordeaktivierung nicht zeitabhängig und die Moleküle verweilen im statistischen Mittel definiert im Reaktor.

Nachteil: Geringe Informationsdichte besonders bei offenem Kreislauf, da pro Zulaufstrom nur ein kinetischer Messpunkt erhalten wird und das Abwarten der Stationarität erforderlich ist. Deshalb ist eine Vielzahl einzelner Messungen notwendig.

Bekannt ist außerdem die *kontinuierliche, konzentrationsgeregelte, instationäre* Betriebsweise, die große Vorteile für die mathematische Modellierung der Desaktivierungskinetik von Katalysatoren aufweist. Methodik und Anwendungsbeispiele sind in (4 bis 14) beschrieben. Bleibt die Aktivität bei dem Kinetikversuch konstant (bzw. auch bei einer Messreihe) wird diese sehr aufwändige Methode, die außerdem mit erheblichen Auswertungsproblemen behaftet ist (z.B. Voraussetzung der Separabilität von chemischer und Desaktivierungskinetik), nicht verwendet. In dieser Arbeit wird auf diese spezielle Betriebsweise nicht weiter eingegangen.

Fazit:

Da sowohl stationäre als auch instationäre Betriebsweisen Vorteile haben, gibt es Ansatzpunkte, beide Methoden zu kombinieren, beispielsweise durch Anwendung langsam instationärer Betriebsweisen. Solche Techniken verfügen über ein großes Entwicklungspotential, weil sie Vorteile der stationären Betriebsweise mit dem großen Informationsgehalt instationärer (nicht dynamischer) Betriebsweisen kombinieren. Bei Integralreaktoren nutzt man diese Technik bereits (15, 16) Durch das zeitgleiche Verändern aller oder ausgewählter Reaktionsparameter erhält man zu jedem diskreten Zeitpunkt einen anderen Kinetikmesswert. Die Auswertung mit dem einfachen Rührkesselmodell, unter Vernachlässigung der Akkumulationsglieder, ist ohne großen Fehler zulässig, wenn die zeitliche Veränderung der Reaktionsparameter so langsam erfolgt, dass sich in den diskreten Zeitschritten jeweils ein quasistationärer Zustand einstellen kann (17).

2.1.2 Abschätzungskriterien zur Beurteilung von Gradienten im Katalysatorraum

In DKR können stoffliche und Temperaturgradienten an verschiedenen Orten auftreten. Betrachtet man nur den Katalysatorraum sind das:

- ➔ Gradienten zwischen Ein- und Austritt der Katalysatorschüttung in Strömungsrichtung,
- ➔ Interphasengradienten – zwischen Gasraum und äußerer Oberfläche der Katalysatorpartikeln,
- ➔ Intrapartikuläre Gradienten – zwischen Katalysatorzentrum und –oberfläche, wenn der Katalysator ein Porengefüge aufweist.

Gradienten über der Katalysatorschüttung

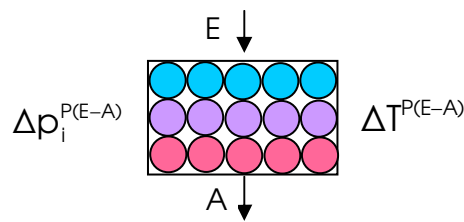


Abb. 2.1.2-1: Charakterisierung der Gradienten über der Katalysatorschüttung

Die Gradienten über der Katalysatorschüttung (s. Abb. 2.1.2-1) werden in der Literatur zur Beurteilung der „gradientenfreien“ Arbeitsweise des Versuchsreaktors herangezogen. Dabei werden häufig sog. Abschätzungskriterien angewandt. Beschränkt man sich auf fluiddynamische Aspekte, werden das *Verweilzeitverhalten* und der *Vermischungsgrad* verwendet. RIPPIN (18) definiert die *Verweilzeitsummenkurve* zur Beurteilung des Verweilzeitverhaltens für einen DKR mit dem Kreislaufverhältnis γ und der Umlaufzahl UL wie folgt:

$$F(t) = \frac{1}{1+\gamma} \left(\frac{\gamma}{1+\gamma} \right)^{UL-1} \quad (2.1.2-1)$$

Dabei gilt: Umlaufzahl: $UL = (1+\gamma) \frac{\bar{t}}{\bar{t}}$ (2.1.2-2)

Kreislaufverhältnis: $\gamma = \frac{\dot{V}^K}{\dot{V}^Z}$ (2.1.2-3)

mittlere Verweilzeit: $\bar{t} = \frac{V^P}{\dot{V}^Z}$ (2.1.2-4)

In Gleichung (2.1.2-1) lässt sich für den Grenzfall $\gamma \Rightarrow \infty$ zeigen, dass das Verweilzeitverhalten des idealen Rührkessels beschrieben wird und für den zweiten Grenzfall $\gamma = 0$ ergibt sich das des idealen Rohrreaktors (19). Zur Charakterisierung des *Vermischungsgrades* verwendet RIPPIN den von DANCKWERTS (20) eingeführten Segregationsgrad, der sich für den diskontinuierlichen Rührkessel wie folgt berechnet:

$$SG = \frac{1}{12(1+\gamma)\gamma + 1} \quad (2.1.2-5)$$

Für $\gamma = 0$ erhält man nach Gleichung (2.1.2-5) eine 100%ige Segregation, was der Pfropfenströmung im Rohrreaktor entspricht. Aber bereits für $\gamma = 1$ beträgt die Segregation nur noch 4%. Da die KLV beim DKR größer sein sollten, kann man davon ausgehen, dass der Vermischungsgrad stets nahezu 100 % beträgt. Es wird danach zur Charakterisierung des Vermischungsverhaltens nur das KLV als einziger Parameter benötigt.

Diese Betrachtungsweise reicht allerdings zur Beurteilung des fluiddynamischen Verhaltens nicht aus. Bei der theoretischen Ableitung wurden Annahmen getroffen, die der Realität nicht entsprechen. Die in (18) postulierte Ersatzschaltung als katalysatorgefüllter, idealer Rohrreaktor

mit Rückführung (s. Abb. 2.1.1.-2) vernachlässigt, dass ein realer Reaktor nicht ohne Leerraumanteil auskommt und dieser das real gemessene Verweilzeitenspektrum erheblich beeinflussen wird. Darauf wird im Kap. 3.1 noch näher eingegangen.

In einer grundlegenden Arbeit behandeln LUFT und HERBERTZ (21) Probleme, die bei der Dimensionierung und dem Betrieb von DKR zu beachten sind. Außerdem finden sich in dieser Arbeit Abschätzungskriterien für das Mindestkreislaufverhältnis bezüglich Temperatur- und Konzentrationsgradienten, wobei folgende Voraussetzungen getroffen wurden:

- Bilanzierung als idealer, stationärer Rührkessel,
- einfache, volumenbeständige Reaktion,
- Vernachlässigung der Wärmeleitung durch die Anbindung der Katalysatorpartikeln an die Reaktorwand bzw. durch Wärmebrücken des Katalysatorraumes,
- Vernachlässigung des konvektiven Wärmetransports durch das Kreislaufgas an die Wände.

Gradientenabschätzung ohne Kenntnis der Kinetik

Nachfolgend werden die Gradienten anwendungsfreundlich aufbereitet.

Temperaturgradient nach LUFT und HERBERTZ:

Die Abschätzung erfolgt auf der Grundlage der oben getroffenen Voraussetzungen für den ungünstigsten Fall der adiabatischen Betriebsweise der Katalysatorschüttung aus den Bilanzen des KRK:

Energiebilanz:
$$\dot{Q}_R \approx \dot{Q}_K \quad (2.1.2-6)$$

$$V^P (-\Delta H_{Br}) r^* = \dot{m} \cdot \bar{c}_p^* \cdot \Delta T^{P(E-A)} \quad (2.1.2-7)$$

Stoffbilanz:
$$\dot{n}_i^A - \dot{n}_i^E = V^P u_i r^* \quad (2.1.2-8)$$

Spezifizierung für Umsatz der Bezugskomponente als Edukt (i=k):

$$\begin{aligned} u_k &= \frac{\dot{n}_k^E - \dot{n}_k^A}{\dot{n}_k^E} & \longrightarrow & \dot{n}_k^E - \dot{n}_k^A = \dot{n}_k^E \cdot u_k \\ u_i = u_k &= -1 & \longrightarrow & \dot{n}_k^A - \dot{n}_k^E = -\dot{n}_k^E \cdot u_k \\ \dot{n}_k^E \cdot u_k &= V^P \cdot r^* & & (2.1.2-9) \end{aligned}$$

Gl. (2.1.2-9) in (2.1.2-7) eingesetzt ergibt:

$$(-\Delta H_{Br}) \cdot \dot{n}_k^E \cdot u_k = \dot{m} \bar{c}_p^* \cdot \Delta T^{P(E-A)} \quad (2.1.2-10)$$

$$\Delta T^{P(E-A)} = \frac{(-\Delta H_{Br}) \dot{n}_k^E u_k}{\bar{c}_p^* \cdot \dot{m}}$$

mit $\dot{m} = \dot{n}^E \cdot \bar{M}$, $x_k^E = \frac{\dot{n}_k^E}{\dot{n}^E}$ und $\bar{c}_p^* = \frac{\bar{c}_p}{\bar{M}}$, $\bar{c}_p^* \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right)$, $\bar{M} \left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)$ folgt:

$$\Delta T^{P(E-A)} = \frac{(-\Delta H_{Br}) x_k^E}{\bar{C}_p} U_k \quad (2.1.2-11)$$

Die Gl. 2.1.2-11 beschreibt die Temperaturerhöhung für einen Durchlauf der Katalysatorschicht (analog dem Differenzialreaktor), also bei $\gamma = 0$. Um eine Abhängigkeit der $\Delta T^{P(E-A)}$ vom KLV zu erhalten, wird zunächst für $\gamma = 0$ umgeformt:

$$\frac{\dot{V}^Z}{\dot{V}^Z} = \frac{(-\Delta H_{Br}) x_k^Z}{\bar{C}_p \cdot \Delta T^{P(E-A)}} U_k$$

und für Kreislauf mit $\gamma > 0$ wird der Ansatz um \dot{V}^K erweitert zu:

$$\frac{\dot{V}^Z + \dot{V}^K}{\dot{V}^Z} = 1 + \gamma \quad \text{bzw.}$$

$$\gamma \geq \frac{(-\Delta H_{Br}) x_k^Z}{\bar{C}_p \Delta T^{P(E-A)}} U_k - 1 \quad (2.1.2-12)$$

Das hier abgeleitete Abschätzkriterium für den zulässigen Temperaturgradienten von LUFT und HERBERTZ bildet die Grundlage der meisten in der Literatur vorgeschlagenen Beziehungen (z. B. 19, 22, 139), die aber wenig anwenderfreundlich sind.

Konzentrationsgradient nach LUFT und HERBERTZ:

Für den zulässigen Konzentrationsgradienten wurden von LUFT und HERBERTZ aus der Stoffbilanz des KRK analog zum Temperaturgradient folgende Kriterien formuliert:

$$\gamma \geq K U_k - 1 \quad (2.1.2-13)$$

Die Größe K in Gl. (2.1.2-13) ist von der Messgenauigkeit des Analysengerätes abhängig. Die Autoren empfehlen, zur Auslegung beide Kriterien aus der Stoff- und Energiebilanz zu berechnen und das kleinere KLV zugrunde zu legen. Das Kriterium ist allerdings wenig praktikabel, so dass das KLV nach Gl. (2.1.2-12) abgeschätzt werden sollte.

Gradientenabschätzung bei Kenntnis der Kinetik

Temperatur- und Konzentrationsgradient nach HERTWIG

Die Kriterien nach den Formeln (2.1.2-12, 13) haben den Vorteil, dass keine Kinetik zur Abschätzung bekannt sein muss. Ihr Nachteil ist die fehlende Abschätzungsmöglichkeit der auftretenden Gradienten in Abhängigkeit von der eingesetzten Katalysatormasse und dem Zulaufstrom. Solche Ergebnisse erhält man nur, wenn eine Kinetik postuliert wird, die eigentlich erst bestimmt werden soll.

Unter den gleichen Annahmen wie von LUFT und HERBERTZ lassen sich in Anlehnung an HERTWIG (22) für eine Reaktion 1. Ordnung Kriterien wie folgt ableiten:

Temperaturgradient über der Katalysatorschüttung:

$$\Delta T^{P(E-A)} = \frac{(-\Delta H_{Br}) \rho_k^Z}{\bar{c}_p \cdot P} \frac{1}{1 + \gamma} \left(1 - \frac{1}{1 + k \tau^*} \right) \quad (2.1.2-14)$$

Konzentrationsgradient über der Katalysatorschüttung:

$$\Delta U_k^{P(E-A)} = 1 - \left(\frac{1}{1 + \gamma} \left(1 - \frac{1}{1 + k \tau^*} \right) \right) \quad \text{mit} \quad (2.1.2-15)$$

$\tau^* = \frac{m^P}{\dot{V}^Z}$ als modifizierter reziproker Katalysatorbelastung und k als kinetischer Konstante in ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Interphasengradienten

Da die Gradienten im Katalysatorraum voraussetzungsgemäß relativ klein sind, ist es ausreichend, ein Partikel als repräsentativ zu betrachten und die Zustandsgrößen um das Partikel als konstant anzusehen (vgl. Abb. 2.1.2-2).

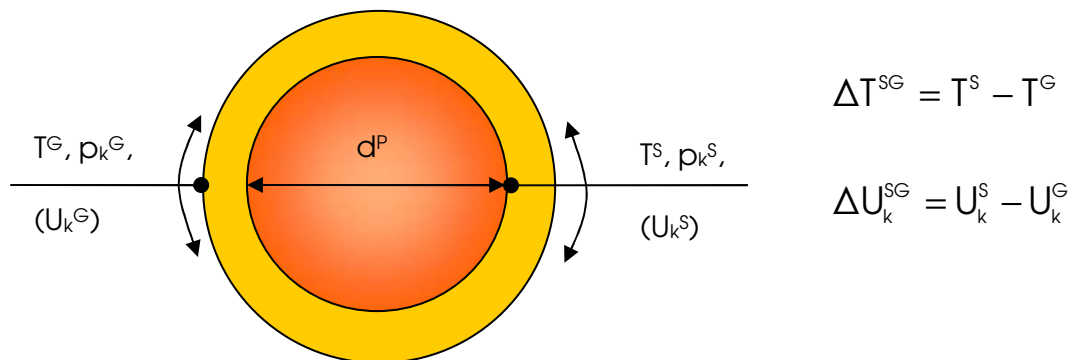


Abb. 2.1.2-2: Charakterisierung der Interphasengradienten

Eine Abschätzung der Interphasengradienten kann nach (23, S.198) vorgenommen werden (Voraussetzung: Partikelform als äquivalente Kugel beschreibbar), wenn man die dort für einen technischen Reaktor formulierten Beziehungen auf den DKR anwendet. Demnach ergibt sich der Interphasengradient wie folgt:

Temperaturgradient:

$$\Delta T^{SG} \approx \frac{d^P}{6} \cdot \frac{\rho_s^P}{(1 - \varepsilon)} \cdot \frac{1}{\alpha(\gamma)} \cdot \dot{Q}^P(y_1) \quad (2.1.2-16)$$

mit : $\dot{Q}^P(y_1) = \Delta H_{Br} \cdot R_k^P(y_1) \quad (2.1.2-17)$

und $y_1=0,794$, als normierter radialer Position des Kugelmittels.

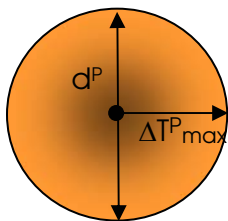
Ist der Katalysator unporös (z.B. Film-auf-Träger-Katalysator), ist für $R_k^P = R_k^S$ die Stoffänderungsgeschwindigkeit der äußeren Katalysatoroberfläche einzusetzen. Die entsprechenden R_k^P -Größen erhält man iterativ, indem zunächst mit den Zustandsgrößen des Gasraumes gestartet wird (vgl. Beispielrechnungen im Kap. 4.2). Die Abhängigkeit vom KLV ist im Wärmeübergangskoeffizienten α „Korn-Gas“ bei der Berechnung der *Partikel*-Reynoldszahl (s. (23, S. 199)) zu berücksichtigen. Für den Konzentrationsgradienten, hier als Umsatzgradient formuliert, erhält man bei entsprechender Berücksichtigung des KL im Stoffübergangskoeffizienten β_k :

$$\Delta U_1^{SG} \approx \frac{d}{6} \cdot \frac{\rho_s^P}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{\bar{M}}{x_1^Z \cdot \bar{p}} \cdot \frac{1}{\beta_1(\gamma)} \cdot R_1^P(y_1) \quad (2.1.2-18)$$

Intrapartikuläre Gradienten

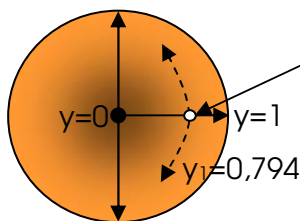
Zur Abschätzung der Gradienten im Partikel werden ebenfalls die in (23) vorgeschlagenen Beziehungen für den DKR spezifiziert. In Abb. 2.1.2-3 erfolgt ihre Charakterisierung.

Maximaler Temperaturgradient:



$$\Delta T_{max}^P = T^P(0) - T^P(1) = T^P(0) - T^S \quad (2.1.2-19)$$

$$\text{mit } T^P(1) = T^S$$



$$\Delta \bar{U}_k^P(y_1)$$

$$(\Delta U_k^P)_{max} = U_k^P(0) - U_k^P(1)$$

$$= U_k^P(0) - U_k^P(S)$$

$$\text{mit: } U_k^P(1) = U_k^P(S)$$

Abb. 2.1.2-3: Charakterisierung der intrapartikulären Gradienten im Korn

Für die normierte Stützstelle des Volumenmittels $y_1=0,794$ kann man auch eine repräsentative Umsatzdifferenz abschätzen, die die integrale Umsatzleistung im Mittel charakterisiert. Die resultierenden Beziehungen erhält man mit:

$$\Delta T_{max}^P \approx \frac{(d^P)^2}{24} \cdot \frac{\rho_s^P}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{1}{\lambda^P} \cdot \dot{Q}^P(y_1) = \Delta T^{SG}(\gamma) \frac{d^P}{4} \cdot \frac{\alpha(\gamma)}{\lambda^P} \quad (2.1.2-20)$$

$$(\Delta U_1^P)_{max} \approx \frac{(d^P)^2}{24} \cdot \frac{\rho_s^P}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{\bar{M}}{x_1^Z \cdot \bar{p}} \cdot \frac{1}{D_1^P} \cdot R_1^P(y_1) \approx \Delta U_1^{SG} \cdot \frac{d^P}{4} \cdot \frac{\beta_1(\gamma)}{D_1^P} \quad (2.1.2-21)$$

Praktisch sind die intrapartikulären Gradienten weitgehend unabhängig vom KLV, weil die Zähler über die Transportkoeffizienten $\alpha(\gamma)$, $\beta_k(\gamma)$ mit dem KLV zunehmen, während sich die Interphasengradienten verkleinern. Eine Beeinflussung resultiert lediglich aus den Randbedin-

gungen an der äußeren Katalysatoroberfläche, die von den Grenzschichtbedingungen und damit vom KLV abhängen.

Eigene Parameterstudien zur Veranschaulichung repräsentativer Ergebnisse bei der Anwendung der Abschätzkriterien aus der Literatur werden im Kap. 4.2.1 vorgestellt.

2.2 Ausführungen und Einsatz von Differenzialkreislaufreaktoren

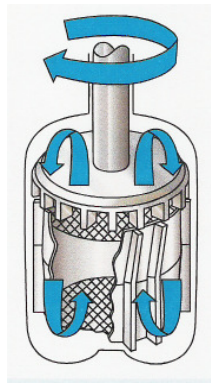
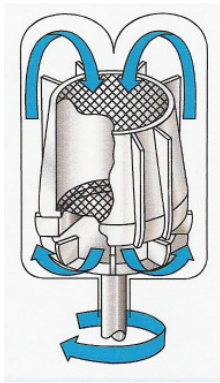
Über unikate Eigenentwicklungen von DKR wird in der Literatur umfangreich berichtet (z.B. (24-28)). Zusammenfassende Übersichtsartikel zur Anwendung von DKR für reaktionskinetische Messungen sind beispielhaft in (29-33) zusammengestellt. Kommerziell werden dagegen nur wenige DKR angeboten und kaum bezüglich ihrer Vor- und Nachteile diskutiert, so dass der Anwender äußerst unzureichende Beratung erhält.

DKR mit äußerem Kreislauf sind, wie bereits in Kap. 2.1.1 erwähnt, durch ein außerhalb des Reaktors befindliches Förderaggregat für den Kreislaufstrom gekennzeichnet. Dieses wird u. a. durch Axial- oder Radialgebläse bzw. mit Pumpen realisiert. Der wesentliche Nachteil dieser Bauart besteht neben dem großen Leerraum darin, dass der Kreisgasstrom im Vergleich zur Reaktionstemperatur meist bei erheblich niedrigeren Temperaturen gefördert werden muss, weil das Förderaggregat für hohe Reaktionstemperaturen nicht ausgelegt ist. Dem steht der Vorteil gegenüber, dass der Kreisgasstrom messbar ist.

Differenzialkreislaufreaktoren mit innerer Durchmischung haben sich zur Gewinnung reaktionskinetischer Daten für heterogen-katalytische Reaktionen durchgesetzt. Tab. 2.2-1 weist eine Systematisierung mit Angaben zu Anwendungsfällen auf der Grundlage eines umfassenden Literaturstudiums aus. Von der Art der Kreislaufführung ausgehend wird nachfolgend nach dem Vermischungsprinzip und der Katalysatoranordnung unterschieden. In Tabelle 2.2-2 sind die zugehörigen Vor- und Nachteile der Reaktorvarianten zusammengestellt. In früheren Arbeiten wurden DKR hauptsächlich mit äußerem Kreislauf realisiert. Als Förderaggregat kamen meist Membranpumpen zum Einsatz. Bei der Entwicklung von Reaktoren mit innerem Kreislauf waren BERTY (34), LIVBERG (35) und CARBERRY (36) wegweisend.

Hauptsächlich der BERTY-Reaktor (Abb. 2.2.-1) fand und findet breite Anwendung, wurde nachgebaut und verbessert. Typisch für diesen Reaktor ist der zentral angeordnete Katalysatorraum, der axial über Leiteinrichtungen durchströmt wird. Als Förderaggregat dient ein Radialgebläse, welches sich mit im Reaktionsraum befindet. Eine Sonderbauform dieses Reaktors ist der Mikro-BERTY-Reaktor (Abb. 2.2.-2). Sein Leerraumvolumen beträgt nur 5,5 % und das Katalysatorraumvolumen nur 3,6 % des Originalreaktors und ist damit zur Anwendung in der Mikroreaktionstechnik bzw. für zerkleinerten Katalysator geeignet.

Der Reaktor von CARBERRY (Bild 2.2-3) wird ebenfalls vielfach eingesetzt. Im Unterschied zum BERTY-Reaktor befindet sich der Katalysator hier im Mischorgan, welches kreuzartig ausgeführt wurde.



Abbn. aus (37)

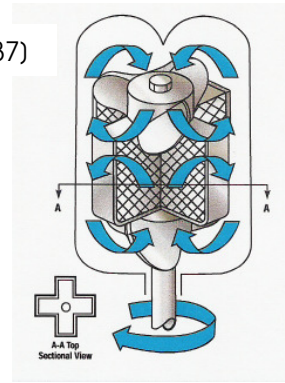


Abb. 2.2-1: BERTY-Reaktor Abb. 2.2-2: Mikro-BERTY-Reaktor Abb. 2.2-3: CARBERRY-Reaktor

Nachteilig sind bei dieser Ausführung die fehlende Möglichkeit der Temperaturmessung im Katalysatorraum sowie unzureichende Betriebseigenschaften. Diesbezüglich wird auf die fehlende Zwangsdurchströmung des Katalysatorkorbes verwiesen. Im Extremfall setzt der Reaktor das Gas nur in Umlauf (insbesondere bei feinkörnigem Katalysator) und die Partikel werden gar nicht durchströmt. Außerdem ist es schwierig, die Partikel gleichmäßig in den vier Sektoren einzulagern. Die Folge sind Unwuchten, hohe Lagerbeanspruchungen und unzureichende Dauerlaufeigenschaften. So wie am Beispiel des CARBERRY-Reaktors gezeigt, kann man für die einzelnen Reaktorvarianten die Vor- und Nachteile (bei genügend Erfahrungen mit DKR) analysieren (s. (17, 38)) und daraus verallgemeinerungsfähige Schlussfolgerungen ziehen (s. Kap. 7). Wegen des begrenzten Umfangs dieser Arbeit kann dieser Reaktorvergleich hier nicht in aller Breite erfolgen. Wesentliche Gesichtspunkte sind in Tab. 2.2-2 zusammengefasst. Außerdem wird auf die Ausführungen zu den hier eingesetzten Reaktorvarianten im Kap. 5.2 verwiesen. Damit aber die bei den nachfolgenden theoretischen Studien verwendeten konstruktiven Parameter (z. B. V^R , V^P , V^L) repräsentativ untersetzt sind, erfolgt in Tab. 2.2-3 im Vorgriff auf die ausführliche Behandlung eine Zusammenstellung.

Bei der Auswertung der Fachliteratur fällt auf, dass die Güte der kinetischen Messdaten nur selten kritisch hinterfragt wird, obwohl diese für das zu formulierende Kinetikmodell doch von entscheidender Bedeutung ist. Man begründet dies meistens mit dem Hinweis auf ein „genügend“ großes KLV, das mit dem eingesetzten Versuchsreaktor erreicht wird. Dabei werden im Extremfall bereits KLV von fünf bis 10 (z.B. (39)), in der Regel aber Werte größer 15 bis 20 (21, 40-43) als ausreichend bezeichnet. Nachfolgend wird gezeigt, dass solche Werte vielfach zu klein sind. In der Fachliteratur finden sich auch keine Hinweise auf die Tatsache, dass es mit Rotationsmischern nur sehr schwierig möglich ist, bei hohem Zulaufstrom auch große KLV zu erreichen. Entsprechende experimentelle Untersuchungen sind deshalb ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

Wendet man Abschätzungskriterien an, erfolgt dies in der Regel nur für einen Betriebszustand. Die resultierenden Aussagen werden dann auf alle weiteren Zustände extrapoliert. In der Arbeit wird gezeigt, dass solche stichprobenartigen Abschätzungen Vorversuche nicht ersetzen können.

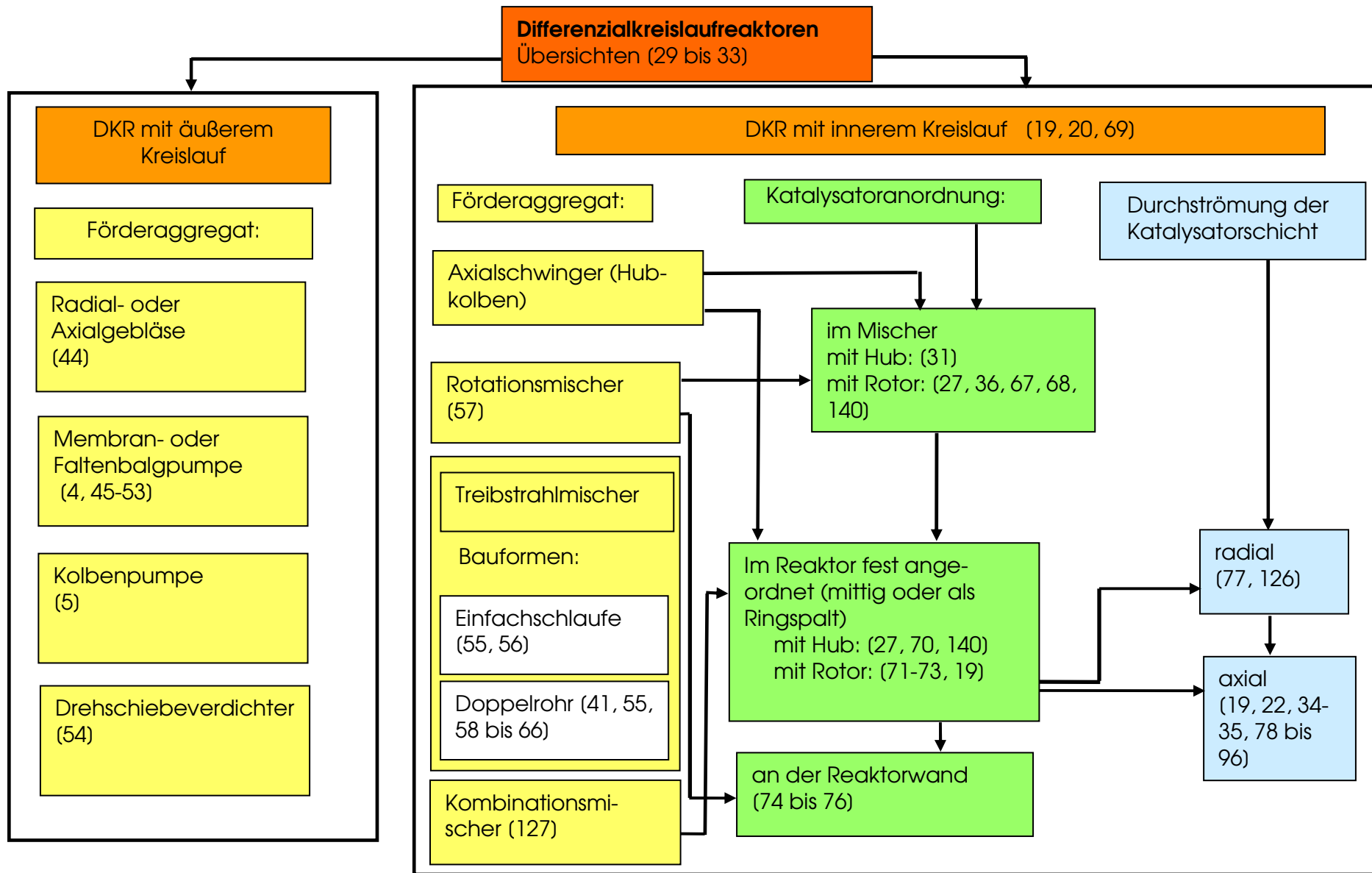


Tabelle 2.2-1 Zusammenstellung von Wirkprinzipien und Ausführungsvarianten

DKR mit äußerem Kreislauf	DKR mit innerem Kreislauf		
<p>VT: messbares KLV; einfache Realisierung durch einfache Bauweise</p> <p>NT: großer Leerraum; meist Anordnung des Umwälzaggregates im kälteren Bereich des Kreislaufes erforderlich</p>	<p>VT: kompakte Bauweise, damit geringeres Leerraumvolumen, schnellere Einstellung des stationären Zustandes und weniger Nebenreaktionen; Reaktionsgas bleibt analog zum technischen Prozess immer gleich temperiert</p> <p>NT: Kreislaufverhältnis schwer oder nicht messbar; komplizierte Arbeitsmaschine, dadurch hoher Entwicklungsaufwand; Abdichtprobleme bei bewegten Teilen, hohen Temperaturen und Drücken</p>		
<p>Axialschwinger (Hubkolben)</p> <p>VT: Bewegungsgeschwindigkeiten in den Lagern klein, deshalb auch ungeschmiert im heißen Bereich anzuordnen, dadurch geringe Lagerbeanspruchung, trotzdem effektive Zwangsdurchströmung und – vermischung; stagnierende Grenzschicht um die Partikeln wird zerstört, was sich günstig auf den Abbau von Interphasengradienten auswirkt; gutes Rührkesselverhalten</p> <p>NT: flatternde Partikeln; Ablagerung von Abrieb im Kolben; hoher Integralreaktoranteil der Katalysatorpatrone, dadurch große Temperaturgradienten möglich; nicht für Langzeitversuche geeignet</p>	<p>Rotationsmischer</p> <p>VT: effektive Vermischung der Reaktanden durch Gewährleistung hoher Drehzahlen möglich.</p> <p>NT: hohe Lagerbeanspruchung bei hohen Drehzahlen; große Abhängigkeit der Kreislaufmenge vom Strömungswiderstand der Katalysator-schüttung.</p>	<p>Treibstrahlmischer</p> <p>VT: einfacher Aufbau ohne bewegte Teile</p> <p>NT: großes Totvolumen; keine großen KLV erreichbar</p>	<p>Kombinationsmischer</p> <p>VT: Verbesserung der Vermischung durch Kombination von Treibstrahlmischung und Rotationsmischung</p> <p>NT: Treibstrahlprinzip nicht optimal nutzbar</p>
<p>Katalysator im Mischer angeordnet</p> <p>VT: gute Durchmischung bei genügend großen Katalysatorpartikeln</p> <p>NT: Temperaturmessung im Kat.-Raum nicht möglich; schlechte Katalysatoranordnung führt zu Unwuchten; Katalysatorabrieb möglich; keine Zwangsdurchströmung des Katalysators; Katalysatorwechsel aufwändig</p>	<p>Katalysator fest angeordnet</p> <p>VT: Temperaturmessung im Katalysatorraum an einer oder mehreren Positionen möglich; variabler Einsatz von Partikeln; bei Anbindung des Katalysatorraumes an die Reaktorwand guter Wärmeaustausch möglich</p>	<p>Katalysator an der Reaktorwand angeordnet:</p> <p>VT: geringer Druckverlust; direkter Kontakt zwischen Wand und Katalysatorraum verbessert Wärmeaustausch</p> <p>NT: Zwangsdurchströmung der Katalysator-schicht nicht gewährleistet</p>	

Tabelle 2.2.-2 Ausgewählte Vor- und Nachteile der verschiedenen DKR bezüglich KL, Antrieb und Katalysatoranordnung

	MSR (Mehrschicht- reaktor)	MRR (Minimalraum- reaktor)	HKR (Hubkolben- reaktor)	TBR (Turboreaktor)	MTR1 (Modularreak- tor einstufig)	MTR3 (Modularreak- tor dreistufig)	TSR (Treibstrahlre- aktor)
Katalysatorvolu- men (cm ³)	100	22	43	53	bis 80	bis 80	25
Katalysatormasse (g Kat.)	114	19	32	49	77	77	26
Leerraumvolumen (cm ³)	300	30	790	547	850	1350	1820
Wandfläche (cm ²)	850	290	680	380	1494	3231	3122
Drehzahl (min ⁻¹) bzw. Hub (s ⁻¹) bis:	6500	6500	6	6000	6000	6000	entfällt
max. Temperatur (°C)	550	550	550	400	500	500	500
max. Druck (MPa)	7	7	7	0,5	0,5	0,5	0,3
Wirkprinzip	Rotationsmi- schung, gegenläu- fig profiliert, Axialflügelrad, vier Katalysatorräume	Rotationsmischung mit Axialschwin- gung, Katalysator im Mischer (be- wegt)	Axialschwingung um Katalysator- patrone, wechselnde Strömungsrichtung	Rotationsmi- schung, zwei Radialflügel- räder, Katalysator- ringraum, Schlauf- fenströmung	Rotationsmi- schung, Treib- strahlmischung, 1 Axialflügelrad, 1 Leiteinrichtung, variabler Katalysa- torraum	Rotationsmi- schung, Treib- strahlmischung, 3 Flügelräder, 3 Leiteinrichtun- gen, variabler Katalysatorraum	Treibstrahlmi- schung, Katalysatorraum wahlweise im Zent- ralrohr oder Au- ßenraum
Vorteile	Unterbringung großer Katalysa- tormengen, Gradientenver- kleinerung durch Raumaufteilung	günstiges Verhält- nis von Katalysa- torraum zu Leer- raum, wenig anfäl- lig für Blindreaktio- nen	Zwangsdurchströ- mung des Kataly- satorraumes	geringer Druckver- lust des Katalysa- torraumes	gute Durchmi- schung, variabler und großer Kataly- satorraum, thermisch ange- koppelt	zusätzlich Anpas- sung von Druck- verlust und Durchmischung durch modulare Bauweise möglich	keine bewegten Mischer, günstig für extreme Reak- tionsbedingungen
Nachteile	großer Druckver- lust, keine Zwangs- durchströmung große Wandfläche	kleiner und be- wegter Katalysa- torraum, undefi- nierte Strömungs- verteilung ohne Zwangsdurchströ- mung	Katalysatorabrieb mit Anreicherung im Kolben, integra- les Verhalten der Katalysatorpatrone	vagabundierende und undefinierte Strömung	große Wandflä- chen	großer Leerraum und große Wand- flächen, stark blindreaktions- gefährdet	für Normal- druckreaktionen nur bedingt ge- eignet, stark blind- reaktionsgefährdet

Tabelle 2.2-3: Zusammenstellung charakteristischer Daten der eingesetzten DKR (s. Kap. 5.2)

2.3 Modellreaktion

Zur Herausfindung und Charakterisierung von Messwertverfälschungen in Abhängigkeit vom Versuchsreaktor (s. Tab. 2.2-3) ist es erforderlich, eine repräsentative Modellreaktion und verschärfte Versuchsbedingungen auszuwählen, damit überhaupt deutlich quantifizierbare Verfälschungen auftreten. Hier wird auf die Modellreaktion und im folgenden Kap. 2.4 auf den eingesetzten Katalysator eingegangen.

Bei der Auswahl waren folgende Gesichtspunkte wesentlich:

- Komplexer Reaktionsablauf, damit neben dem Umsetzungsverhalten auch Fragen des Ausbeute- und Selektivitätsverhaltens untersucht werden können.
- Starke Exothermie, damit die verschärfte Bedingungen für das Auftreten von Temperaturgradienten vorliegen.
- Relativ hohe Reaktionstemperaturen, damit verschärfte Bedingungen für das Auftreten von Blindreaktionen vorhanden sind.
- Normaldruckbereich, damit bei den höheren Reaktionstemperaturen geringe Gasdichten herrschen, die der Realisierung hoher KLV entgegenstehen.
- Gute analytische Zugänglichkeit des komplex zusammengesetzten Stoffgemisches.

Eine Reaktion, die diesen Anforderungen genügt, ist die partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (PSA) an Vanadiumpentoxidkatalysatoren. Diese Reaktion als Modellreaktion auszuwählen hatte außerdem den Vorteil, dass sie bereits seit Jahrzehnten untersucht wird. Demzufolge ist ein umfangreiches Wissen diesbezüglich nutzbar (z. B. zur Kinetik) und durch die Überschussfahrweise mit Luft (ca. 100-fach) ist die Stoffwertberechnung einfach.

Für die Beschreibung der Kinetik der o-Xylol-Oxidation werden in der Literatur hauptsächlich Modelle von CALDERBANK, CHANDRASEKHARAN & FUMAGALLI (1977) (97), PAPAGEORGIOU, ABELO & FROMENT (1994) (98), SKRZYPEK, GRZESIK, GALANTOWICZ & SOLINSKI (1985) (99) verwendet. Dabei gehen in der Literatur Ansichten über mögliche Reaktionswege, die kinetischen Ansätze und die darin enthaltenen Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren weit auseinander. Die voneinander abweichenden Ergebnisse werden damit erklärt, dass die Betriebsbedingungen für die Reaktion stark unterschiedlich waren und verschiedene Katalysatoren (Trägerbasis Al_2O_3 , SiO_2 oder TiO_2) eingesetzt wurden. Zur Untersuchung kamen dabei sowohl Integralreaktoren ((28, 97, 100-103, 142)) als auch rückvermischte Systeme, also Kreislaufreaktoren ((28, 103, 105, 141)) zum Einsatz. Abb. 2.3-1 und Tabelle 2.3-1 fassen Reaktionswege zusammen, die hauptsächlich in der Literatur gefunden wurden. Während einige Autoren davon ausgehen, dass die Reaktion zwischen adsorbiertem Kohlenwasserstoff und adsorbiertem, dissoziiertem Sauerstoff (107, 108) stattfindet, legen andere eine Reaktion zwischen gasförmigem Kohlenwasserstoff und adsorbiertem Sauerstoff (97, 109, 110) zu Grunde. Das am häufigsten verwendete Kinetikmodell wurde von CALDERBANK et al. (97) vorgeschlagen.

Literatur	Reaktionspfad											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LI (101)	X		X			X	X	X		X		
HERTEN, FROMENT (106)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
CALDERBANK (97)	X	X	X			X	X			X		
NOBBENHUIS (103)	X	X	X		X		X	X	X	X		X
SALEH (111)	X	X	X		X		X			X		X
SKRZYPEK (99)	X	X	X		X	X	X			X	X	
LYUBARSKII (112)	X	X	X			X	X				X	
YABROV, IVANOV (113)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
CHANDRASEKHARAN (114)	X				X	X	X	X				

Tabelle 2.3-1: Reaktionspfade verschiedener Autoren

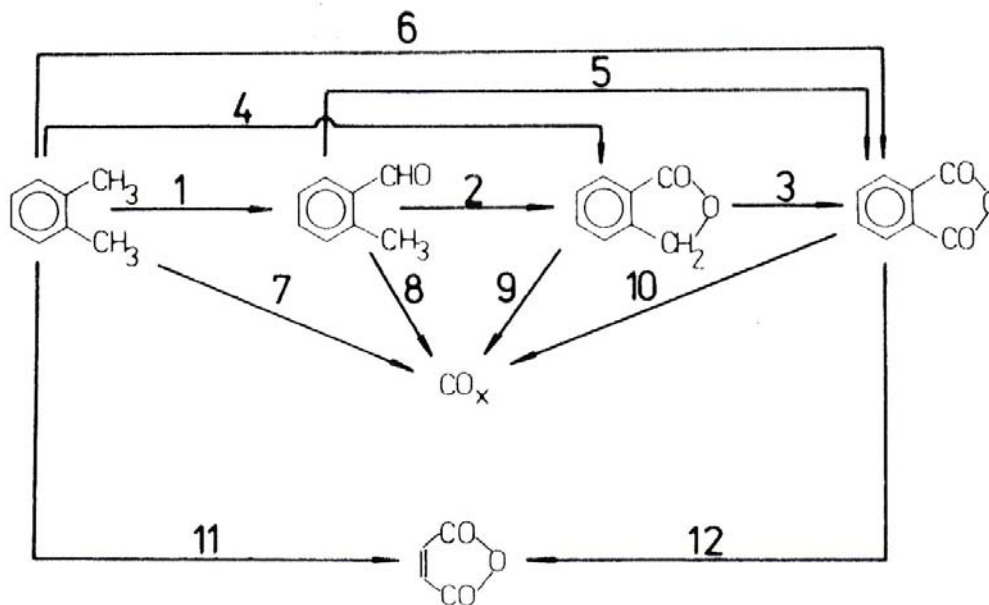


Abb. 2.3-1: Reaktionsnetzwerk für die Oxidation von o-Xylol zu PSA

Verwendete kinetische Modelle

Kinetische Modelle werden in dieser Arbeit bei der Abschätzung von Gradienten und zur Ermittlung von Korrekturfaktoren benötigt. Die Modelle sind Gegenstand der folgenden Ausführungen.

Ein eigenes Kinetikmodell wurde nicht formuliert, da die Problematik der Messwertverfälschungen Gegenstand dieser Arbeit ist und in der Literatur bereits mehr als 15 Modelle existieren.

Reaktionsschema I: Einfache Bruttoreaktion, Formalkinetik, Näherung nach FROMENT (137)

Reaktionsgleichung:
$$\text{o-Xylol (1)} + \text{Luft (O}_2\text{)(8)} \xrightarrow{k_1} \text{Produkte (KW, CO, CO}_2\text{, H}_2\text{O)}$$

Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit:

$$R_1 = -k_1 p_1 p_8, \text{ mit } p_8 \approx p_8^E \quad (p_i(\text{bar})) \quad (2.3-1)$$

Kinetische Konstante: $k_1 = 4,122 \cdot 10^8 \exp(-13636/T)$ (kmol kg_{kat}⁻¹ s⁻¹ bar⁻²) (137 S. 407)

Bruttoreaktionsenthalpie: $\Delta H_{BrI} = -1285 \text{ kJ mol}^{-1}$ (137 S. 407)

Reaktionsschema II: Einfache Bruttoreaktion, theoretisch begründbare Kinetik, Näherung nach HERTWIG (115), **Mars van Krevelen – Kinetik (MVK)**

Reaktionsgleichung: o-Xylol (1)+ Luft (O₂)(8) $\xrightarrow{k_{II}}$ Produkte (KW, CO, CO₂, H₂O)

Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit:
$$R_1 = -\frac{k_{II} p_1}{1 + \frac{k_{II} p_1}{K_2^* p_8}}, (p_i(\text{at})) \quad (2.3-2)$$

kinetische Konstanten: (115, Anhang Tafel 3.2)

$$k_{II} = 3,87 \cdot 10^{15} \exp(-46050/1,98/T) \text{ (kmol kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ at}^{-1} \text{ h}^{-1})$$

$$K_2^* = 1,197 \exp(-6197/1,98/T) \text{ (kmol kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ at}^{-1} \text{ h}^{-1})$$

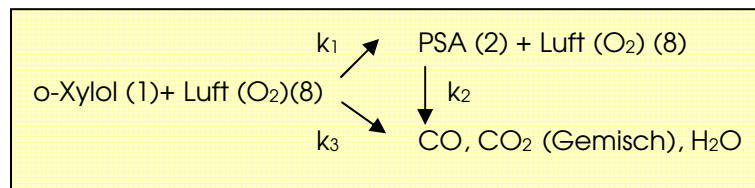
Bruttoreaktionsenthalpie: $\Delta H_{BrII} = -1800 \text{ kJ mol}^{-1}$ (23 S. 199)

Für $K_2^* p_8$ und k_{II} kann mit $p_8 \approx p_8^E$ eine Konstante K gebildet werden: $K = \frac{k_{II}}{K_2^* p_8}$ (at⁻¹).

Damit gilt vereinfacht:
$$R_1 = -\frac{k_{II} p_1}{1 + K p_1} \quad (2.3-3)$$

Reaktionsschema III: Vereinfachte komplexe Reaktion (Formalkinetik) (104), Näherung als einfache Reaktion

Reaktionsschema:



Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit:
$$R_1 = \sum_{j=1}^3 \nu_{ij} r_j \quad (2.3-4)$$

mit $r_1 = k_1 p_1 p_8, r_2 = k_2 p_2 p_8, r_3 = k_3 p_1 p_8 \quad p_i(\text{at}) \quad (2.3-5)$

folgt: $R_1 = -r_1 - r_3 = -(k_1 + k_3) p_1 p_8 \text{ mit } p_8 \approx p_8^E \quad (2.3-6)$

Kinetische Konstanten: (23, S. 147) (k_2 wird nicht benötigt)

$$k_1 = \exp(-27000/1,98/T + 19,84) \text{ (kmol kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ at}^{-2} \text{ h}^{-1})$$

$$k_3 = \exp(-28600/1,98/T + 18,97) \text{ (kmol kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ at}^{-2} \text{ h}^{-1})$$

Zur Abschätzung der Bruttoreaktionsenthalpie wird davon ausgegangen, dass sich im festen Verhältnis von der jeweils umgesetzten o-Xylolmenge 70% zu PSA (1) und 30% zu den überoxidierten Produkten (3) umsetzen. Damit erhält man:

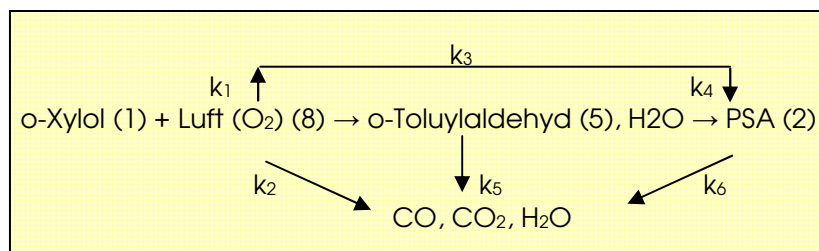
$$\Delta H_{\text{Br III}} = \Delta H_1 \cdot 0,7 + \Delta H_3 \cdot 0,3 \quad (2.3-7)$$

$$\Delta H_{\text{Br III}} = -(1186 \cdot 0,7 + 3890 \cdot 0,3) = -1997 \text{ kJ mol}^{-1}$$

mit $\Delta H_1 = -1186 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_3 = -3890 \text{ kJ mol}^{-1}$ aus der stöchiometrischen Berechnung über die Bildungsenthalpien der Komponenten.

Reaktionsschema IV: Komplexe Reaktion, theoretisch begründbares Modell, nach HERTWIG (100 –Modell S-23) **Langmuir - Hinshelwood – Kinetik (LHK)**

Reaktionsschema:



Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten der Schlüsselkomponenten o-Xylol (1), PSA(2) und o-TA (5):

$$R_1 = - \frac{(k_1 + k_2 + k_3) \cdot p_1}{\left(1 + \frac{(k_1 + k_2 + k_3) \cdot p_1 + (k_4 + k_5) \cdot p_5 + k_6 \cdot p_2}{k_7 \cdot p_8}\right)} \quad (2.3-8)$$

$$R_2 = \frac{k_3 \cdot p_1 + k_4 \cdot p_5 - k_6 \cdot p_2}{\left(1 + \frac{(k_1 + k_2 + k_3) \cdot p_1 + (k_4 + k_5) \cdot p_5 + k_6 \cdot p_2}{k_7 \cdot p_8}\right)} \quad (2.3-9)$$

$$R_5 = \frac{k_1 \cdot p_1 - (k_4 + k_5) \cdot p_5 - k_6 \cdot p_2}{\left(1 + \frac{(k_1 + k_2 + k_3) \cdot p_1 + (k_4 + k_5) \cdot p_5 + k_6 \cdot p_2}{k_7 \cdot p_8}\right)} \quad (2.3-10)$$

kinetische Konstanten: (100 S. 181)

$$k_1 = 4,87 \cdot 10^{10} \exp(-33465/1,98/T) \quad k_2 = 2,58 \cdot 10^{11} \exp(-34678/1,98/T)$$

$$k_3 = 3,18 \cdot 10^{15} \exp(-46317/1,98/T) \quad k_4 = 5,90 \cdot 10^5 \exp(-18284/1,98/T)$$

$$k_5 = 1,83 \cdot 10^{12} \exp(-38800/1,98/T) \quad k_6 = 2,50 \cdot 10^8 \exp(-33800/1,98/T)$$

$$k_7 = 0,786 \exp(-5335/1,98/T) \quad k_j (\text{kmol kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{at}^{-1} \text{h}^{-1}), p_i (\text{at})$$

außerdem gilt auch hier: $p_8 \approx p_8^E$.

Die Kinetikmodelle I und III werden nachfolgend zur Veranschaulichung der Abschätzungskriterien verwendet. Dabei wird voraussetzungsgemäß stets von einer einfachen Reaktion mit einer Bruttoreaktionsenthalpie ausgegangen. Zur Berechnung von Korrekturfaktoren werden alle vier Modelle verwendet (s. Kap.4.2). Dazu wird keine Reaktionsenthalpie benötigt.

2.4 Katalysator

Der sowohl bei der Untersuchung der Fluiddynamik als auch bei den Kinetikversuchen benutzte Katalysator (s. Abb. 2.4-1) besteht aus einem Steatit-Duranit-Träger (Mg-Silicat) und ist mit V_2O_5 und TiO_2 beschichtet. Das unbeschichtete Material besitzt die in Tabelle 2.4-1 angegebenen Eigenschaften. Der Katalysator ist durch ein Bindemittel (Essigsäure) auf den Träger aufgebracht. Für die Calcinierung, Formierung und die Inbetriebnahme des Katalysators sind deshalb die vom Hersteller geforderten Vorgaben zu beachten.

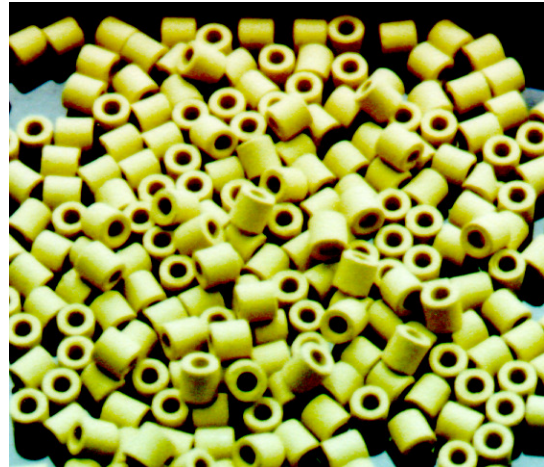


Abb. 2.4-1: Katalysator

Der Katalysator soll nach sachgerechtem Einfüllen in den Reaktor in Gegenwart eines leichten Luftstromes bis auf 410°C aufgeheizt werden. Während der Aufheizphase brennt der Kleber vollständig ab. Die Temperatur von 410°C wird dann 72 Stunden lang aufrechterhalten. Danach kann auf die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt werden. Der Katalysator wird bei etwa $35\text{-}40\text{ g o-Xylol pro Nm}^3$ Luft angefahren. Nach jeweils 2 Stunden kann die Beladung schrittweise erhöht werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die im Katalysatorbett auftretende Spitzentemperatur nicht über 470°C steigt, denn ab 500°C wird der Katalysator irreversibel geschädigt.

Zur Untersuchung von Messwertverfälschungen sollten hinsichtlich des Druckverlustes extreme Versuchsbedingungen eingestellt werden. Durch definierte Teilung der sehr großen Katalysatorpartikel und ineinander verkeilte Einordnung wird der Druckverlust über der Katalysator-schüttung maximiert. Außerdem war es in einigen Reaktoren (MRR, MSR, TBR, s. Tab. 2.2-3) nur dadurch möglich, eine repräsentative Katalysatormenge einzuordnen. Auf die Problematik wird bei der experimentellen Abhandlung noch näher eingegangen.

Material		Mg-Silicat
Außendurchmesser	mm	7- 7.5
Innendurchmesser	mm	4- 4.5
Länge	mm	7-7.5
Massedichte	gl^{-1}	2.6
Porosität	%	0
Anteil SiO_2	%	64.7
Anteil MgO	%	28.1
Anteil Al_2O_3	%	4.8

Tabelle 2.4-1: Eigenschaften des Katalysatorträgers (Hohlzylinder) (116)

Bei dem verwendeten Katalysator können wegen der nicht vorhandenen Porosität nur Interphasengradienten auftreten. Zur Veranschaulichung der Abschätzung der intrapartikulären Gradienten wird davon abweichend eine Porosität mit einem repräsentativen effektiven Diffusionskoeffizienten im Korn vorausgesetzt, der für kugelförmige V_2O_5 -Katalysatoren der 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts repräsentativ ist.

3 Theorie des realen Differenzialkreislaufreaktors

Der *reale* unterscheidet sich vom *idealen* DKR hauptsächlich durch das Auftreten von Nichtidealitäten unter fluiddynamischen Gesichtspunkten, nicht vorhandene Gradientenfreiheit, nicht konstante Katalysatoraktivität sowie durch die Kinetik verfälschende Blindreaktionen. Beim Einsatz eines Versuchsreaktors zur Messdatengewinnung für die Formulierung des Kinetikmodells einer Reaktion oder zum Katalysatorscreening sind demzufolge solche Nichtidealitäten abzuschätzen. Ziel sollte es sein, die Verfälschungen der Messdaten möglichst auszuschließen bzw. sie bei der Auswertung zu berücksichtigen. Möglicherweise können unvermeidliche Nichtidealitäten auch zu der Entscheidung führen, den DKR nicht als Versuchsreaktor einzusetzen.

Die bei der Beurteilung der Realität zu berücksichtigenden Einflussgrößen sind auf den Abbn. 3-1 und 3.3-1 systematisiert. Mit den Untersuchungszielen Fluiddynamik, Kinetik, Gradientenverhalten und Blindreaktionen werden Informationen über das Verweilzeitspektrum, und zu Stoffmengenänderungen gewonnen. Diese resultieren aus dem katalytischen Reaktions- und Reaktorverhalten. Im Folgenden wird deshalb auf die einzelnen Untersuchungsziele und die daraus erhaltenen Informationen zur Charakterisierung eines realen DKR näher eingegangen.

3.1 Fluiddynamik

Um festzustellen, ob die Bilanzierung des verwendeten Differenzialkreislaufreaktors als idealer, d.h. vollständig rückvermischter Rührkessel zulässig ist, können Verweilzeitmessungen durchgeführt werden. Bei diesen Untersuchungen wird die Systemantwort auf eine impuls- oder sprungförmige Änderung der Eingangskonzentration ermittelt. Neben der Überprüfung des idealen Rührkesselverhaltens kann man durch Verweilzeituntersuchungen auch Aussagen über den Zeitpunkt der Einstellung des stationären Betriebszustandes, zu mittleren Verweilzeiten sowie den Totraumvolumenanteil und Kurzschlussströmungen erhalten.

Diese sind von verschiedenen Faktoren abhängig:

- vom im Reaktor vorhandenem Leerraumanteil,
- von der Geometrie, Menge und Anordnung des Katalysators,
- vom Wirkprinzip der Vermischung und
- vom VWZ -Spektrum der Versuchsapparatur insgesamt, das herausgerechnet werden muss.

Zur Bestimmung solcher wichtiger systemspezifischer Parameter wie beispielsweise das KLV bieten sich eine Reihe von Auswerteverfahren an, beispielsweise die Methode der einfachen und gewichteten Momente (117), die Anpassung in Laplace- und Frequenzraum (118) sowie die Anpassung im Zeitbereich (119, 120). Ihre Auswahl entspricht einem Kompromiss zwischen den Genauigkeitsanforderungen und dem noch vertretbaren Rechenzeitaufwand. Am häufigsten wird die Anpassung im Zeitbereich genutzt.

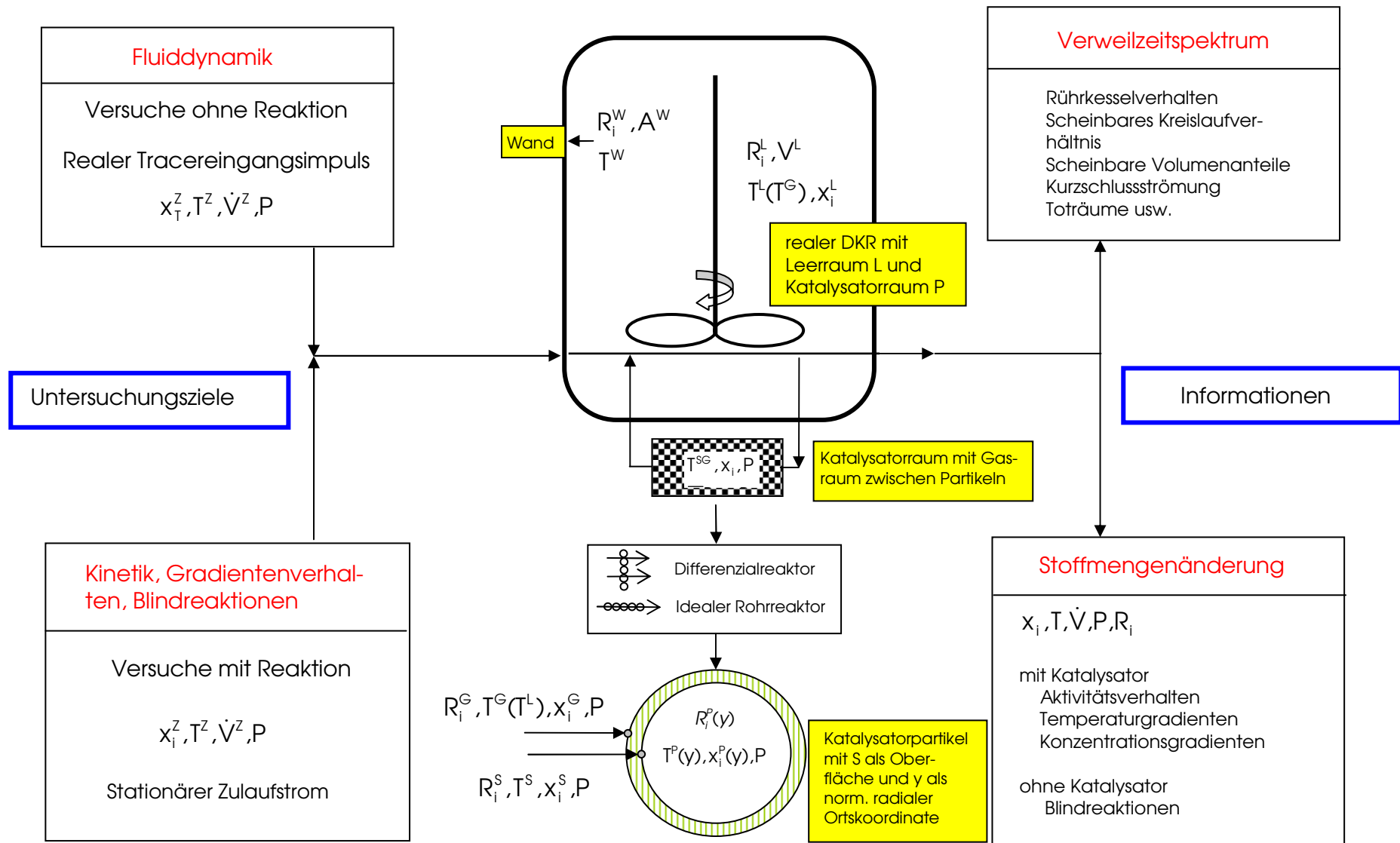


Abb. 3-1: Untersuchungsziele und Informationen im DKR

Dabei werden die gemessenen Verweilzeitverläufe in erster Linie mit dem Modell eines idealen Rührkessels verglichen (12, 88) und Rückschlüsse auf Nichtidealitäten gezogen.

Eine genauere Aussage über das Rührkesselverhalten wird durch die Bestimmung des Kreislaufverhältnisses erreicht. Bei Reaktoren mit relativ großem Leerraum, wie Treibstrahlreaktoren, findet zur Ermittlung des Kreislaufverhältnisses die Anemometrie Anwendung (z. B. (41, 56, 121)), ein Verfahren zur elektrischen Messung lokaler Geschwindigkeiten. Bei Kreislaufreaktoren mit innerem Kreislauf ist die Bestimmung allerdings eine äußerst schwierige Aufgabe, da aufgrund der kompakten Bauweise eine direkte Messung des Kreislaufstromes nicht möglich ist. Eine indirekte Methode ist die hier verwendete Anpassung von adäquaten Ersatzschaltungsmodellen an die gemessenen VWZ-Verteilungen unter Verwendung leistungsfähiger Softwarepakete zur Parameterschätzung.

Begriff „Kreislaufverhältnis“ (KLV)

Die Definition des Kreislaufverhältnisses aus Verweilzeitverläufen erfolgt in der Literatur hauptsächlich durch Voraussetzung des Ersatzschaltungsmodells „Idealer Pfropfenströmungsreaktor mit Kreislauf“ und wird deshalb nachfolgend auch als „Literaturmodell“ bezeichnet. In diesem Modell wird der Rohrreaktor als vollständig mit Katalysator gefüllter Raum betrachtet. Das damit ermittelte Kreislaufverhältnis ist aber kein *wahres*, sondern ein *scheinbares*, da kein realer Differentialkreislaufreaktor ohne Leerraum auskommt. Ein „wahres“ Kreislaufverhältnis kann nur erhalten werden, wenn die Größe des Leer- und Katalysatorraumes und die Art und Weise der Durchströmung (auch bei möglichem Kurzschluss) für einen Versuchsreaktor im Modell berücksichtigt werden. Aber auch solch ein kompliziertes Modell kann verfälscht sein, wenn der Katalysatorraum nicht zwangsdurchströmt wird. Im Kap. 4 werden Ersatzschaltungsmodelle, die näherungsweise an die Durchströmungsbedingungen der zu untersuchenden Reaktoren angepasst wurden, vorgestellt. Im Kap. 6 werden die Ergebnisse dieser Anpassungen im Vergleich zum Literaturmodell für alle Reaktoren an Beispielen gezeigt. Allerdings wird hier zur besseren Anpassung nicht das Volumen des Katalysatorraumes, sondern das des Gesamtreaktorvolumens verwendet, weil dies der effektiv zur Vermischung nutzbare Raum ist.

3.2 Stoffliche Umsetzung

3.2.1 Aktivitätsverhalten

Bei der Mehrheit heterogen-katalytischer Reaktionen treten mit zunehmender Betriebsdauer eine mehr oder weniger deutliche Katalysatoraktivitätsabnahme und Selektivitätsverluste auf. Die Gründe für eine solche Desaktivierung können vielfältig sein:

- Vergiftung der aktiven Zentren durch irreversible Adsorption einer chemischen Spezies,
- Belegung der Oberfläche mit Stoffen, die zu einer Blockierung der katalytisch wirksamen Oberfläche führen,

- Verkleinerung der aktiven Oberfläche durch Sinterung und Rekristallisationsvorgänge.

Eine umfassende Übersicht zu Ursachen für die Desaktivierung wird von PERNICONE (122) gegeben. Für die hier behandelte Modellreaktion haben verschiedene Autoren Untersuchungen zum Desaktivierungsverhalten des V_2O_5 - TiO_2 -Katalysators durchgeführt. Die neuesten Arbeiten wurden von ANATASOV (134) veröffentlicht.

Um die Verfälschungen einer im Reaktionsverlauf einsetzenden Desaktivierung im Rahmen der Messgenauigkeit zu vermeiden, führt man kinetische Messungen erst nach dem Erreichen eines reproduzierbaren quasistationären Zustandes durch. Der verfälschende Desaktivierungseinfluss kann auch durch die Verwendung jeweils nur einer ungealterten Katalysatorprobe für einen kinetischen Einzelversuch durch Promotierung, ständige Aktivierung (Initiierung) und durch eine vorhergehende Formierung des Katalysators weitgehend ausgeschlossen werden. Diese Methode ist allerdings sehr aufwändig (ständiger Katalysatorwechsel) und setzt eine stets exakt einstellbare, gleiche Katalysatoraktivität voraus, was experimentell nur schwer zu realisieren ist.

Für den in dieser Arbeit verwendeten Katalysator wurden Langzeituntersuchungen zum Aktivitätsverhalten immer durchgeführt und dokumentiert (s. Kap. 6). Allerdings war es bei jeder frischen Katalysatorcharge notwendig diese zu aktivieren bis ein konstanter reproduzierbarer Aktivitätszustand erreicht war. Durch Standardversuche konnte für die einzelnen Messreihen nachgewiesen werden, dass Aktivitätsverluste im Verlauf dieser Versuche nicht auftraten.

3.2.2 Gradientenverhalten

Bei heterogen-gaskatalytischen Reaktionen können prinzipiell Temperatur-, Konzentrations-, Druck- und Aktivitätsgradienten auftreten. Sind die Temperaturgradienten klein, kann von isothermer Fahrweise ausgegangen werden. Damit entfällt die Energiebilanz. Weiterhin ist bei Anwendung des DKR die Konzentrationsdifferenz pro Durchlauf durch die Katalysatorschicht klein, aber deutlich messbar über die Zu- und Ablaufströme bei stationärer Fahrweise. Damit kann, wie gezeigt, die stationäre Rührkesselbilanz (kontinuierliche Betriebsweise) zur Auswertung herangezogen werden (s. Gl. 2.1.1-4). Druckgradienten werden bei idealer Vermischung ausgeglichen. Damit genügt bei der Bilanzierung des Gesamtsystems die Zuordnung nur eines Systemdruckes (bei Porendiffusion trifft diese Aussage jedoch nicht in jedem Fall zu). Aktivitätsgradienten können dann vernachlässigt werden, wenn während eines Versuchs, besser jedoch über eine ganze Messreihe bzw. alle Kinetikversuche, keine Katalysator-desaktivierung auftritt.

Zur Vereinfachung der Darstellung werden sowohl Differenzen von Zustandsgrößen (z.B. $T^E - T^G$) als auch örtlich zugeordnete Temperaturdifferenzen (z.B. $T^P(y=0) - T^P(y=1) = \Delta T^P$ im Partikel) als Gradienten bezeichnet. Der Begriff „Gradient“ gilt demnach auch für Differenzen in Analogie zur Bezeichnung des DKR als „gradientenfreier Reaktor“.

Des Weiteren wird im Reaktor zwischen Gas- und Leerraum unterschieden. Als Leerraum wird der nicht mit Katalysator gefüllte Raum des Reaktors bezeichnet, während der im Katalysatorraum zwischen den Partikeln befindliche Raum mit Gasraum benannt wird. In wenigen Fällen wird auch für die Temperatur im Leerraum der Begriff Gasraumtemperatur verwendet.

Temperaturgradienten

In einem Reaktor mit Leer- und Katalysatorraum sowie beheizten Wänden können folgende Gradienten auftreten (s. auch Abb. 3-1):

- a) $T^Z - T^L$: Temperaturgradient zwischen Reaktoreintritt, bzw. Zulauf und Leerraum im Reaktor,
- b) $T^W - T^L$: Temperaturgradient zwischen Reaktorwand und dem Leerraum im Reaktor,
- c) $T^L - T^{SG}$: Temperaturgradient zwischen Leerraum im Reaktor und der mittleren Katalysatorraumtemperatur,
- d) $T^{SG} - T^S$: Interphasengradient = Gradient zwischen der mittleren Gastemperatur im Katalysatorraum und der Katalysatoroberflächentemperatur,
- e) $T^P(y=0) - T^P(y=1)$: Intrapartikulärer Gradient = Gradient zwischen Korninnerem und Kornoberfläche.

Im Folgenden wird auf die Relevanz der einzelnen Gradienten eingegangen und deren Vermeidbarkeit durch konstruktive Maßnahmen bei der Reaktorgestaltung bewertet.

a) Temperaturgradient zwischen Reaktoreintritt und dem Leerraum im Reaktor:

Der Eintrag in das System kann minimiert werden, wenn gilt: $T^Z \approx T^L$. Das ist durch Regelung der Eintrittstemperatur mit der Führungsgröße T^L über eine Vorheizung möglich. Bei stark exothermen Reaktionen ist jedoch zu überlegen, ob durch eine niedrigere Gaseintrittstemperatur die Wärmeabfuhr zusätzlich verbessert werden kann.

b) Temperaturgradient zwischen Reaktorwand und dem Leerraum im Reaktor:

Er kann grundsätzlich nicht verhindert, aber durch gute Isolierung, hohe Systemturbulenz und große Flächen reduziert werden, weil eine katalytische Reaktion in der Regel nicht ohne Wärmeerzeugung oder -verbrauch abläuft. Im stationären Zustand gilt näherungsweise:

$$\dot{Q}_R \approx \dot{n}_k^Z \Delta H_{Br} U_k. \quad (3.2.2-1)$$

Die Gleichung besagt, dass die Reaktionswärme vom Durchsatz, dem Umsatz und der Bruttoreaktionsenthalpie (einfache Reaktion nur Reaktionsenthalpie) abhängt. Daraus folgt, dass bei jedem veränderten stationären Betriebszustand ein anderer Betrag der Reaktionswärme aus dem Katalysatorraum zu- oder abgeführt werden muss. Die Gradientenausbildung ist also stets unterschiedlich.

c) Temperaturgradient zwischen Leerraum im Reaktor und der mittleren Katalysatorraumtemperatur:

Über diesen Temperaturgradienten ist der größte Teil des Wärmetransportes der Reaktionswärme zu realisieren. Er kann also nicht ausgeschaltet werden und ist ebenfalls gemäß Gl. 3.2.2-1 stark durchsatz- und umsatzabhängig.

Folgende Möglichkeiten zur Reduzierung können genutzt werden:

- Effektive Übertragung auf den Kreisgasstrom: der Gradient wird dabei durch hohe Kreislaufverhältnisse verkleinert (auch proportional zur Umsatzverkleinerung pro Durchlauf).
- Durch Anbindung des Katalysatorraumes an die temperierte Reaktorwand: dadurch wird der Gradient $T^L - T^{SG}$ auf Kosten größerer $T^{SG} - T^W$ -Gradienten verkleinert.
- Durch Gradienten $T^Z - T$ (T = Austrittstemperatur), d.h. konvektiv aus dem System abgeführte Wärme, könnte ebenfalls auf die Gradienten Einfluss genommen werden. Wenn aber gilt: $T^L \approx T$ und $T^Z \approx T^L \approx T^G$, ist dieser Effekt nicht nutzbar.

d) Interphasengradient = Gradient zwischen der mittleren Katalysatorraumtemperatur und der Katalysatoroberflächentemperatur:

Dieser Gradient lässt sich durch große Kreislaufverhältnisse verkleinern, tritt aber zwangsläufig in Abhängigkeit von den Korntemperaturen auf, um den Wärmetransport überhaupt zu ermöglichen (ohne Leitung zur Wand).

e) Intrapartikulärer Gradient (Gradient im Korn):

Der intrapartikuläre Gradient hängt im Wesentlichen von den Stoff- und Wärmetransportverhältnissen im Korn ab, d.h. eine Minimierung durch die fluiddynamischen Bedingungen sowie Anordnung der Partikel zueinander ist nur begrenzt möglich.

Fazit:

- Das Gradientenverhalten ist bei jeder Messpunkteinstellung unterschiedlich. Temperaturgradientenfreiheit ist bestenfalls näherungsweise, in der Regel gar nicht realisierbar. Eine Quantifizierung durch repräsentativ angelegte Vorversuche ist deshalb unverzichtbar, weil Fluidodynamik und Reaktorkonstruktion nicht vorausberechenbar auf das Gradientenverhalten einwirken.
- Die in der Literatur angegebenen Abschätzkriterien sind nutzbare Hilfsmittel, wie nachfolgend noch gezeigt wird. Sie können Vorversuche aber nicht ersetzen, weil :
 - die erläuterten komplizierten Wärmetransportverhältnisse ignoriert werden (z.B. Annahme einer adiabaten Katalysatorschicht, keine Berücksichtigung von Leitvorgängen z.B. von beheizten Wänden),
 - die Kinetik stark vereinfacht wird (einfache Reaktion erster Ordnung) und
 - die komplizierte Fluidodynamik nicht berücksichtigt wird.

- ➔ Die Messung einer repräsentativen Temperatur T^{SG} im Katalysatorraum sollte stets durchgeführt werden, damit der Kinetikmodellierung eine einigermaßen genaue Temperatur zugeordnet werden kann. Die experimentelle Realisierung ist aber vor allem deshalb schwierig, weil man die Position beispielsweise bei Thermoelementen mit messaktiver Spitze nicht genau definieren kann, wenn das Thermoelement ohne Führung im Katalysatorraum angeordnet wird. Selbst wenn es gelingt, mehrere Thermoelemente an verschiedenen Positionen im Katalysatorraum und immer genau im gleichen Abstand vom Katalysatorpartikel zu platzieren, kann bei oder nach dem Zusammenbau des Reaktors eine Veränderung durch Verdichten oder Erschütterungen erfolgen. Fällt dabei ein Katalysatorpartikel auf die messaktive Spitze eines Thermoelements, wird eher Kornoberflächentemperatur gemessen, die bei exothermen Reaktionen sehr viel höher als die Gastemperatur sein kann. Es ist deshalb immer empfehlenswert, an mehreren Positionen im Katalysatorraum Temperaturen zu messen und diese zu mitteln.

Konzentrationsgradienten

Gradienten im Reaktor

Im Gegensatz zu den Temperaturgradienten sind Konzentrationsgradienten im System praktisch nicht messbar. Eine Überprüfung ihres Vorhandenseins ist aber experimentell trotzdem indirekt möglich. Gut geeignet sind dafür intensive Größen wie

- der Umsatz der Bezugskomponente bei einfachen Reaktionen bzw.
- Umsätze und Ausbeuten für komplexe Reaktionen.

Nachweis der Unabhängigkeit der reaktionskinetischen Primärdaten vom Wirkprinzip und der konstruktiven Ausführung des Versuchsreaktors bei standardisierten Versuchsbedingungen.

Es handelt sich um eine sehr aufwändige Methode, die oftmals nicht nutzbar ist, weil unterschiedlich ausgeführte Versuchsreaktoren nicht zur Verfügung stehen. Im Rahmen dieser Arbeit war diese Methode jedoch anwendbar und damit auch experimenteller Schwerpunkt, weil das im Chemiebetrieben LEUNA und BUNA entwickelte Baukastensystem aus den 80-er Jahren (24-27) und zusätzlich an der Universität Halle-Wittenberg neu entwickelte Versuchsreaktoren (MTR1 und MTR3, TSR) eingesetzt werden konnten (Beschreibung der Reaktoren erfolgt ausführlich im Kap. 5).

Hat man nur einen Versuchsreaktor zur Verfügung, kann das Vorhandensein von Konzentrationsgradienten durch **Wechsel des Ortes der Probenahme** ermittelt werden. Es besteht auch die Möglichkeit des **Vertauschens von Ein- und Austritt**. Eine Anordnung des Austrittes neben dem Eintritt stellt ein besonders scharfes Kriterium zur Bewertung dar, weil damit die Gefahr der Ausbildung eines Kurzschlussstromes bei unzureichender Leistungsfähigkeit des Mischers

gegeben ist. Es lässt allerdings nur Aussagen über ideale Durchmischung im Leerraum zu und nicht über die Gradienten in der Partikelschüttung bzw. zwischen Korn und Gas.

Sind die Konzentrationsgradienten vernachlässigbar, besteht auch Unabhängigkeit von der Anzahl der Katalysatordurchläufe, d.h. dem wahren Kreislaufverhältnis. Die Intensität der Durchmischung hat nunmehr keinen Einfluss auf die stoffliche Umsetzung. **Um die Gradienten abzuschätzen, müssen Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Vermischung bestimmt werden.** Bei Rotationsmischern erfolgt dies durch Drehzahlvariation, bei Hubkolbenantrieben durch Frequenzvariation und beim Treibstrahlreaktor durch Variation von Vordruck und Düsendurchmesser. Eine Umsatzuntersuchung allein reicht nicht aus, da durch Überlagerung homogener und katalytischer Reaktionen das Ausbeuteverhalten vom festgestellten Umsatzverhalten abweichen kann. Ebenso können instabile Zwischenprodukte durch lange Verweilzeiten im Leerraum zerstört werden.

Intrapartikuläre Gradienten

In der Katalysatorschüttung des DKR sind die intrapartikulären Gradienten nicht messtechnisch zugänglich. Dazu wären Untersuchungen am Einzelpellet erforderlich. Zur Ermittlung einer Ingenieurkinetik sind Kenntnisse darüber auch nicht unbedingt erforderlich, wenn eine repräsentative Kornfraktion für die Untersuchungen verwendet wird, wie sie später auch im Produktionsreaktor vorliegt. Die Beschränkung auf die Ingenieur- und damit auf die Makrokinetik stellt zwar einen gewissen Mangel dar, erleichtert aber die Maßstabsübertragung, wenn zusätzlich noch im gleichen Temperatur- und Konzentrationsbereich des technischen Prozesses gearbeitet wird. Darauf wurde bereits eingegangen.

Fazit:

Beim Einsatz technischer Formlinge erhält man unter Verzicht auf die Aussagen über intrapartikuläre Gradienten und den Einfluss der Porendiffusion eine „Ingenieurkinetik“, bei der man über die Mikrokinetik keine Kenntnisse benötigt. Es handelt sich dabei um die derzeit noch günstigste Methode zur Lösung von Maßstabsübertragungsproblemen bei der Reaktormodellierung. Zur Abschätzung verfälschender Konzentrationsgradienten im Reaktor sollten folgende Vorversuche realisiert werden:

- a) Variation des Ortes der Probenahme,
- b) Variation der Intensität der Vermischung und
- c) wenn möglich, Vorversuche in unterschiedlich ausgeführten Reaktoren.

3.2.3 Blindreaktionen

Als Blindreaktionen werden in der Literatur thermisch initiierte Reaktionen im Leerraum und wandkatalytische Reaktionen bezeichnet. Diese können die reaktionskinetischen Daten sehr stark verfälschen. Ihr verfälschender Einfluss auf heterogen-gaskatalytische Prozesse sollte

deshalb entweder direkt ermittelt und auf dieser Grundlage eingerechnet oder durch geeignete Maßnahmen auf ein Mindestmaß reduziert werden.

Den Auswirkungen von Blindreaktionen in DKR ist in der Literatur bisher nur wenig Beachtung geschenkt worden. Lediglich GRÜNERT et al. (123, 124) gehen darauf ausführlich ein.

Bei der partiellen Oxidation von o-Xylol werden homogene oder wandkatalytisch initiierte Reaktion von den meisten Autoren als vernachlässigbar gering angesehen. Allerdings haben SATTERFIELD und LOFTUS (136) sowie HUGHES und ADAMS (135) die *Oxidation in der Gasphase ohne Katalysator* nicht ausgeschlossen. Während HUGHES und ADAMS eine *katalytische Wirkung* ohne Katalysator nur *in Stahlreaktoren*, in denen die Reaktorwände katalytisch wirksam sind, feststellten, haben SATTERFIELD und LOFTUS eine *homogene* Gasphasenreaktion auch in Glasreaktoren, allerdings bei Temperaturen über 450°C, beobachten können. Als Hauptreaktionsprodukte bildeten sich Kohlendioxid, Kohlenmonoxid sowie geringe Mengen PSA.

Es ist demnach möglich, dass die Blindreaktionen sowohl homogen als auch wandkatalytisch initiiert werden. Welches Ausmaß diese Blindreaktionen annehmen, ist von der Größe des Leerraumes, dem Reaktormaterial und der Größe der Wandflächen und Einbauten abhängig.

Reale Differenzialkreislaufreaktoren (s. Abb. 3-1) verfügen stets über einen Leerraum (V^L) und mindestens einen Katalysatorraum (V^P), wobei das Verhältnis Leerraum zu Katalysatorraum (LKV) von der Reaktorkonstruktion abhängig ist und in weiten Bereichen variieren kann (s. Tab. 2.2.3). Je größer der Leerraum ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit des Ablaufs homogener Blindreaktionen (hier mit R^H charakterisiert). Viele Reaktoreinbauten erhöhen die Wandflächen (A^W) eines Versuchsreaktors, wobei die Materialien noch unterschiedlich sein können. Das fördert das Auftreten von wandkatalytischen Reaktionen (R^W). Sind aus solchen Blindreaktionen resultierende Stoffmengenänderungen nicht vernachlässigbar gering, müsste man sie bei der Kinetikermittlung berücksichtigen. Dabei sollte versucht werden die Anteile der beiden Teilreaktionen zu quantifizieren, um sie gegebenenfalls einrechnen zu können. Eine Möglichkeit zur modellmäßigen Erfassung von Blindreaktionsanteilen wird im Kap. 4.2 vorgestellt.

Mitunter versucht man Blindreaktionen auch zu unterdrücken, indem die Reaktorwerkstoffe durch spezielle Oberflächenbehandlung passiviert werden. Dadurch kann man aber bestenfalls nur wandkatalytische Blindreaktionen minimieren. Im Leerraum ablaufende homogene Reaktionen können trotzdem verfälschen. Aber auch die Passivierung hat Nachteile. Es wurden dazu eigene Untersuchungen durchgeführt, die hier aus Platzgründen nicht dokumentiert werden. Das Fazit dieser Untersuchungen war, dass durch die Passivierung Instationaritäten auftreten können, wenn die behandelten Oberflächen allmählich (besonders bei hohen Temperaturen) ihre Wirkung einbüßen.

3.3 Zusammenfassung

Bevor ein Differenzialkreislaufreaktor für kinetische Messungen oder zum Katalysatorscreening eingesetzt werden kann, sind Voruntersuchungen bezüglich seiner Eignung und zu Abweichungen vom Idealverhalten unbedingt erforderlich. Welche Strategien dabei verfolgt werden sollten, wird in den Abbn. 3-1 und 3.3-1 veranschaulicht. Abb. 3.3-1 ordnet die Vorgehensweise in einer Hierarchie, die zeigt, welche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, um die einfache Reaktormodellierung anzuwenden.

Abb. 3.3-1 linke Seite:

Zur Beschreibung der *Fluiddynamik* eines Versuchsreaktors eignen sich vorzugsweise Ersatzschaltungsmodelle, die die Leer- und Katalysatorräume des konkreten Versuchsreaktors berücksichtigen. Das damit bestimmte KLV ist als „wahres KLV“ anzusehen, weil im Gegensatz zum Literaturmodell (Idealer Pfropfenströmungsreaktor mit Kreislauf und V^P) die relevanten fluiddynamischen Effekte durch weitere Parameter erfasst werden (z.B. Kurzschlusskoeffizient, Raumaufteilungsfaktor usw.). Zum Vergleich der KLV von Versuchsreaktoren unterschiedlichen Aufbaus, muss jedoch ein Modell angewendet werden, das alle Anforderungsvarianten beschreibt. Das darin enthaltenen KLV wird deshalb als „scheinbares KLV“ bezeichnet. Zur Anwendung des idealen Rührkesselmodells muss dieses „scheinbare KLV“ sehr groß sein, weil dann die Unterschiede zum „wahren“ nicht mehr ins Gewicht fallen.

Abb. 3.3-1 rechte Seite:

Die Anwendbarkeit stationärer Modelle ist möglich, wenn die Durchsätze und die Katalysatoraktivität reproduzierbar und über einen langen Zeitraum konstant sind. Treten Blindreaktionen auf, sind sie dem homogenen Rührkessel zuzuordnen, während die gewünschten katalytischen Reaktionen dem Katalysatorraum als Pfropfenströmungsreaktor zuzuordnen sind. Nur wenn keine wandkatalytischen und keine homogenen Reaktionen gemessen werden, entspricht die katalytische Reaktion der Gesamtstoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_i . Sind außerdem die Gradienten über der Katalysatorschüttung vernachlässigbar gering, kann bei genügend hohem KLV das Modell des isothermen idealen KRK zur Auswertung verwendet werden.

Die hier qualitativ angestellten Überlegungen werden nachfolgend durch die Veranschaulichung der im vorhergehenden Kapitel mitgeteilten Abschätzungskriterien quantifiziert.

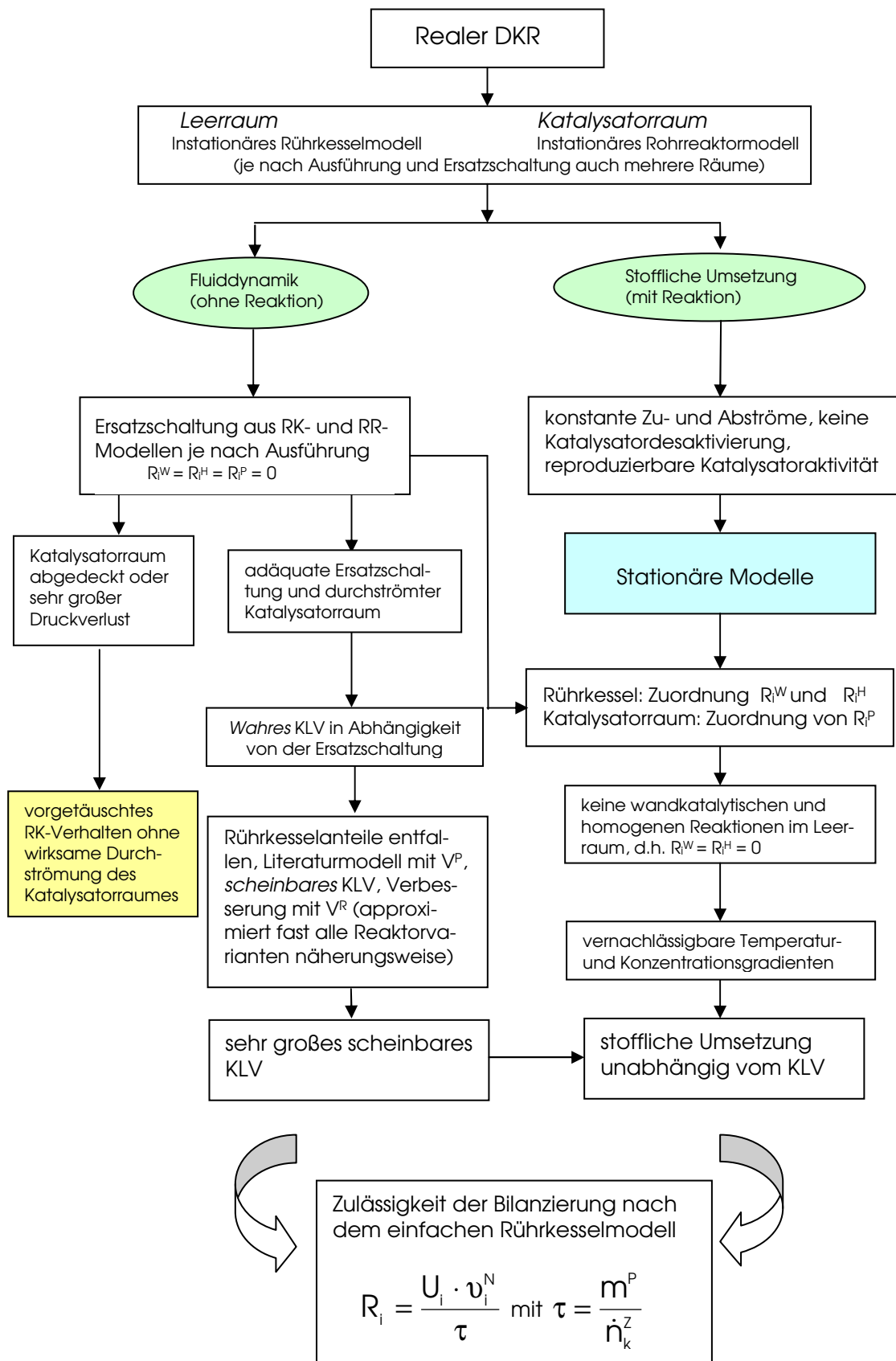


Abb. 3.3-1: Hierarchie zur Überprüfung der Bilanzierbarkeit des realen DKR als idealer DKR

4 Theoretische Modellstudien und Korrektur von Messdaten

4.1 Ersatzschaltungsmodelle zur Charakterisierung der Fluidynamik

Das Ziel dieser theoretischen Modellstudien besteht in der adäquaten Charakterisierung der Fluidynamik und insbesondere der Ermittlung des wahren KLV, weil nur damit die Anzahl der Durchläufe durch die Katalysatorräume bestimmbar ist. Das wahre Kreislaufverhältnis kann bei DKR mit äußerem Kreislauf experimentell bestimmt werden. Bei Ausführung mit innerem Kreislauf sollte dessen Ermittlung durch indirekte Auswertung über Verweilzeitmessungen erfolgen. Da aber bei DKR mit innerem Kreislauf eine Zwangsdurchströmung des Katalysatorraumes in Abhängigkeit von der Ausführung mehr oder weniger gut gegeben ist, besteht die Gefahr, mit solchen Methoden nur „scheinbare“ Kreislaufverhältnisse zu bestimmen. Auch diese Problematik wird anhand nachfolgender Parameterstudien veranschaulicht.

Typische Ersatzschaltungen für isotherm betriebene Differentialkreislaufreaktoren

Zur Deutung und Analyse von Verweilzeitverteilungen werden idealisierte Stoffbilanzen angewendet. Sie beruhen auf Vorstellungen über die Art und Weise, wie sich Einzelteilchen durch das Strömungssystem bewegen. Als die wichtigsten Modelle und gleichzeitig Grenzfälle sind hier das Modell des Idealen Rührkessels und das Modell des Idealen Rohrreaktors zu nennen. Ist das Vermischungsverhalten mit dem Modell des Idealen Rührkessels gut zu beschreiben, heißt das, es liegt Mikrovermischung vor. Zur Reaktorberechnung wird allerdings die statistische oder auch hydrodynamische Verweilzeit herangezogen:

$$\bar{t}^R = \frac{V^R}{\dot{V}^Z} \quad (4.1-1)$$

Es sind keine fluiddynamisch verursachten Messwertverfälschungen zu berücksichtigen.

In dem Modell des Idealen Pfropfenströmungsreaktors mit Kreislauf (Literaturmodell oder „klassisches“ Ersatzschaltungsmodell) ist das Kreislaufverhältnis als Anpassungsparameter enthalten. Mit steigender Anzahl der Kreisläufe verbessert sich die Vermischung. Das Kreislaufverhältnis ist dann groß genug, um von idealer Vermischung auszugehen, wenn der funktionelle Verlauf genau mit dem des Idealen Rührkesselmodells übereinstimmt. Entsprechend ist es mit diesem Modell möglich, ideales und nichtideales Vermischungsverhalten zu beschreiben. Ohne Berücksichtigung der konkreten Ausführung des DKR wurde es deshalb in der Fachliteratur als adäquates Ersatzschaltungsmodell bezeichnet.

Reale Ersatzschaltungsmodelle formuliert man, wenn Reihen-, Parallel- oder Kreislaufschaltungen der Idealreaktoren gemäß der Reaktorausführung nachvollzogen werden sollen. Damit kann man weitere Anpassungsparameter gewinnen, die einerseits die Parameterschätzung verkomplizieren aber andererseits den realen Verweilzeitverlauf exakter beschreiben und die Ermittlung des wahren KLV ermöglichen. Außerdem sind dann Rückschlüsse auf das strömungstechnische

Verhalten des jeweiligen Reaktors möglich. Folgende Modelle wurden zur Beschreibung der fluiddynamischen Verhältnisse gewählt.

4.1.1 Idealer Rührkessel

Als erstes Modell wird das des Idealen Rührreaktors untersucht (Abb. 4.1.1-1). Bei diesem Modell wird von Mikrovermischung des gesamten Reaktorinhalts ausgegangen. Entsprechend stellt sich bereits zum Zeitpunkt $t=0$ die maximale Konzentration ein (siehe Abb. 4.1.1-2), wenn die Dispersion des Zulaufes nicht berücksichtigt wird. Erfolgt die Berücksichtigung der Zulaufdispersion resultierend aus einem impulsförmigen Zulaufsignal, verschiebt sich die Funktion genau um die Zeit, die der Tracer benötigt, um in den Reaktor zu gelangen. Außerdem stellt sich die maximale Konzentration nicht sofort ein, sondern baut sich erst auf. Die Beschreibung des Vermischungsverhaltens im Idealen Rührreaktor erfolgt mit Gleichung 4.1.1-1. Die Berücksichtigung der Eingangsfunktion bei einem Impulseingangssignal (siehe Kap. 5.2.1) kann über c_T^Z als Peakfunktion vorgenommen werden.

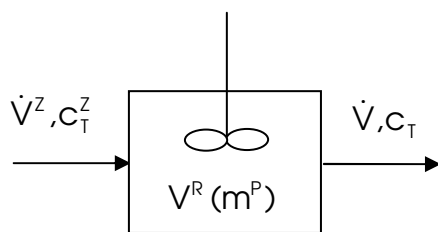


Abb. 4.1.1-1: Ersatzschaltung Modell 1

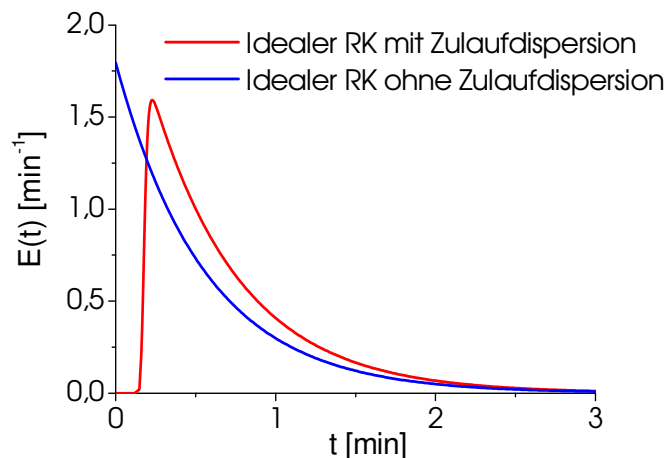


Abb. 4.1.1-2: VWZ-Verteilung des Idealen RK mit und ohne Berücksichtigung der realen Zulaufdispersion

Stoffbilanz des instationären Rührkessels für die Tracerkonzentration:

$$\frac{dc_T}{dt} = \frac{(c_T^Z - c_T)}{\bar{t}^R} \quad (4.1.1-1)$$

$$\text{mit } \bar{t}^R = \frac{V^R}{\dot{V}}, \quad \dot{V}^Z = \dot{V} \text{ und } c_T^Z = c_T^Z(t), \quad c_T^Z(t) = \frac{\dot{n}_T^Z}{\dot{V}^Z} \text{ aus Messungen (s. Kap. 5.3.1)}$$

Anfangsbedingung: $c_T = 0$ für $t=0$

Die Lösung der Stoffbilanz (gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung) erfolgt durch Anwendung eines numerischen Verfahrens, wie in Kap. 5.4.1 dargestellt.

Ermittlung der Verweilzeitverteilungsfunktion bei realem Eingangsimpuls:

$$E(t) = \frac{1}{\dot{n}_T^E} \cdot \frac{dn_T}{dt} = \frac{\dot{V}^E \cdot c_T(t)}{\int_0^\infty \dot{V}^E \cdot c_T(t) dt} = \frac{dc_T}{c_T^E dt} \quad (4.1.1-2)$$

Verweilzeitverteilungsfunktion bei DIRAC-Eingangsimpuls:

$$E(t) = \frac{1}{\tau_R} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \quad (4.1.1-3)$$

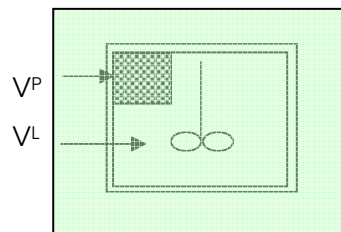
Parameterstudien

Im Modell kann nicht zwischen Leer- und Katalysatorraum unterschieden werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass das Vermischungsverhalten nicht nur vom Durchsatz und Gesamtreaktorvolumen, sondern auch von deren Anteilen und damit der Partikelanordnung abhängt.

Nachfolgend werden Parameterstudien für ein repräsentatives Gesamtreaktorvolumen zur Veranschaulichung des Informationsgehaltes des Modells durchgeführt. Dabei wurde der Zulaufstrom in seinem Grenzbereich entsprechend der im Kap. 5.4.2.2 realisierten reziproken Katalysatorbelastung der Kinetikversuche gewählt. Verglichen werden die Verweilzeitspektren in Abhängigkeit von den Gesamtreaktorvolumina für einen minimalen $\dot{V}^Z = 130 \text{ lh}^{-1}$ (entspricht hoher reziproker Katalysatorbelastung) und einen maximalen Zulaufstrom $\dot{V}^Z = 1720 \text{ lh}^{-1}$.

Bezüglich der Darstellung des Gesamtreaktorvolumens sind 2 Varianten möglich:

1. $V^R = V^P$, z.B. mit $V^P = 50 \text{ ml}$
2. $V^R = V^L$, z.B. mit $V^L = 1000 \text{ ml}$



Idealer Rührkessel

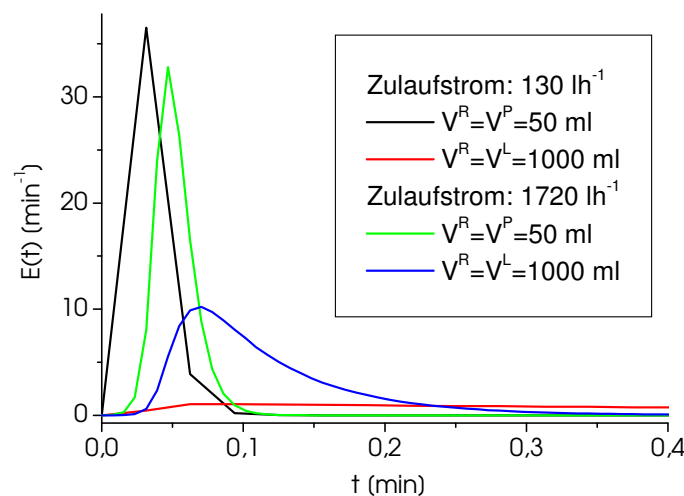


Abb. 4.1.1-3: Einfluss von Reaktorvolumen und Zulaufstrom auf das VWZ -Spektrum

In Abb. 4.1.1-3 sind die Ergebnisse der Parameterstudien dargestellt. Daraus ergibt sich folgendes Fazit:

- Das Gesamtreaktorvolumen V^R darf nicht zu klein gewählt werden, um ideale Vermischung erreichen zu können.
- Bei kleinem Zulaufstrom verbessert sich die Vermischung.
- Bei hohem Durchsatz wird bei kleinem Reaktorvolumen praktisch nie ideale Vermischung erreicht.

4.1.2 Eindimensionaler Pfropfenströmungsreaktor mit Kreislauf

Die Ersatzschaltung des Idealen Rohrreaktors mit Kreislauf wird, wie bereits erläutert, in der Literatur ausschließlich zur Beschreibung der Fluidodynamik des DKR verwendet. Das Kreislaufverhältnis γ stellt den Anpassungsparameter dar und charakterisiert den Grad der Vermischung. Es ist als Quotient aus Kreislaufvolumenstrom und Zulaufvolumenstrom (Gl. 4.1.2-1) definiert. Mit diesem Modell ist es möglich, Abweichungen vom idealen Rührkesselverhalten durch Berechnung des Parameters γ zu charakterisieren. Als Grenzfälle ergeben sich bei:

$\gamma \rightarrow \infty$: Modell des Idealen DKR,

$\gamma = 0$: Ideales Rohrreaktormodell (Pfropfenströmungsmodell).

In Abb. 4.1.2-1 ist die Ersatzschaltung dieses Modells dargestellt. Das Modellgleichungssystem ergibt sich aus einer Bilanz für die Mischstelle „A“ und einer algebraischen Beziehung, die das Verweilzeitverhalten des nicht rückvermischten Strömungsrohres widerspiegelt. Die Zeitfunktion c_T^Z entspricht der Dispersion und Zeitverschiebung des Zulaufes, c_T^E ist die Mischkonzentration aus Zulauf und Kreislauf.

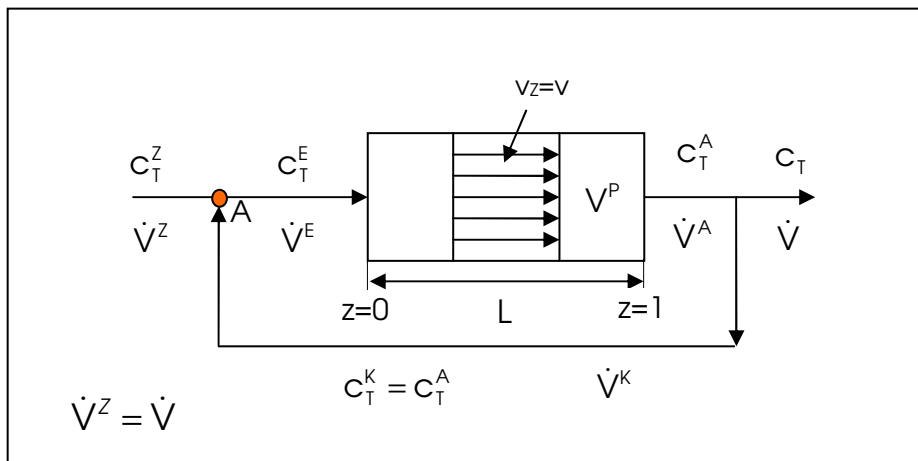


Abb. 4.1.2-1: Ersatzschaltungsmodell des Rohrreaktors mit Kreislauf
($z = z'/L$... dimensionslose Längenkoordinate)

Stoffbilanz des Rohrreaktors:
$$\frac{\partial c_T}{\partial t} + \frac{v}{L} \frac{\partial c_T}{\partial z} = 0, \quad (4.1.2-1)$$

Anfangs- und Randbedingungen: $c_T = 0$ für $t=0$, $c_T^E = 0$ für $z=0$

Geschwindigkeit:
$$v = \frac{L \cdot \dot{V}^Z}{V^P} = \frac{L}{\bar{t}^P} \quad (4.1.2-2)$$

Definition des Kreislaufverhältnisses γ :
$$\gamma = \frac{\dot{V}^K}{\dot{V}^Z} \quad (4.1.2-3)$$

Aus der Knoten- und Stoffbilanz des Rohrreaktors können die Eintritts- und Austrittskonzentrationen ermittelt werden:

Ermittlung der Reaktoreintrittskonzentration aus der Knotenbilanz am Knoten „A“:

$$c_T^Z \cdot \dot{V}^Z + c_T^K \cdot \dot{V}^K = c_T^E \cdot \dot{V}^E. \quad (4.1.2-4)$$

Mit $c_T^K = c_T^A$ und Gl. 4.1.2-3 folgt:
$$c_T^Z \cdot \dot{V}^Z + c_T^A \cdot \gamma \dot{V}^Z = c_T^E \cdot (1 + \gamma) \dot{V}^Z \quad (4.1.2-5)$$

Die Reaktoreintrittskonzentration ergibt sich damit zu:

$$c_T^E = \frac{c_T^Z - \gamma \cdot c_T^A}{(1 + \gamma)}. \quad (4.1.2-6)$$

Für die Austrittskonzentration gilt:
$$c_T^A = c_T^E(t - \bar{t}^P) \quad (4.1.2-7)$$

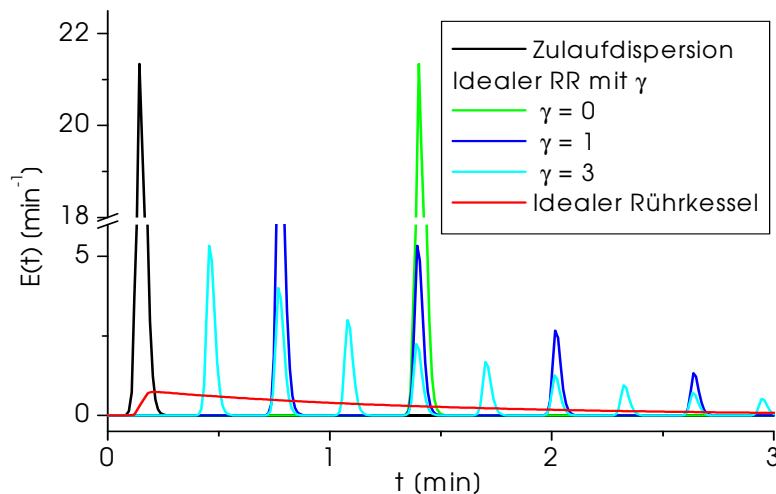


Abb. 4.1.2-2: Funktioneller Verlauf der VWZ-Verteilung (RR mit KL) unter Berücksichtigung der Dispersion des Zulaufstromes im Vergleich zum Idealen Rührkessel

Abb. 4.1.2-2 veranschaulicht qualitativ den Einfluss des Kreislaufverhältnisses im Modell. Ohne Kreislauf verschiebt sich nur das Eingangssignal um die Verweilzeit im Katalysatorraum. Bei $\gamma = 1$ verlässt genau die Hälfte des Tracers den Reaktor, der Rest fließt zurück. Dadurch halbiert sich die Signalamplitude. Da das Tracervolumen halbiert wird, halbiert sich auch die Verweilzeit und damit verdoppelt sich die Frequenz des Signals. Mit jedem weiteren Durchlauf steigt demnach die Frequenz und sinkt die Amplitude, so dass bei sehr hohem Kreislaufverhältnis das Modell des Idealen Rührkessels erreicht wird.

Parameterstudien

Das erreichbare KLV im realen Versuchsreaktor ist von seinem Wirkprinzip abhängig und stellt sich in Abhängigkeit vom vorgegebenen Zulaufstrom proportional ein.

Zur Einschätzung des KLV in Abhängigkeit von der Größe des Leer- bzw. Katalysatorraumes werden im Folgenden Ergebnisse zu qualitativen Parameterstudien vorgestellt. Das Katalysatorvolumen wurde mit $V^P = 50$ ml und das Leerraumvolumen mit $V^L = 500$ ml festgelegt. Die Studien wurden für einen minimalen Zulaufstrom von 130 l h^{-1} durchgeführt. Die Abb. 4.1.2-3 zeigt die Ergebnisse. Hier wird deutlich, dass ab einem KLV > 0 und kleinem Katalysatorraum das KLV keinen Einfluss auf die Vermischung hat, weil die Verweilzeit zu gering ist. Erst bei Berücksichtigung des Leerraumes wirkt sich das KLV aus und zeigt bei dem hier gewählten Beispiel bei einem Wert von $\gamma = 50$ eine gute Übereinstimmung mit dem Modell des Idealen Rührkessels.

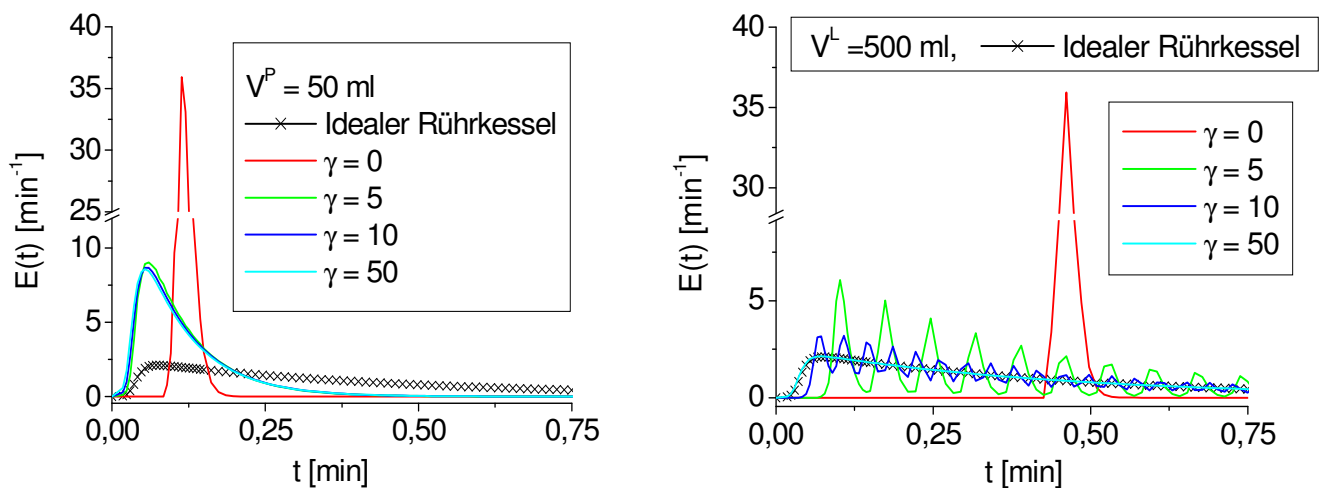


Abb. 4.1.2-3: Ergebnisse der Parameterstudien mit Modell 2 (Zulaufstrom 130 l h^{-1})

Fazit:

- ◆ Bei realistischer Katalysatorraumgröße (50 ml) fehlt der Vermischungsanteil im Leerraum.
- ◆ Man muss den Katalysatorraum in die Größenordnung des Leerraumes vergrößern, um ideales Rührkesselverhalten überhaupt anzunähern. Das zeigt, dass das Literaturmodell besser approximiert, wenn $V^R \approx V^L$ gesetzt wird, weil das Modell nur ein Volumen beinhaltet.

4.1.3 Idealer Rührkessel mit Pfropfenströmungsreaktor im Kreislauf

Im Gegensatz zu den bisher erläuterten Modellen kann mit diesem Modell realistischer zwischen Leer- und Katalysatorraum unterschieden werden. Damit ist es auch möglich, Oszillationen, wie sie beispielsweise im Treibstrahlreaktor auftreten, adäquat zu beschreiben. Das Modell ist demzufolge insbesondere für Treibstrahlreaktoren (s. Abb. 5.2.5-1) geeignet, wobei der Zentralrohrbe-

reich als ideal vermischt (Idealer Rührkessel) und der Außenraum als pfropfendurchströmter Bereich (Idealer Rohrreaktor) angesehen werden kann (s. Abb. 4.1.3-1). Anpassungsparameter sind neben dem Kreislaufverhältnis γ das Reaktorgesamtvolumen V^R und der Volumenanteil α .

Befindet sich der Katalysator im Zentralrohr, wie beispielhaft in der Abb. 5.2.5-1 gezeigt, wird er dem Idealen Rührkessel zugeordnet, sonst dem Rohrreaktor.

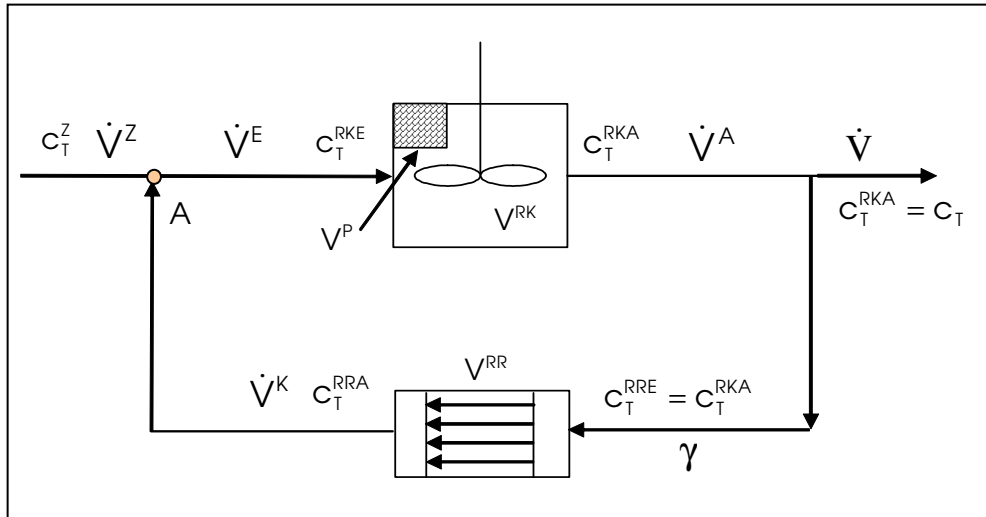


Abb. 4.1.3-1: Ersatzschaltung Modell 3

Ermittlung des Gesamtvolumens:

$$V^R = V^{RK} + V^{RR}; \quad \alpha = \frac{V^{RR}}{V^R}; \quad (1-\alpha) = \frac{V^{RK}}{V^R} \quad (4.1.3-1 \text{ bis } -3)$$

Bilanz am Knoten A:

$$c_T^{RKE} = \frac{c_T^Z + c_T^{RRA} \cdot \gamma}{1 + \gamma} \quad (4.1.3-4)$$

Rührkesselbilanz:

$$\frac{dc_T^{RKA}}{dt} = \frac{c_T^{RKE} - c_T^{RKA}}{\bar{t}^{RK}}, \quad c_T^{RKA} = 0 \text{ bei } t=0 \quad (4.1.3-5)$$

Bilanz am Austritt des Rohrreaktors:

$$c_T^{RRA} = c_T^{RRE} (t - \bar{t}^{RR}) \quad (4.1.3-6)$$

Verweilzeit im Rohrreaktor:

$$\bar{t}^{RR} = \frac{V^{RR}}{\dot{V}^K} \quad (4.1.3-7)$$

Verweilzeit im Rührkessel:

$$\bar{t}^{RK} = \frac{V^{RK}}{\dot{V}^E} \quad (4.1.3-8)$$

Parameterstudien

In den folgenden qualitativen Parameterstudien soll der Einfluss der Parameter α und γ auf das fluiddynamische Verhalten gezeigt werden. Dabei wurde das Gesamtreaktorvolumen V^R als Parameter konstant vorgegeben. Folgende zwei Fälle werden unterschieden:

$$1. \text{ Fall: } \left. \begin{array}{l} \alpha = 0 \\ \alpha = 1 \end{array} \right\} \text{ Grenzfälle, Parameter } \gamma = 0 \dots 50; \quad 2. \text{ Fall: } \left. \begin{array}{l} \gamma = 0 \\ \gamma = 1 \\ \gamma = 5 \\ \gamma = 50 \end{array} \right\} \text{ fest, Parameter } \alpha = 0 \dots 1$$

Für den Aufteilungsfaktor ergeben sich folgende Grenzfälle des Modells:

1. $\alpha = 1$: kein V^{RK} , Modell entspricht dem Literaturmodell \rightarrow *scheinbares* Kreislaufverhältnis,
2. $\alpha = 0$: kein V^{RR} , **also auch kein Kreislaufstrom**, trotzdem Rührkesselverhalten, welches aber nur vorgetäuscht wird.

Parameterstudien zum Einfluss von γ :

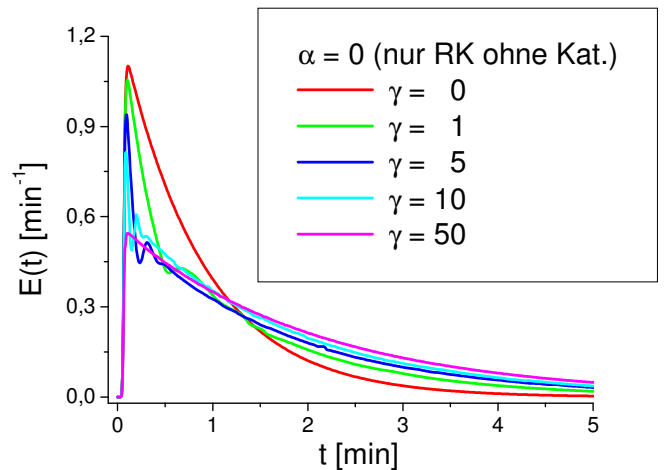
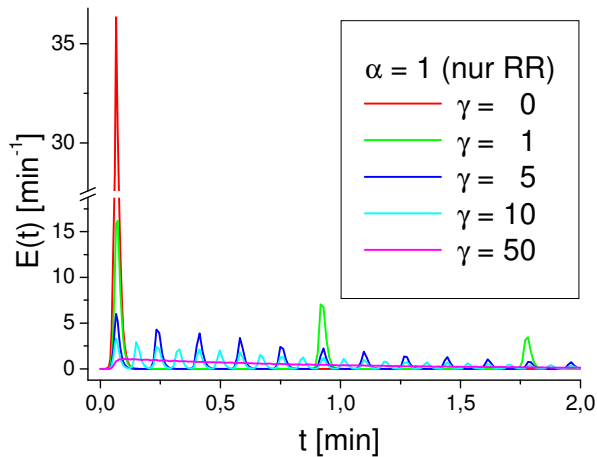


Abb. 4.1.3-2: Variation von γ - Grenzfall 1 für α

Abb. 4.1.3-3: Variation von γ - Grenzfall 2 für α

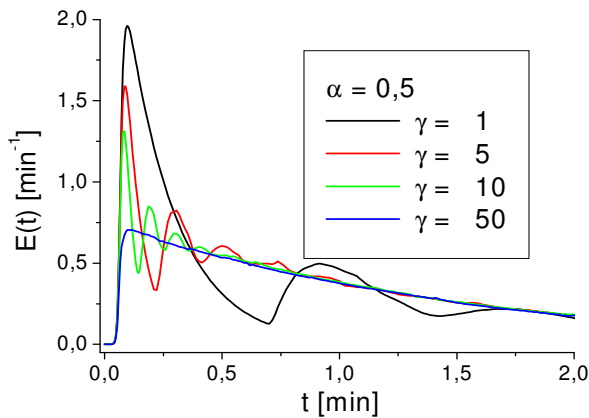


Abb. 4.1.3-4: Variation von γ bei $\alpha = 0.5$

Während eine Variation des KLV für den Fall $\alpha=1$ nach Abb. 4.1.3-2 (Grenzfall 1) sinnvolle Vermischungsverhältnisse charakterisiert, ist das bei $\alpha=0$ nur für $\gamma = 0$ der Fall (Abb. 4.1.3-3), da das Modell des Idealen Rührkessels ohne Kreislauf schon ideale Vermischung beschreibt (Grenzfall 2). Für eine hälftige Aufteilung der Teilvolumina ergeben sich die in Abb. 4.1.3-4 gezeigten Simulationsergebnisse. Ähnliche VZS wurden in der Literatur (65) und bei eigenen fluiddynamischen Experimenten gefunden, so dass dieses Modell zur Beschreibung realer VZS gut geeignet ist.

Parameterstudien zum Einfluss von α :

Die Abb. 4.1.3- 5 bis 7 zeigen den Einfluss des Parameters α für verschiedene Kreislaufverhältnisse. Ab $\gamma=1$ treten die für das Rohrreaktormodell mit Kreislauf typischen Schwingungen auf, welche mit fallendem α gedämpft werden. Bei $\gamma=50$ und $\alpha=1$ (s. Abb. 4.1.3-5) ergibt sich mit diesem Modell der Grenzfall des Literaturmodells (Modell 2), wenn man ab diesem KLV schon von idealer Vermischung ausgeht.

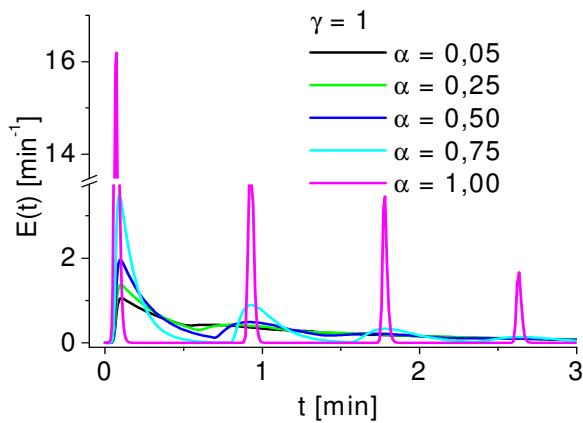


Abb. 4.1.3-5: Einfluss von α bei $\gamma = 1$

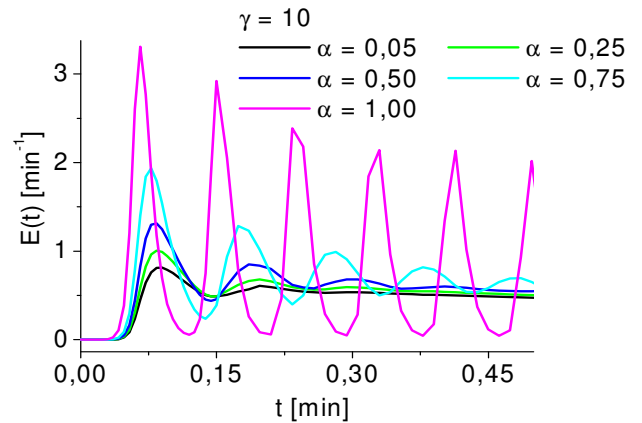


Abb. 4.1.3-6: Einfluss von α bei $\gamma = 10$

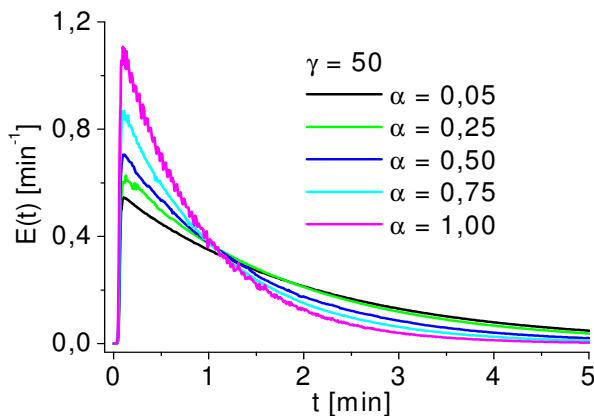


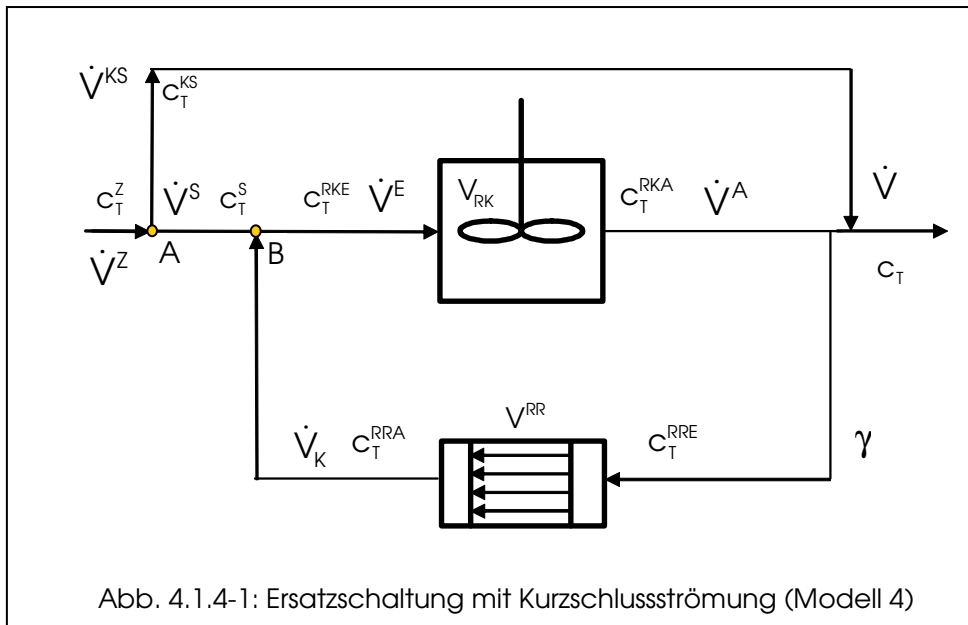
Abb. 4.1.3-7: Einfluss von α bei $\gamma = 50$

Fazit:

- Für $\alpha=1$ entspricht das mit diesem Modell ermittelte γ_{M3} dem „scheinbaren KLV“ des Modells M2 (γ_{M2}) für $V^P=V^R$. Für $\alpha < 1$ gilt das nicht mehr. Das mit diesem Modell erhaltene KLV ist das „wahre“, weil die Größe von Leer- und Katalysatorraum im Modell berücksichtigt werden.
- Die Aufteilung des Gesamtreaktorvolumens in einen ideal durchmischten und einen ideal verdrängten Reaktorteil ermöglicht die modellmäßige Beschreibung von sinusförmigen Verweilzeitspektren, wie sie oftmals in Treibstrahlreaktoren bei geringem Druck und kleinen Durchsätzen beobachtet werden.

4.1.4 Modell 3 mit Kurzschlussströmung

Eine weitere denkbare Variante für eine Ersatzschaltung ist die Erweiterung von Modell 3, indem direkt nach dem Eintritt in die Schaltung eine Kurzschlussströmung vorgesehen wird (Abb. 4.1.4-1). Diese ist bei den realen Reaktoren besonders dann vorhanden, wenn Ein- und Austritt nahe beieinander liegen. Das Modell 3 wird durch den Parameter β erweitert, wobei dieser Parameter den Anteil am Zulaufstrom repräsentiert, der nicht in den Kurzschluss fließt.



Ermittlung des Gesamtvolumens: s. Gl. (4.1.3-1 bis 4.1.3-3)

Bilanz der Volumenströme am Knoten A:

$$\dot{V}^Z = \dot{V}^{KS} + \dot{V}^S \quad (4.1.4-1), \quad \text{mit } \beta = \frac{\dot{V}^S}{\dot{V}^Z} \quad (4.1.4-2), \quad \text{bzw. } (1 - \beta) = \frac{\dot{V}^{KS}}{\dot{V}^Z} \quad (4.1.4-3)$$

Konzentrationsbilanz des Tracers am Knoten A: $c_T^S = c_T^{KS} = c_T^Z$ (4.1.4-4)

Bilanz der Volumenströme am Knoten B:

$$\dot{V}^E = \dot{V}^K + \dot{V}^S \quad (4.1.4-5) \quad \text{mit } \gamma = \frac{\dot{V}^K}{\dot{V}^S} \quad (4.1.4-6)$$

$$\dot{V}^E = \gamma \cdot \dot{V}^S + \dot{V}^S = (1 + \gamma) \dot{V}^S \quad (4.1.4-7)$$

Molbilanz am Knoten B: $\dot{n}_T^{RKE} = \dot{n}_T^K + \dot{n}_T^S$ (4.1.4-8)

bzw. $c_T^{RKE} \cdot \dot{V}^E = c_T^K \cdot \gamma \cdot \dot{V}^S + c_T^S \cdot \dot{V}^S$ (4.1.4-9)

mit Gl. 4.1.4-7 in Gl. 4.1.4-9 gilt: $c_T^{RKE} \cdot (1 + \gamma) \cdot \dot{V}^S = c_T^K \cdot \gamma \cdot \dot{V}^S + c_T^S \cdot \dot{V}^S$ (4.1.4-10)

für c_T^{RKE} gilt mit $c_T^{RKA} = c_T^K = c_T$, $c_T^{RKE} = \frac{(c_T^Z + c_T^{RRA} \cdot \gamma)}{(1 + \gamma)}$ (4.1.4-11)

Rührkesselbilanz:	s. Gl. (4.1.3-5)
Bilanz am Austritt des Rohrreaktors:	s. Gl. (4.1.3-6)
Verweilzeit im Rohrreaktor:	s. Gl. (4.1.3-7)
Verweilzeit im Rührkessel:	s. Gl. (4.1.3-8)

Parameterstudien

Um die Auswirkungen des Kurzschlussanteils zu testen, wurde er im Bereich von 0-30% variiert. Wie Abb. 4.1.4-2 zeigt, hat der Kurzschlussparameter erhebliche Auswirkungen auf den Verlauf der Verweilzeitspektren.

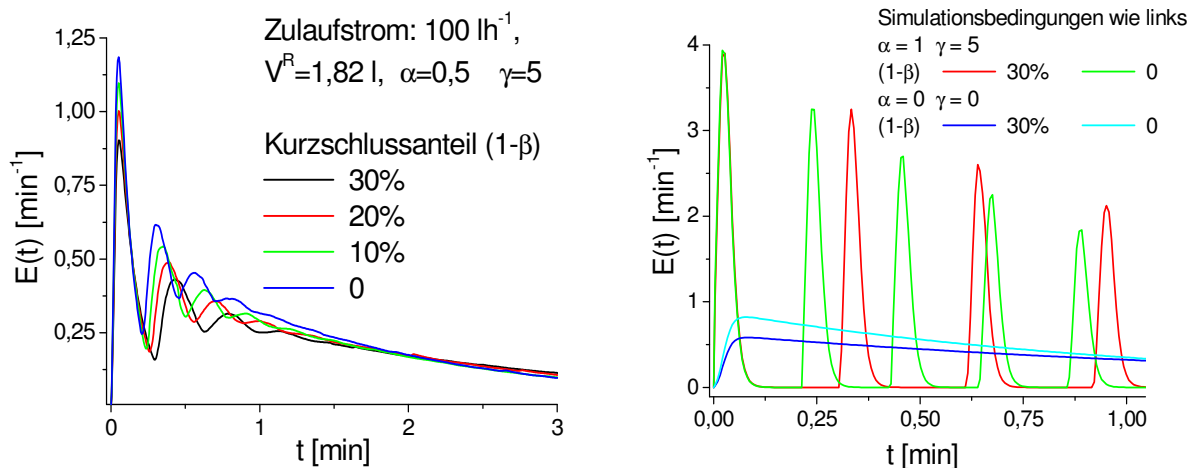


Abb. 4.1.4-2: Parameterstudien zum Einfluss des Kurzschlussanteils (1-β)

Da er schon vor dem Eintritt in die Reaktorverschaltung wirkt, sinkt der Einfluss der Parameter α und γ . Die Vergrößerung des Kurzschlussanteils bewirkt wegen der Verringerung des Volumensstromes durch die Kreislaufschaltung eine Erhöhung der mittleren Verweilzeiten in RR und RK. Bei gleicher Aufteilung der Volumina von RR und RK ($\alpha=0,5$) ist nur eine geringe Ausbildung von Schwingungen zu verzeichnen (Abb. 4.1.4-2 links), deren Amplitude erhöht sich jedoch, wenn nur der RR-Anteil ($\alpha=1, \gamma=5$) berücksichtigt wird (Abb. 4.1.4-2 rechts). Für $\alpha=0$ gilt, dass nur der RK in der Schaltung zu betrachten ist ($\gamma=0$). Auch hier bewirkt der Kurzschluss eine Verweilzeitvergrößerung des Reaktors (Abb. 4.1.4-2 rechts).

Fazit:

Das Modell 4 stellt eine Verbesserung des Modells 3 dar, da es Kurzschlussströmungen, die z.B. im MSR, TBR und HKR auftreten können berücksichtigt. Da es auch die im TSR auftretenden Schwingungen beschreiben kann, ist es zur Beschreibung der VZS in allen Reaktoren geeignet. Sein

Nachteil ist die große Anzahl von Parametern, deren simultane Schätzung aus den gemessenen VZS problematisch sein kann.

4.1.5 Rührkesselkaskade aus zwei Kesseln mit Kreislauf

Resultierend aus der Tatsache, dass die Reaktionsräume der untersuchten Reaktoren durch ihr jeweiliges Durchmischungsorgan (Mehrschichtreaktor und Turboreaktor: Flügelrad, Minimalraumreaktor: Katalysatorkorb, Hubkolbenreaktor: Kolben) getrennt werden, wurde das Modell einer

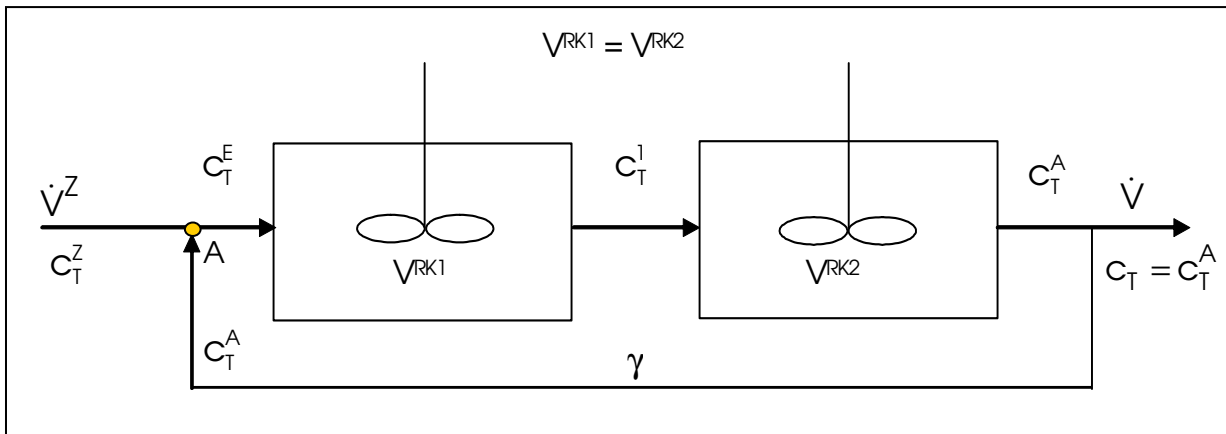


Abb. 4.1.5-1: Ersatzschaltung für Modell M5

Kaskade mit zwei gleichen Kesseln entworfen. Diese Kessel sind in Reihe angeordnet und durch einen Kreislauf verbunden.

Auch dieses Modell (Abb. 4.1.5-1) enthält den Parameter γ . Es stellt eine Variante des nachfolgend dargestellten Apparatespezifischen Modells dar (s. Kap. 4.1.6), wenn der Kurzschluss vernachlässigt wird und sich anstelle der 4 Reaktoren nur 2 im Modell befinden. Es wurden deshalb hier keine gesonderten Parameterstudien durchgeführt, da wesentliche Aspekte von dort auch hier gelten.

Bilanzgleichungen: Bilanz am Knoten A: s. Gl. 4.1.2.5

$$\text{RK 1: } \frac{dc_T^1}{dt} = (c_T^E - c_T^1) \cdot \frac{(1+\gamma) \cdot \dot{V}^Z}{V_{\text{RK1}}} \quad \text{RK 2: } \frac{dc_T^A}{dt} = (c_T^1 - c_T^A) \cdot \frac{(1+\gamma) \cdot \dot{V}^Z}{V_{\text{RK2}}} \quad (4.1.5-1,2)$$

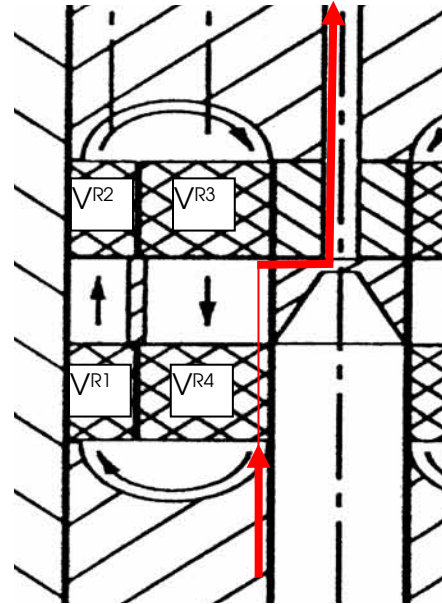
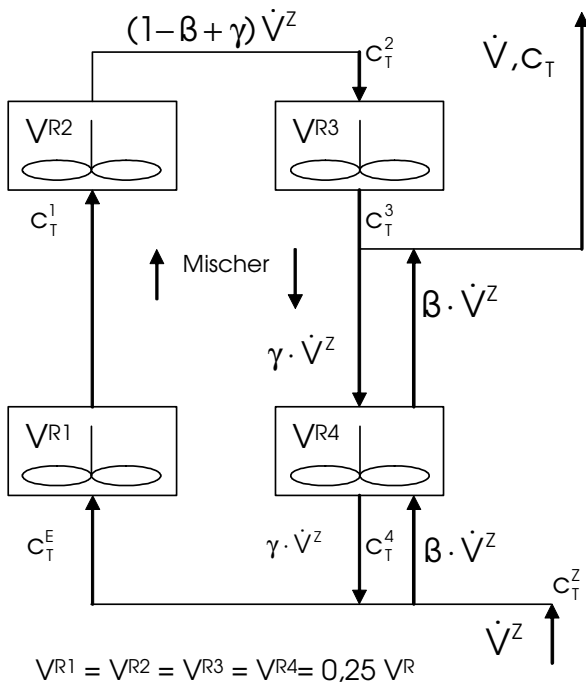
Anfangsbedingung: $c_T^1 = c_T^A = 0$ bei $t=0$

Fazit:

Das Modell 5 beschreibt die Aufteilung des Gesamtreaktorvolumens in zwei gleich große Teilreaktoren mit Idealer Vermischung. Damit sollen Verweilzeitspektren in Reaktoren beschrieben werden, die über gleich große Leer- und Katalysatorräume verfügen (z. B. MRR).

4.1.6 Apparatespezifisches Modell

Zur realitätsnahen Beschreibung der Fluidodynamik vorgegebener Reaktoren ist es auch möglich Modelle zu entwerfen, die die Anordnung von Leer- und Katalysatorräumen und deren tatsächliche Größen relativ genau berücksichtigen.



Durchströmung des Reaktors: Kennzeichnung der benötigten Größen zur Modellierung

Ausschnitt aus Prinzipskizze des MSR zur Erläuterung der Durchströmung

$$c_T^E = \frac{c_T^Z(1-\beta) + c_T^A \cdot \gamma}{(1-\beta + \gamma)} \quad (4.1.6-1)$$

$$\frac{dc_T^1}{dt} = (c_T^E - c_T^1) \frac{(1-\beta + \gamma) \dot{V}^Z}{V^{R1}} \quad (4.1.6-2)$$

$$\frac{dc_T^2}{dt} = (c_T^1 - c_T^2) \frac{(1-\beta + \gamma) \dot{V}^Z}{V^{R2}} \quad (4.1.6-3)$$

$$\frac{dc_T^3}{dt} = (c_T^2 - c_T^3) \frac{(1-\beta + \gamma) \dot{V}^Z}{V^{R3}} \quad (4.1.6-4)$$

$$\frac{dc_T^4}{dt} = (c_T^3 - c_T^4) \frac{\gamma \dot{V}^0}{V^{R4}} + (c_T^Z - c_T^4) \frac{\beta \dot{V}^Z}{V^{R4}} \quad (4.1.6-5)$$

$$c_T = c_T^3(1-\beta) + c_T^4 \cdot \beta = c_T \quad (4.1.6-6)$$

Anfangsbedingung: $c_T^1 = c_T^2 = c_T^3 = c_T^4 = 0$ bei $t=0$

Abb. 4.1.6-1: Darstellung des apparatespezifischen Modells und Bilanzgleichungen der Schaltung (Gleichungen 4.1.6-1 bis 4.1.6-6)

Beispielsweise könnte der Aufbau und die Durchströmung des MSR (Beschreibung siehe Kap. 5.2.3) mit dem in Abb. 4.1.6-1 dargestellten Modell nachvollzogen werden. Dort tritt das Gas von unten in den unteren Gasraum entgegen der Strömungsrichtung des Kreislaufs ein. Der größte Teil des Gases wird vom Kreislaufstrom mitgerissen und durchströmt alle 4 Katalysatorräume. Ein geringer Teil kann jedoch als Kurzschlussströmung über einen Katalysatorraum (V^{R4}) direkt zum Gasaustritt gelangen. Dieser Teil wird als Kurzschluss durch den Parameter β erfasst.

Parameterstudien:

Analog zu den vorgenannten Modellen wurden auch für dieses Modell Parameterstudien mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluss des Kreislaufverhältnisses bei einem niedrigen Zulaufstrom (130 lh^{-1}) und einem hohen Durchsatz (1720 lh^{-1}) zu untersuchen.

Parameterstudien bei Zulaufstrom 130 lh^{-1} :

Abb. 4.1.6-2 zeigt die erwarteten Abhängigkeiten der Traceraustrittskonzentrationen für jeden Einzelkessel (c_{T1} bis c_{T4}). Ist $\gamma = 0$ entspricht das Verweilzeitverhalten dem einer Rührkesselkaskade aus 3 Reaktoren. Beträgt der Kurzschluss 5%, wird der 4. Reaktor nur mit diesem Anteil durchströmt und der Verlauf ist entsprechend flach. Die beiden Bilder zeigen außerdem den Vergleich unterschiedlicher Reaktorvolumina bei gleichem Durchsatz. Bei zu geringem Reaktorvolumen erfolgt fast keine Vermischung, das typische Kaskadenverhalten ist jedoch noch erkennbar. Ergebnisse bei höheren KLV und großem Reaktorvolumen zeigen die Abbn. 4.1.6-3 und 4.1.6-4. Ab hier werden der Übersichtlichkeit halber nur der Austritt aus dem ersten Kessel und der gesamten Schaltung dargestellt. Darauf wird deutlich, dass der Kurzschluss bei hohem Kreislauf keinen Einfluss mehr hat und sich das Vermischungsverhalten immer mehr dem des Idealen Rührkessel annähert.

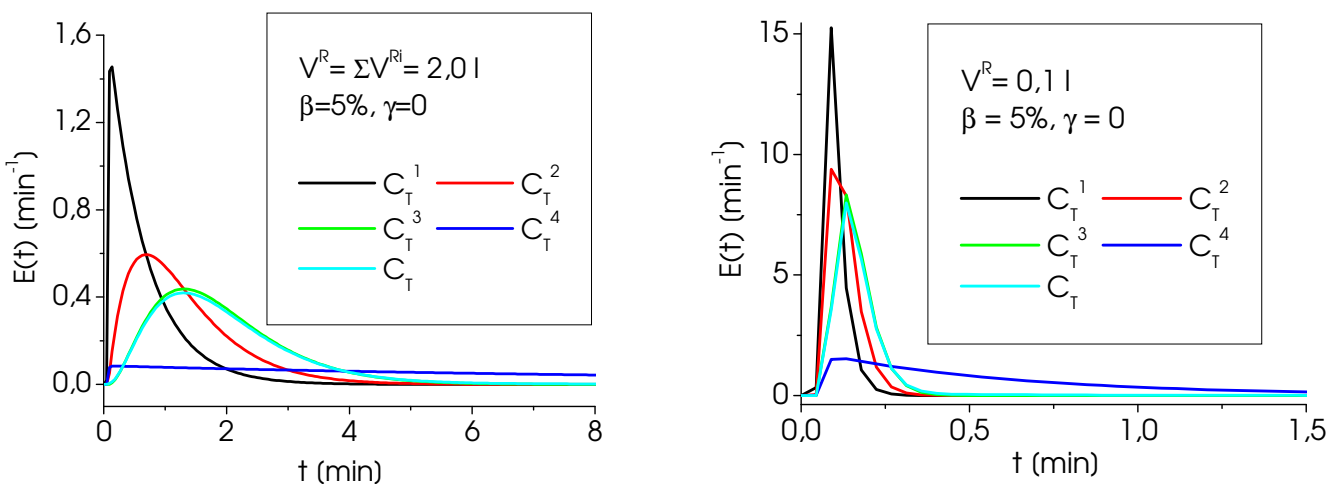


Abb. 4.1.6-2: Ergebnisse der Parametervariation für das apparatespezifische Modell (Variation des Gesamtreaktorvolumens)

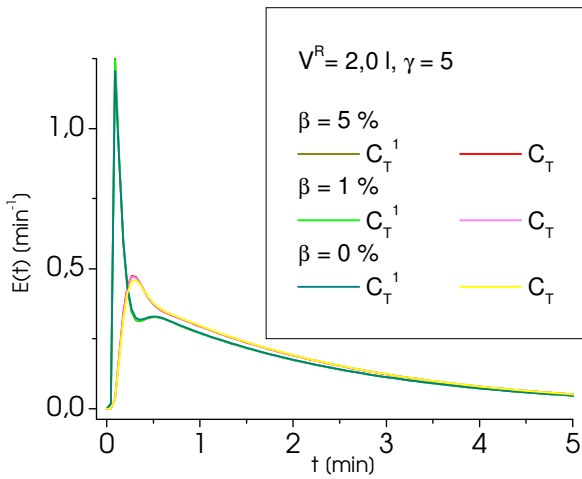


Abb. 4.1.6-3: Einfluss von β bei $\gamma = 5$

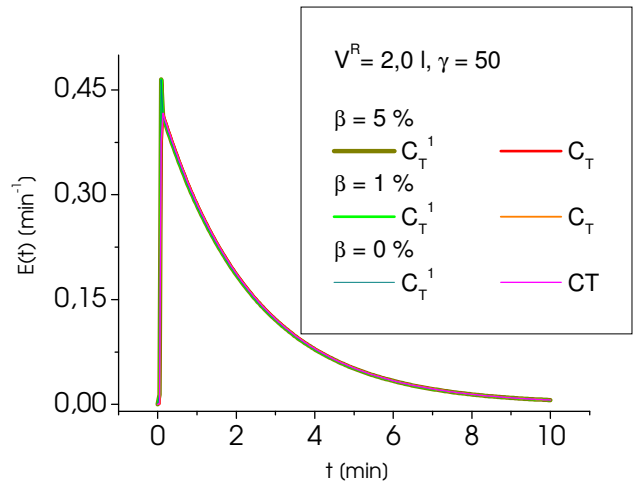


Abb. 4.1.6-4: Einfluss von β bei $\gamma = 50$

Parameterstudien bei Zulaufstrom 1720 l h^{-1} :

Bei hohem Zulaufstrom besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass ein großer Teil dessen den Reaktor über den Kurzschluss verlässt. Deshalb wurde auch ein sehr hoher β -Wert bei den Simulationen getestet.

Die Ergebnisse sind auf den folgenden Abbildungen (4.1.6-5 und 6) dargestellt und zeigen die erwarteten Effekte. Bei dem hohen Zulaufstrom und großem Reaktionsvolumen ist die Verweilzeit hoch und die Verläufe entsprechend flach (links).

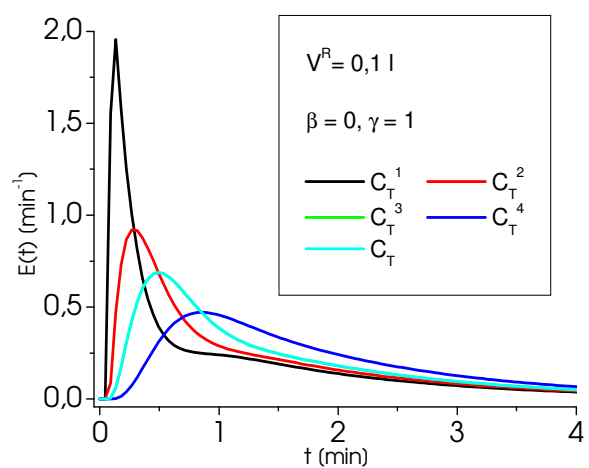
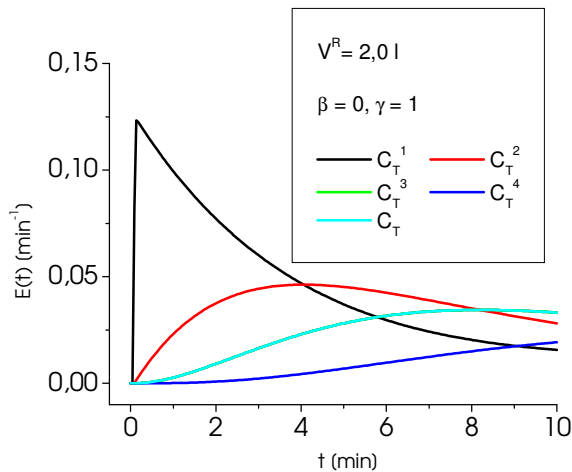


Abb. 4.1.6-5: Simulationen bei einem Zulaufstrom von 1720 l h^{-1} , Variation des Reaktorvolumens bei $\beta=0$

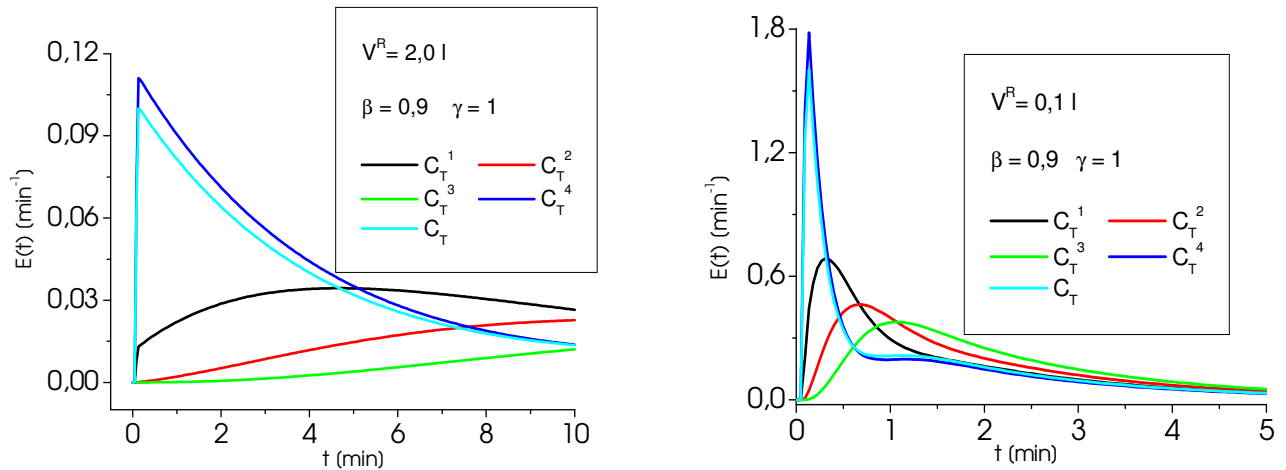


Abb. 4.1.6-6: Simulationen bei einem Zulaufstrom von 1720 l h^{-1} , Variation des Reaktorvolumens bei $\beta=0,9$

Bei gleichem Durchsatz und kleinem Reaktorvolumen (oben rechts) ist typisches Kaskadenverhalten erkennbar, d.h. die Vermischung verbessert sich durch Summation der einzelnen Reaktorvolumina. Die Konzentrationen c_T und c_T^3 sind auf den oberen Abbildungen identisch, weil kein Gas im Kreislauf fließt. Ist der Kurzschlussanteil hoch (Abb. 4.1.6-6) überlagern sich c_T und c_T^4 fast vollständig, wohingegen die Kaskade nahezu nicht durchströmt wird.

Fazit:

Das apparatespezifische Modell weist eine sehr komplexe Struktur auf und enthält 3 Parameter, die simultan geschätzt werden müssen. Es ist deshalb bei der Parameterschätzung mit Problemen beispielsweise bei der Startwertermittlung zu rechnen.

4.2 Erfassung von Messwertverfälschungen unter Reaktionsbedingungen

Das Erkennen von Messwertverfälschungen ist notwendige Voraussetzung zur Evaluierung kinetischer Messdaten. Des Weiteren sollte es Ziel sein, diese zu quantifizieren und gegebenenfalls einzurechnen. Voraussetzung zur Einrechnung ist, wie bereits diskutiert, eine konstante Katalysatoraktivität.

4.2.1 Abschätzungskriterien zur Beurteilung des Gradientenverhaltens

Im Kap. 2.1.2 wurde bereits gezeigt, dass zur Beurteilung des Gradientenverhaltens eines Versuchsreaktors Abschätzungskriterien mit und ohne Kenntnis der Kinetik verwendet werden können. An dieser Stelle wird deren Anwendbarkeit durch Parameterstudien anhand der gewählten Modellreaktion (s. Kap. 2.3) für die Reaktionsschemata I und III geprüft.

Abschätzungskriterium ohne Kenntnis der Kinetik - Temperaturgradient

Das von LUFT und HERBERTZ (21) abgeleitete Abschätzkriterium für den zulässigen Temperaturgradienten (s. Gl. 2.1.2-12) wird in Abb. 4.2.1-1 für das Reaktionsschema I, zwei vorgegebene Umsätze und Eintrittsmolanteile veranschaulicht. Es wird deutlich, dass besonders bei hohem Umsatz und $x_1^z=1$ Mol% die in der Literatur empfohlene tolerierbare Temperaturdifferenz von 3 K erst bei $KL_V > 115$ erreichbar ist. Auch der für die Postulierung idealer Vermischung oft in der Literatur geforderte Mindestwert des KL_V von 15 wird deutlich überschritten. Kleine KL_V sind nur bei geringen Umsätzen ausreichend, das widerspricht aber dem Anspruch, mit dem DKR auch in hohen Umsatzbereichen kinetische Messungen zu ermöglichen.

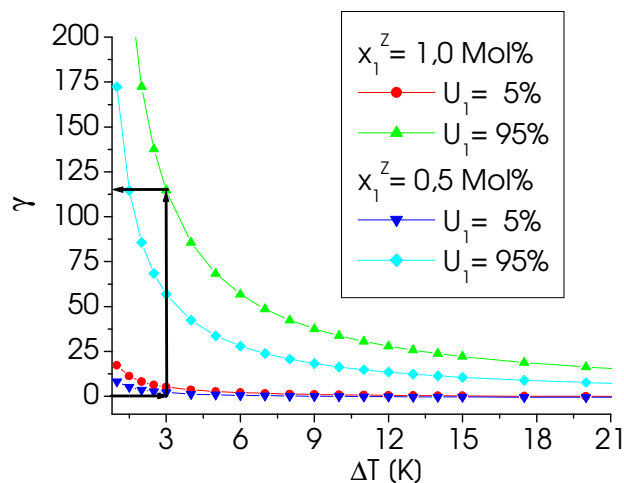


Abb. 4.2.1-1: Erforderliche KL_V für vorgegebene zulässige Temperaturgradienten über der Katalysatorschüttung (Abschätzkriterium nach LUFT und HERBERTZ (21))

Auf die Anwendung des Abschätzungskriteriums für den Konzentrationsgradienten wird an dieser Stelle verzichtet, da die Abhängigkeit des Kriteriums von der Messgenauigkeit der Messeinrichtung, wie bereits angeführt, nicht als geeignet angesehen wird.

Abschätzungskriterium bei Kenntnis der Kinetik

Für die Reaktionsschemata I und III (s. Kap. 2.3) werden die Ergebnisse der Anwendung der Abschätzungskriterien entspr. Gl. 2.1.2-14 in Abb. 4.2.1-2 und 4.2.1-3 gezeigt. Das erforderliche KL_V wurde hier für drei Katalysatormassen und zwei Zulaufströme berechnet.

Für Reaktionsschema I beträgt das erforderliche KL_V 268 für einen zulässigen $\Delta T^{SQ} = 3$ K, bei Reaktionsschema III ca. 430. Der Unterschied resultiert hauptsächlich aus den unterschiedlichen Reaktionsenthalpien, aber auch aus den verschiedenen kinetischen Konstanten.

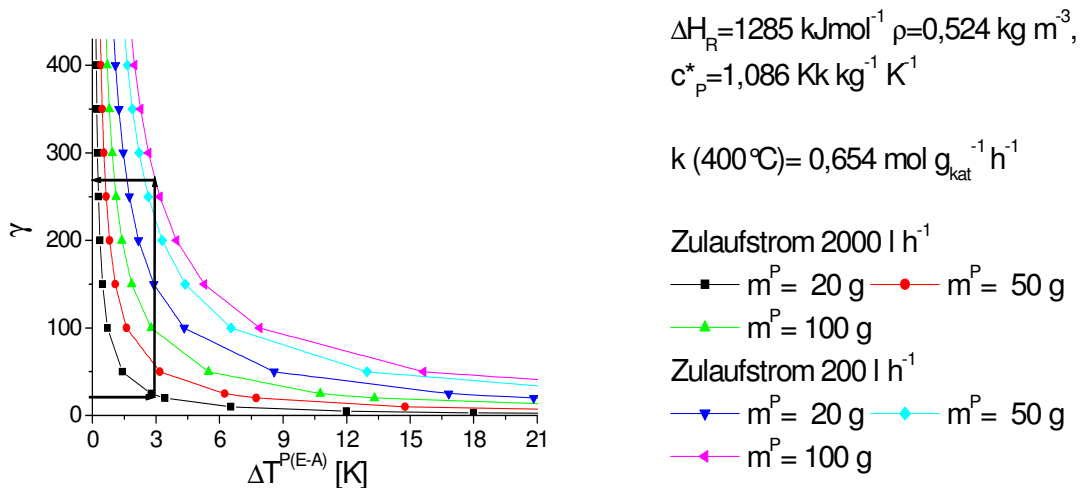


Abb. 4.2.1-2: Reaktionsschema I - Erforderliche KLV für vorgegebene zulässige Temperaturgradienten über der Katalysatorschüttung (Abschätzkriterium nach HERTWIG (22))

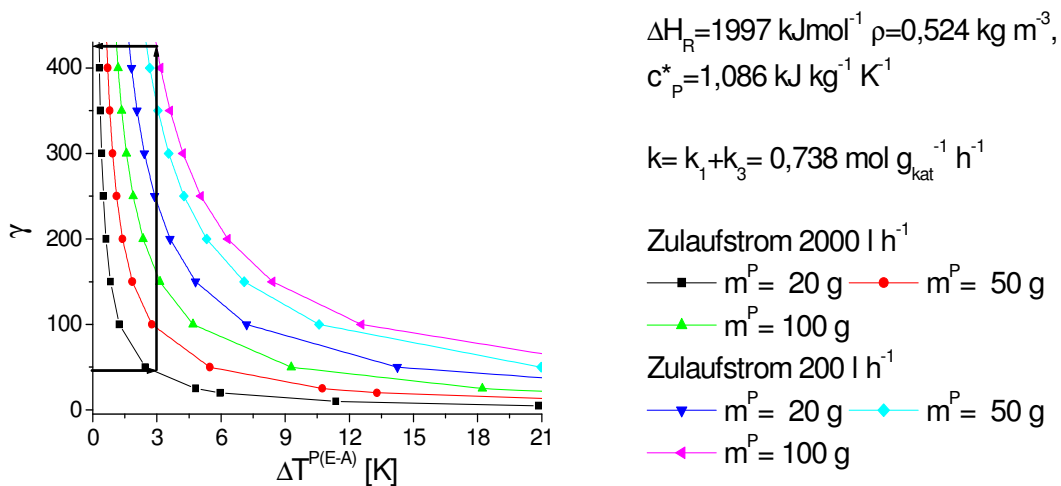


Abb. 4.2.1-3: Reaktionsschema III - Erforderliche KLV für vorgegebene zulässige Temperaturgradienten über der Katalysatorschüttung (Abschätzkriterium nach HERTWIG (22))

Fazit:

- Das erforderliche KLV für eine vorgegebene zulässige Temperaturdifferenz (z. B. 3K) steigt mit der eingesetzten Katalysatormenge und sinkt mit zunehmendem Zulaufstrom.
- Es sollte in Abhängigkeit von der Kinetik bestimmt werden (Literaturdaten verwenden).
- Die mit den Abschätzkriterien erhaltenen Ergebnisse weisen zu hohe erforderliche KLV aus, die im realen DKR nicht erreichbar sind. Sie können lediglich zur groben Abschätzung der Einflussgrößen (z. B. Zulaufstrom, Katalysatormasse) dienen.

Interphasen- und intrapartikuläre Gradienten in Abhängigkeit vom KLV

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung des Gradientenverhaltens im DKR ist durch die Berechnung von Interphasengradienten (vgl. Kap. 2.1.2) gegeben, da hier die weiteren Prozessbedingungen berücksichtigt werden (Wärmetransportparameter, Bettporosität usw.). Für poröse Katalysatorpartikeln sind die intrapartikulären Gradienten ebenfalls zu berücksichtigen, was für die vorliegende Modellreaktion zwar nicht zutrifft, für einen früher im technischen Prozess eingesetzten Katalysator (23, S. 199) aber erforderlich war.

Interphasentemperaturgradient (Gl.2.1.2-16):
$$\Delta T^{\text{SG}} \approx \frac{d^{\text{P}}}{6} \cdot \frac{\rho_s^{\text{P}}}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{1}{\alpha(\gamma)} \cdot \dot{Q}^{\text{P}}(y_1)$$

Interphasenumsatzgradient (Gl.2.1.2-18):
$$\Delta U_1^{\text{SG}} \approx \frac{d}{6} \cdot \frac{\rho_s^{\text{P}}}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{\bar{M}}{x_1^{\text{Z}} \cdot \bar{p}} \cdot \frac{1}{\beta_1(\gamma)} \cdot R_1^{\text{P}}(y_1)$$

Intrapartikulärer Temperaturgradient (Gl. 2.1.2-20):

$$\Delta T_{\text{max}}^{\text{P}} \approx \frac{(d^{\text{P}})^2}{24} \cdot \frac{\rho_s^{\text{P}}}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{1}{\lambda^{\text{P}}} \cdot \dot{Q}^{\text{P}}(y_1) = \Delta T^{\text{SG}}(\gamma) \frac{d^{\text{P}}}{4} \cdot \frac{\alpha(\gamma)}{\lambda^{\text{P}}}$$

Intrapartikulärer Umsatzgradient (Gl. 2.1.2-21):

$$(\Delta U_1^{\text{P}})_{\text{max}} \approx \frac{(d^{\text{P}})^2}{24} \cdot \frac{\rho_s^{\text{P}}}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{\bar{M}}{x_1^{\text{Z}} \cdot \bar{p}} \cdot \frac{1}{D_1^{\text{P}}} \cdot R_1^{\text{P}}(y_1) \approx \Delta U_1^{\text{SG}} \cdot \frac{d^{\text{P}}}{4} \cdot \frac{\beta_1(\gamma)}{D_1^{\text{P}}}$$

Zusammenstellung der benötigten Stoffwerte, Versuchsbedingungen und Korrelationen:

(Temperaturabhängige Stoffwerte wurden für $T^{\text{L}} = 400^{\circ}\text{C}$ ermittelt)

Ermittlung der entstehenden Reaktionswärme: $\dot{Q}(y_1) = \Delta H_{\text{R}} R_1^{\text{P}}(y_1), \quad \Delta H_{\text{R}} = 1285 \text{ kJmol}^{-1}$

Die Berechnungen erfolgen für Reaktionsschema I - Kinetik: $R_1^{\text{P}}(y_1) = -k_{\text{p}}^{\text{E}} p_1^{\text{E}} (1 - \Delta U_1^{\text{SG}})$,

kinetische Konstante: $k_{\text{i}} = 4,122 \cdot 10^8 \exp(-13636/T)$

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_1^{P} wird iterativ bestimmt, indem man sie zuerst bei Gasraumtemperatur (400°C) berechnet, dann der entsprechende Umsatz- und Temperaturgradient in Abhängigkeit vom KLV bestimmt wird und dessen Ergebnis wiederum in der Berechnungsgleichung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit (in Abhängigkeit vom KLV) Verwendung findet.

Partialdruck o-Xylol	$p_1^E = 0,01 \text{ bar}$	in Anlehnung an Versuchsbedingungen der Modellreaktion
Partialdruck O ₂	$p_8^E = 0,21 \text{ bar}$	
Gesamtdruck	$P = 1 \text{ bar}$	
Molanteil o-Xylol (Zulauf)	$x_1^Z = 0,01$	
äquivalenter Partikeldurchmesser des Hohlzylinders 7X7 mm, Wandstärke 2mm	$d^P = 6 \frac{V^P}{A^P} = 6 \cdot \frac{7 \cdot \pi(3,5^2 - 1,5^2)}{2\pi \cdot 3,5 \cdot 7 + 2\pi \cdot 1,5 \cdot 7 + 2\pi(3,5^2 - 1,5^2)} = 4,60 \text{ mm}$	
Dichte der Katalysatorschüttung	$\rho_s^P = 1350 \text{ kg m}^{-3}$	(23, S.199)
Bettporosität	$\varepsilon = 0,42$	(23, S.199)
Durchmesser des Katalysatorraumes	$d_{\text{kat}} = 0,02 \text{ m}$	repräsentativer Mittelwert der eigenen Reaktoren
Fläche des Katalysatorraumes	$A_{\text{kat}} = \frac{\pi}{4} d_{\text{kat}}^2$	
Mittlere Molmasse des Reaktionsgemisches	$\bar{M} = 29,7 \text{ kg kmol}^{-1}$	(23, S.199)
modifizierte mittlere Wärmekapazität des Reaktionsgemisches	$\bar{c}_p^* = 1,068 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	(23, S.199)
Mittlere Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgemisches	$\bar{\lambda}^G = 0,185 \text{ kJ m}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$	(23, S.199)
mittlere Dichte des Reaktionsgemisches	$\bar{\rho} = 0,524 \text{ kg m}^{-3}$	(23, S.199)
dynamische Viskosität	$\bar{\mu} = 0,118 \text{ kg m}^{-1} \text{ h}^{-1}$	(23, S.199)
Dispersionskoeffizient Luft- o-Xylol	$D_1^M = 0,071 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$	(23, S.199)
Dispersionskoeffizient der Komponente 1 im Partikel	$D_1^P = 0,0142 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$	(23, S.199)
Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{\bar{\mu} \cdot \bar{c}_p^*}{\bar{\lambda}^G}$	(23, S.199)
Partikel-Reynoldszahl	$Re(\gamma) = \frac{G(\gamma) d^P}{\bar{\mu}}$	(23, S.199)
Massenstromdichte	$G(\gamma) = \frac{\dot{V}^Z(\gamma)}{A_{\text{kat}}}$	(23, S. 205)
Wärmeübergangskoeffizient „Korn-Gas“ (J /s/m ² /K)	$\alpha(\gamma) = \frac{1,192(1-\varepsilon)^{0,41} Re(\gamma) Pr^{1/3}}{Re(\gamma)^{0,41} - 1,52(1-\varepsilon)^{0,41}} \cdot \frac{\bar{\lambda}^G}{d^P}$	aus: I. CONNACHIE und L. THODOS, <i>AIChE J.</i> 1963 , 9, 60
Stoffübergangskoeffizient „Korn-Gas“ der Komponente 1 (mh ⁻¹)	$\beta_1(\gamma) = \frac{1,127(1-\varepsilon)^{0,41} Re(\gamma) Sc_1^{1/3}}{Re(\gamma)^{0,41} - 1,52(1-\varepsilon)^{0,41}} \cdot \frac{D_1^M}{d^P}$	

Tabelle 4.2.1-1: Stoffwerte, Versuchsbedingungen und Korrelationen zur Gradientenberechnung

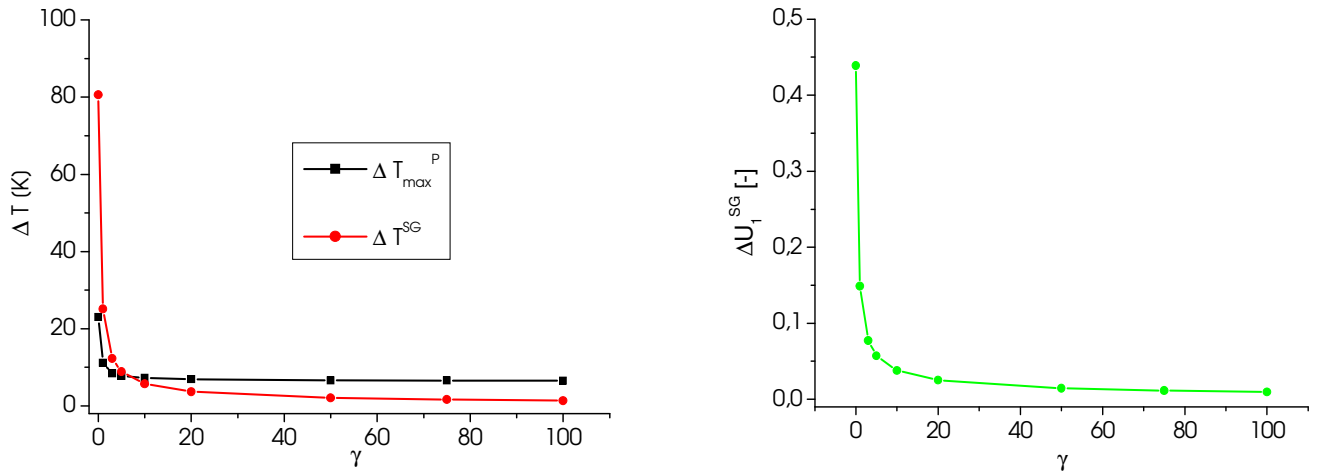


Abb. 4.2.2-1: Temperatur- und Umsatzgradienten in Abhängigkeit vom KLV – intrapartikulärer Gradient und Interphasengradienten

Da gilt: $T^L < T^S < T^P$ und $p_1^L > p_1^S > p_1^P$, konvergieren die Temperatur- und Umsatzgradienten konstanten Endwerten zu, die in Abb. 4.2.2-1 dargestellt sind. Dort wird deutlich, dass die Gradienten vom KLV abhängig sind. Die Temperaturgradienten nehmen schon bei kleinen KLV exponentiell ab, weil der Wärmeübergangskoeffizient α mit dem KLV stark zunimmt und entspr. Gl. 2.1.2-20 auch auf den intrapartikulären Gradienten wirkt. Der intrapartikuläre Umsatzgradient wird mit der angegebenen Gleichung > 1 und ist damit unsinnig, während der Interphasengradient plausibel mit zunehmendem KLV abnimmt.

4.2.2 Korrektur der Reaktionstemperatur

Eine Korrektur der *Reaktionstemperatur* ist dann nicht erforderlich, wenn eine repräsentative Temperatur im Katalysatorraum analog zur Schüttung im technischen Reaktor gemessen werden kann. Bei Quasihomogenität und integrelem Katalysatorraum ist es besser, Messungen an unterschiedlichen Orten in der Schüttung zu realisieren und eine Mittelwertbildung vorzunehmen. Nähere Ausführungen erfolgen dazu im Kap. 6.2.2.1 am Beispiel des Turboreaktors.

4.2.3 Korrektur der Konzentrationen

Eine Korrektur der Konzentrationen ist gemäß Abb. 3.3-1 unter zwei Gesichtspunkten erforderlich. Erstens können Verfälschungen durch ungenügende Vermischung auftreten (s. Fluiddynamik) und zweitens resultierend sie aus dem Auftreten von Blindreaktionen. Für beide Fälle werden im Folgenden Ansätze zur Einrechnung diskutiert.

Korrektur von Verfälschungen durch nicht ideale Vermischung

Auf einen Zusammenhang zwischen der Fluidodynamik (Kreislaufverhältnis) und der Verfälschung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde für eine einfache Reaktion erster Ordnung bereits von GEORGAKOPOULOS et al. (43) hingewiesen. An dieser Stelle soll gezeigt werden, wie sich das KLV für eine beliebig zu wählende Reaktionskinetik auswirkt, d.h. welche Korrektur bei welchem KLV erforderlich ist.

Als Maß zur Beurteilung idealer Vermischung ist das KLV im Rohrreaktormodell mit Kreislauf (hier Modell 2) am besten geeignet, da es nur einen Parameter enthält. Dabei wird in Kauf genommen, dass es nur näherungsweise das wahre KLV approximiert.

Für einfache Reaktionen mit beliebiger Reaktionsordnung wurden bereits in (125) Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe vorgestellt, die zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, eine Korrektur der reaktionskinetischen Daten bezüglich der realen Vermischung des DKR vorzunehmen. Die Ausführungen beschränken sich auf einfache Potenzproduktansätze mit Reaktionsordnungen von 0,5 bis 2 und unterschiedliche Umsätze. Dazu wurde ein Korrekturfaktor $F(\gamma)$ wie folgt definiert:

$$F(\gamma) = \frac{k(\gamma)}{k_{\text{KRK}}} \quad (4.2.3-1)$$

Er beschreibt das Verhältnis der real experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstante $k(\gamma)$ zur Geschwindigkeitskonstanten des idealen Rührkessels k_{KRK} und ist damit ein Maß für die Verfälschung der Kinetik durch unzureichende Vermischung. Es lässt sich für einfache Reaktionen in Abhängigkeit vom Umsatz und vom Kreislaufverhältnis aus den Stoffbilanzen des KRK und der Bilanz des Idealen Pfropfenströmungsreaktors mit Kreislauf durch Lösung algebraischer Gleichungen herleiten. Beispielsweise gilt für eine einfache Reaktion erster Ordnung:

$$F(\gamma) = \frac{k(\gamma)}{k_{\text{KRK}}} = \frac{(1+\gamma)(1-U)}{U} \cdot \ln \frac{(1+\gamma)(1-U)}{1+\gamma(1-U)} \quad (4.2.3-2)$$

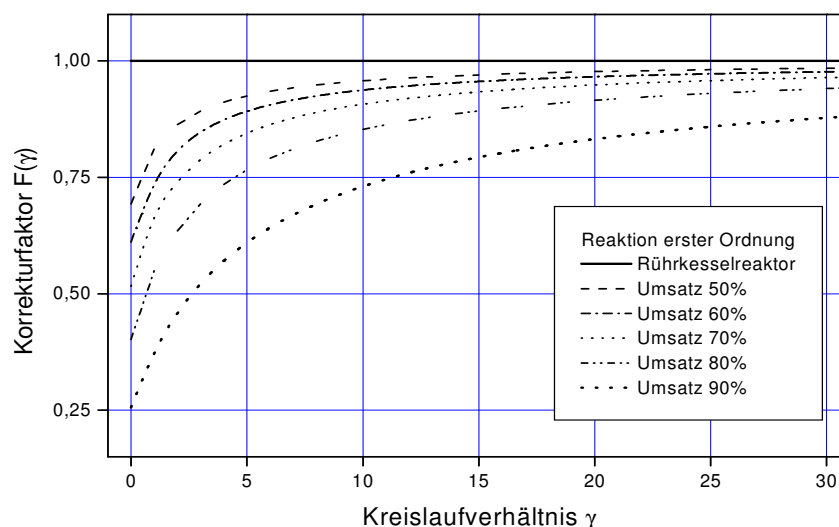


Abb. 4.2.3-1: Korrektur für eine einfache Reaktion erster Ordnung (125)

Aus Abb. 4.2.3-1 folgt, dass besonders bei hohen Umsätzen ein hohes KLV benötigt wird, um ideale Vermischung zu gewährleisten.

Erweiterung auf komplexe kinetische Modelle

Für komplexe kinetische Modelle, die mehr als eine kinetische Konstante oder auch Adsorptionskonstanten enthalten, kann dieser einfache Zusammenhang, wie in Gleichung 4.2.3-2 gezeigt, nicht mehr hergeleitet werden. Dann ist es erforderlich, den Korrekturfaktor komponentenbezogen in Abhängigkeit von den Stoffmengenänderungsgraden bei $\gamma \rightarrow \infty$ und bei dem real gemessenen KLV darzustellen.

$$F_k(\gamma) = \frac{U_k(\gamma)}{U_k(\gamma \rightarrow \infty)} = \frac{U_{k\text{gem}}(\gamma)}{U_{k\text{Korr}}(\gamma \rightarrow \infty)} \quad (4.2.3-3)$$

Mit einem so definierten Korrekturfaktor ist es möglich, für jeden kinetischen Modellansatz komponentenbezogene Korrekturfaktoren zu ermitteln. Dazu wird zur Berechnung des Umsatzes bei $\gamma \rightarrow \infty$ die Stoffbilanz des KRK verwendet, da dort voraussetzungsgemäß ideale Vermischung herrscht, die diesem Grenzumsatz zugeordnet werden kann. Der Umsatz in Abhängigkeit vom KLV wird aus dem Literaturmodell des Idealen Pfropfenströmungsreaktors mit KL (Modell M2 im Kap. 4.1) mit $V^R=V^L$ bestimmt.

Auf der Grundlage der im Kap. 2.3 gewählten Reaktionsschemata I bis IV werden nachfolgend die Korrekturfaktoren $F_k(\gamma)$ für die dort enthaltenen kinetischen Modelle in Abhängigkeit von γ dargestellt. Für die Schemata I bis III existiert nur ein Korrekturfaktor, da nur der Umsatz der Komponente 1 korrigiert werden kann (s. Abb. 4.2.3-2 bis Abb. 4.2.3-4).

(Prozessbedingungen der Simulationsrechnungen: $m^P=50\text{g}$, τ -Bereich= $1-10\text{ghmol}^{-1}$, $T=400^\circ\text{C}$, $p=150\text{kPa}$, kinetische Konstanten je nach Modell (s. Kap. 2.3).)

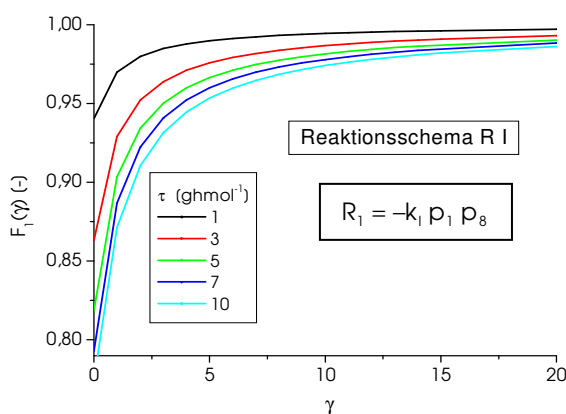


Abb. 4.2.3-2: $F_{1\text{Korr}}(\gamma)$ für Reaktionsschema I

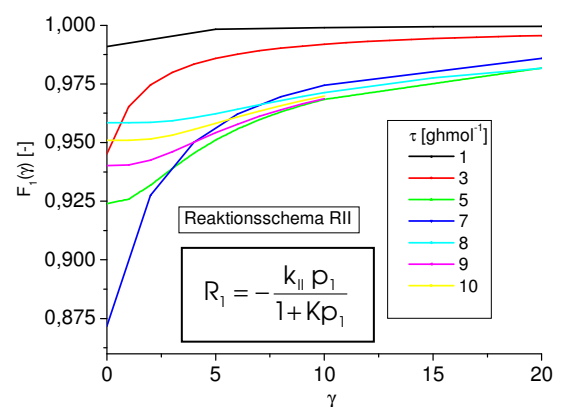


Abb. 4.2.3-3: $F_{1\text{Korr}}(\gamma)$ für Reaktionsschema II

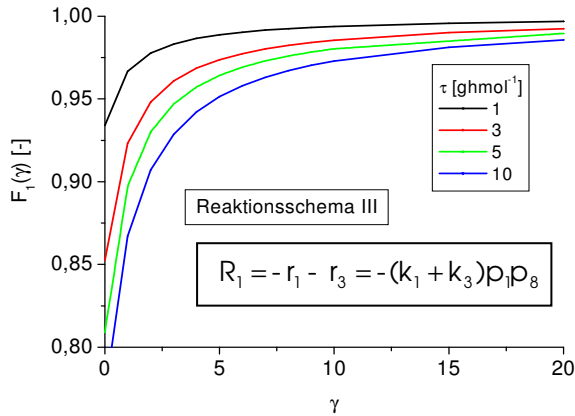


Abb. 4.2.3-4: $F_{1Korr}(\gamma)$ für Reaktionsschema III

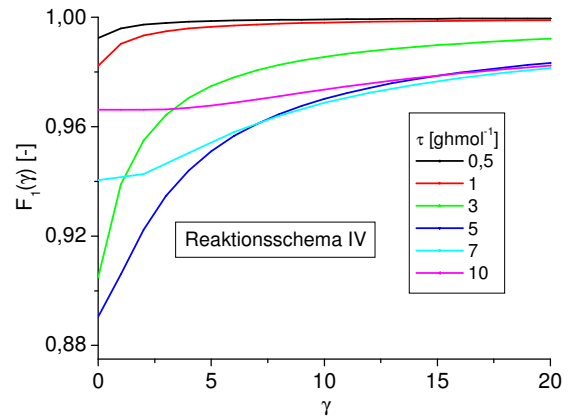


Abb. 4.2.3-5: $F_{1Korr}(\gamma)$ für Reaktionsschema IV

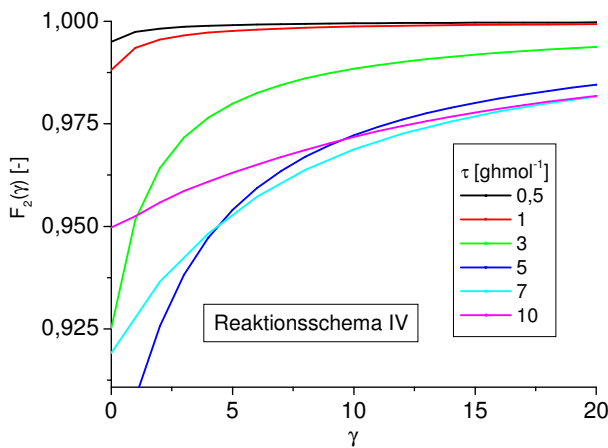


Abb. 4.2.3-6: $F_{2Korr}(\gamma)$ für Reaktionsschema IV

Reaktionsschema IV (kinetisches Modell):

o-Xylol:

$$R_1 = - \frac{(k_1 + k_2 + k_3) \cdot p_1}{1 + \frac{(k_1 + k_2 + k_3) \cdot p_1 + (k_4 + k_5) \cdot p_5 + k_6 \cdot p_2}{k_7 \cdot p_8}}$$

PSA:

$$R_2 = \frac{k_3 \cdot p_1 + k_4 \cdot p_5 - k_6 \cdot p_2}{1 + \frac{(k_1 + k_2 + k_3) \cdot p_1 + (k_4 + k_5) \cdot p_5 + k_6 \cdot p_2}{k_7 \cdot p_8}}$$

Für das komplexe Schema IV können alle Umsätze bzw. Ausbeuten der Schlüsselkomponenten (hier PSA und o-TA) korrigiert werden (s. Abb. 4.2.3-5 und -6). Abb. 4.2.3-6 zeigt den Korrekturfaktor für die Ausbeute an PSA $F_{2Korr}(\gamma)$. Für o-TA wird keine Korrektur durchgeführt, weil die gemessenen Ausbeuten zu gering waren, um sie zu korrigieren. Im Vorgriff auf die experimentellen Ergebnisse im Abschnitt 7.2.2-1 soll nachfolgend die Praktikabilität einer solchen Korrektur am Beispiel eines Standardversuches veranschaulicht werden. Als Messwerte werden die Umsätze (U_{1gem}) und PSA-Ausbeuten ($U_{2A_{gem}}$) in den Versuchsreaktoren unter Standardbedingungen ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T=400^\circ\text{C}$, $p=150 \text{ kPa}$) verwendet (s. Abb.7.2.2-1). Für die Reaktoren, bei denen Doppelversuche durchgeführt wurden, erfolgte eine Mittelwertbildung. Tabelle 4.2.3-1 und Abb. 4.2.3-7 zeigen die erhaltenen Ergebnisse der über das KLV korrigierten Umsätze für RI bis RIV, Tabelle 4.2.3-2 die korrigierten PSA-Ausbeuten für RIV. Die KLV wurden aus den fluiddynamischen Untersuchungen unter Verwendung des Literaturmodells und $V^P=V^R$ ermittelt (s. z. B. für den MRR Abb. 6.1.1-5: bei $T=400^\circ\text{C}$, $n=7000\text{min}^{-1}$ und Zulaufstrom 78 lh^{-1} , (entspr. $\tau= 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$) beträgt $\gamma = 2,24$).

Reaktor	γ	$U_{1 \text{ gem.}}$	F_1 -RI	F_1 -RII	F_1 -RIII	F_1 -RIV	$U_{1 \text{ Korr}}$ RI	$U_{1 \text{ Korr}}$ RII	$U_{1 \text{ Korr}}$ RIII	$U_{1 \text{ Korr}}$ RIV
TBR	3,63	0,72	0,96	0,94	0,95	0,976	0,75	0,76	0,76	0,74
MRR	2,24	0,85	0,94	0,93	0,93	0,96	0,91	0,91	0,91	0,89
MSR	3,04	0,85	0,95	0,94	0,95	0,96	0,89	0,91	0,90	0,88
HKR	9,77	0,98	0,98	0,97	0,98	0,98	0,99	1,01	1,00	0,99
TSR	2,50	0,88	0,94	0,95	0,94	0,96	0,93	0,94	0,94	0,92
MTR1	21,00	0,91	0,99	0,98	0,99	0,98	0,91	0,92	0,91	0,92
MTR3	16,00	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	1,00	1,01	1,00	1,00

Tabelle 4.2.3-1 : Korrigierte o-Xylol-Umsätze

Kriterium für eine sinnvolle Korrektur sind im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmende $U_{1 \text{ Korr}}$ Werte, die die Unabhängigkeit der Kinetikdaten von der Reaktorvariante nachweisen. Gute Ergebnisse der Umsatzkorrektur ergeben sich für den MRR, MSR, TSR und MTR1 (eingerahmte Werte in Abb. 4.2.3-7). Nicht anwendbar und auch unnötig ist eine Umsatzkorrektur, wenn der gemessene Umsatz schon sehr hoch ist ($> 0,98$). Deshalb sind die Ergebnisse für den HKR und MTR3 nicht sinnvoll. Die schlechten Ergebnisse für den TBR weisen darauf hin, dass der gemessene Umsatz nicht nur durch das unzureichende KLV, sondern auch durch die fehlende Zwangsdurchmischung des Katalysatorraumes und vagabundierende Strömung verfälscht wird.

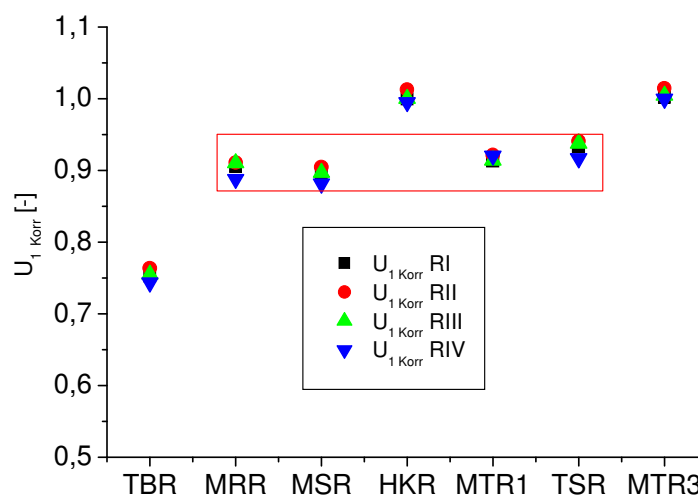


Abb. 4.2.3-7: Korrigierte o- Xylol- Umsätze

Reaktor	γ	U_2^A gem	F_2 - RIV	U_2^A korr
TBR	3,63	0,32	0,94	0,34
MRR	2,24	0,40	0,93	0,43
MSR	3,04	0,57	0,94	0,61
HKR	9,77	0,50	0,97	0,51
TSR	2,50	0,59	0,93	0,63
MTR1	21,00	0,58	0,98	0,59
MTR3	16,00	0,58	0,98	0,59

Tabelle 4.2.3-2 : Korrigierte PSA-Ausbeuten

Die Korrektur der PSA-Ausbeuten erfolgt ebenfalls für alle Reaktoren, auch die, bei denen die Umsatzkorrektur nicht erfolgreich war. Hier werden beim MSR, TSR und beiden MTR gute Ergebnisse erzielt. Wie vorher für den TBR diskutiert, ist die Korrektur der PSA-Ausbeute auch hier deshalb nicht gelungen, weil nicht das KLV, sondern andere verfälschende Effekte die niedrige Ausbeute bedingen. Auch im HKR werden andere verfälschende Ursachen für die nicht erfolgreiche Korrektur gesehen. Im Vergleich der Ausbeuten bei geregelter Gas- bzw. Katalysatorraumtemperatur ergeben sich Unterschiede von 10% (vgl. Abb. 6.4.2-4 und 6.4.2-5). Würde die bei geregelter Katalysatortemperatur gemessene Ausbeute von 0,6 eingesetzt, ergäbe sich eine korrigierte Ausbeute von 0,62, die im Reaktorvergleich besser liegt.

Die gemessenen und korrigierten Umsätze und Ausbeuten des TSR sind trotz guter Einordnung der korrigierten Werte beim Reaktorvergleich kritisch zu sehen. Die Messwerte waren nicht gut reproduzierbar und stark von Nebenreaktionen überlagert. Außerdem sind die Temperaturverhältnisse schwer zu definieren, da durch zu geringe KLV große Temperaturgradienten auftraten. Eine Zuordnung der Temperatur zum Messwert war damit kaum möglich. Unterschiedliche Messwerte ergaben sich auch bei unterschiedlicher Katalysatoranordnung (s. Abb. 6.6.2-3)

Fazit der Anwendung der Korrekturfaktoren:

- Die Anwendung der Korrekturfaktoren dient der Korrektur von Stoffmengenänderungsgraden (Umsatz, Ausbeute), wenn das zugehörige KLV aus fluiddynamischen Untersuchungen bekannt ist.
- Sie können für komplexe Reaktionsschemata und eine beliebige Anzahl von Schlüsselkomponenten definiert werden und sind damit vom kinetischen Modell abhängig.
- Die Unterschiede der Korrekturfaktoren bei den gewählten Beispielen waren gering. Das spricht dafür, dass bei Verwendung einer Literaturkinetik sinnvolle Korrekturfaktoren abgeleitet werden können.
- Umsätze > 98% sind nicht korrigierbar.
- Andere, den Stoffmengenänderungsgrad beeinflussende Faktoren, wie Verfälschungen durch Blindreaktionen, ungenaue Temperaturzuordnung, keine Zwangsdurchströmung der

Katalysatorschicht überlagern die Korrektur, die nur aus Sicht des Vermischungsverhaltens erfolgt. Das zeigt die Grenzen solcher Korrekturmöglichkeiten auf.

Korrektur zur Berücksichtigung von Blindreaktionen durch Einrechnung

Die Gefahr einer Verfälschung der Messergebnisse durch Blindreaktionen ist bei gradientenfreien Reaktoren höher als bei integralen Strömungsrohrreaktoren, da erstere in der Regel im Verhältnis zum Katalysatorraumvolumen wesentlich größere beheizte Oberflächen und Leerraumvolumina aufweisen, die den Ablauf von Blindreaktionen begünstigen.

Eine Messwertverfälschung kann durch folgende Reaktionen auftreten:

- im Reaktionsraum, außerhalb der Katalysatorpartikeln homogen ablaufende Reaktionen,
- durch Reaktorwandmaterial und Einbauten heterogen- katalysierte Reaktionen,
- heterogen wandkatalytisch gestartete Reaktionen, die im Leervolumen des Reaktors homogen ablaufende Reaktionen initiieren.

Erkennt man diese Teilreaktionen nicht, werden sie den gewünschten katalytisch ablaufenden Reaktionen verfälschend mit dem Ergebnis zugeordnet, dass das Kinetikmodell nicht adäquat und für die Reaktormodellierung ungeeignet ist.

Die Zielsetzung der mathematischen Modellierung war die separate Ermittlung des Leerraum- bzw. Wandanteils der Blindreaktionen und ihrer kinetischen Modellierung zur Korrektur der Primärdaten, weil die Versuchsreaktoren je nach Ausführung unterschiedliche Anteile aufweisen. Eine notwendige Voraussetzung dafür ist, dass sich die Teilreaktionen nicht gegenseitig beeinflussen. Die Gesamtstoffänderungsgeschwindigkeit R_i ist damit eine Funktion von drei Teilgeschwindigkeiten:

$$R_i = f (R_i^P, R_i^H, R_i^W) \quad (\text{mol g}_{\text{katal}}^{-1} \text{h}^{-1}) \quad (4.2.3-4)$$

mit R_i^P ($\text{mol g}_{\text{katal}}^{-1} \text{h}^{-1}$), R_i^H ($\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$), R_i^W ($\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$).

Diese muss für jede Komponente i bilanziert werden. R_i^P berücksichtigt die katalytischen Reaktionen bei unverfälscht zu modellierender Kinetik. R_i^H beinhaltet die homogen im Leerraum ablaufenden Reaktionen, also thermisch aktivierte Reaktionen. Der Index „H“ bezieht sich auf den Begriff „homogen“ und damit auf die Reaktionen die im Leerraum ablaufen. R_i^W beschreibt die wandkatalytischen Reaktionen durch Einwirkungen des Reaktormaterials und der Einbauten, wie Siebe, Rührer und Leiteinrichtungen bei unterschiedlichen Leerraum- und Wandtemperaturen. Insbesondere letztere sind vielfach undefiniert, weil die temperierten Wände durch die elektrische Heizung andere Temperaturen als die Einbauten aufweisen können. Deren Temperaturen werden eher vom Gasstrom und durch Wärmeleitvorgänge beeinflusst. Aus dieser bisher nicht berücksichtigten Tatsache resultiert eine der Hauptschwierigkeiten der unabhängigen Modellierung von Blindreaktionen.

Bilanzen

Die Gesamtmolzahländerung einer Komponente i Reaktion ergibt sich bei Berücksichtigung von Blindreaktionen aus der Molzahländerung durch Katalyse und der durch Blindreaktionen, wobei sich die der Blindreaktionen wiederum aus Wandanteil und Homogenreaktionsanteil zusammensetzt:

$$\Delta \dot{n}_i = \Delta \dot{n}_i^P + \Delta \dot{n}_i^B \quad \text{mit} \quad \Delta \dot{n}_i^B = \Delta \dot{n}_i^W + \Delta \dot{n}_i^H \quad (4.2.3-5, 6)$$

Die Molzahländerung durch Wandkatalyse ergibt sich wie folgt:

$$\Delta \dot{n}_i^W = \dot{n}_i^W - \dot{n}_i^{ZW} = A^W \cdot R_i^W \quad (4.2.3-7)$$

Für die homogene Reaktion gilt für die Molzahländerung:

$$\Delta \dot{n}_i^H = \dot{n}_i^H - \dot{n}_i^{ZH} = V^H \cdot R_i^H \quad (4.2.3-8)$$

Für die Teilstoffänderungsgeschwindigkeiten R_i^H und R_i^W sollten kinetische Modellansätze formuliert werden, die theoretisch begründbar sind. Für die wandkatalytische Reaktion wird deshalb ein kinetischer Ansatz gewählt, der eine reaktionskinetische und eine Adsorptionskonstante enthält, da davon ausgegangen wird, dass mindestens ein Reaktionspartner an der katalytisch wirkenden Wandfläche adsorbiert. Für die hier angewendete Modellreaktion wird angenommen, dass das

für *o*-Xylol ($i=1$) zutrifft. Es soll gelten:

$$R_1^W = -\frac{k_1 p_1}{1 + K \cdot p_1} \quad (4.2.3-9)$$

Für den homogenen Anteil wurde ein reaktionskinetisches Modell gewählt, welches sich aus einer Hin- und einer Rückreaktion zusammensetzt. Die Wahl dieses Modells ergab sich bei der Auswertung der experimentellen Untersuchungen zu den Blindreaktionen. Dort wurden Effekte beobachtet, die möglicherweise mit diesem Ansatz zu beschreiben sind. Nähere Ausführungen dazu sind im Kap. 7 enthalten.

$$R_1^H = -k_2 \cdot p_1 + k_{-2} \cdot p_{\Sigma OP} \quad (4.2.3-10)$$

Herangehensweise bei der experimentellen Untersuchung von Blindreaktionen

Durch Experimente ohne Katalysator kann die Molzahländerung durch Blindreaktionen nur summarisch ermittelt werden, da man die Teilreaktionen nicht voneinander entkoppeln kann. Zur Einrechnung der Verfälschungen ist es jedoch erforderlich, die Kinetik der Blindreaktionen zu entkoppeln, um später bei den eigentlichen Kinetikversuchen mit Katalysator eine Korrektur jedes Einzelversuchs in Abhängigkeit vom Versuchsreaktor und den gewählten Versuchsbedingungen vornehmen zu können. Dazu wurde durch Parameterschätzung versucht, eine Entkopplung zu erreichen, indem reaktionskinetische Modelle für Wand- und Homogenreaktionen (entspr. Gl. 4.2.3-9 und 10) aufgestellt und die kinetischen Parameter durch Parameterschätzung bestimmt wurden. Um das Schätzproblem bei der geringen Anzahl von Versuchen gut zu konditionieren, mussten möglichst einfache Ansätze zu formuliert werden.

Die Gesamtmolzahländerung durch beide Blindreaktionsanteile kann aus Messungen ohne Katalysator erhalten werden, indem der Gesamtstoffänderungsgrad U_1^B gemessen wird. Gleichung 4.2.3-5 reduziert sich damit zu:

$$\Delta \dot{n}_i = \Delta \dot{n}_i^B. \quad (4.2.3-11)$$

Für die Komponente o-Xylol ($i=k=1$) lautet der Gesamtstoffänderungsgrad bei Blindreaktion:

$$U_1^B = \frac{\Delta \dot{n}_1^B}{\dot{n}_1^Z}, \text{ woraus folgt: } \Delta \dot{n}_1^B = U_1^B \cdot \dot{n}_1^Z \quad (4.2.3-12, 13)$$

Die Gleichungen 4.2.3-6 und 4.2.3-13 werden gleichgesetzt. Dadurch können aus der Messung der U_1^B die kinetischen Parameter k_1 , k_2 und k_{-2} durch Parameterschätzung ermittelt werden:

$$U_1^B \cdot \dot{n}_1^Z = A^W \cdot \frac{k_1 \cdot p_1}{1 + K \cdot p_1} + V^H (k_2 p_1 - k_{-2} \cdot p_{\Sigma OP}). \quad (4.2.3-14)$$

Bei Anwendung dieser Beziehung ist es nun möglich, durch Variation der Größen *Wandfläche* und *Leerraum* die Anteile von wandkatalytischer und homogener Reaktion zu quantifizieren, indem Versuche ohne Katalysator durchgeführt werden. Dabei sind werkstoff- und baugleiche Versuchsreaktoren zu verwenden, die sich nur durch diese beiden Größen voneinander unterscheiden. Versuche bei gleichen Temperaturen und Verweilzeiten ergeben dann in Abhängigkeit von Leerraum, bzw. Wandfläche unterschiedliche Blindumsätze, die in Gl. 4.2.3-14 eingesetzt, die Ermittlung der gesuchten kinetischen und Adsorptionskonstanten ergeben.

Parameterstudien zum Einfluss der Wandflächen und Leerräume und Ergebnisse der Anpassung dieses Modells an experimentelle Ergebnisse werden im Kap. 7 vorgestellt.

Korrektur zur Berücksichtigung von Blindreaktionen durch Korrekturfaktoren

Eine weitere Möglichkeit der Berücksichtigung von Blindreaktionen ist die Anwendung von Korrekturfaktoren oder Verfälschungsgraden. Unter der Voraussetzung, dass Versuche mit und ohne Katalysator unter vollständig identischen Bedingungen realisiert werden, sind beispielsweise der Umsatz und die Ausbeute jeder Komponente korrigierbar.

Ausgangspunkt bildet die Gesamtmolbilanz der zu korrigierenden Komponente, die sich analog zu Gl. 4.2.3-5 ergibt. Die Molzahländerung durch Katalyse ergibt sich daraus zu

$$\Delta \dot{n}_i^P = \Delta \dot{n}_i - \Delta \dot{n}_i^B. \quad (4.2.3-15)$$

Dabei muss beim Blindreaktionsanteil nicht zwischen Homogen- und Wandanteil unterschieden werden. Als Korrekturfaktor wird das Verhältnis gemessener Molzahländerung bei rein katalytischer Reaktion zur Molzahländerung der Gesamtreaktion gebildet:

$$F_i = \frac{\Delta \dot{n}_i^P}{\Delta \dot{n}_i} \quad 0 \leq F_i \leq 1 \quad (4.2.3-16)$$

Für die erforderlichen $\Delta \dot{n}_i$ werden komponentenabhängig die im Versuch gemessenen Umsätze bzw. Ausbeuten eingesetzt.

Definition des Umsatzes:
$$U_i^U = \frac{\dot{n}_i^Z - \dot{n}_i}{\dot{n}_i^Z} = \frac{\Delta \dot{n}_i}{\dot{n}_i^Z} \quad (4.2.3-17)$$

Definition der Ausbeute:
$$U_i^A = \frac{\Delta \dot{n}_i}{v_i^H \cdot \dot{n}_i^Z} \quad (4.2.3-18)$$

für PSA gilt z. B.:
$$U_2^A = \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1^Z}, \text{ wenn } \dot{n}_2^Z = 0. \quad (4.2.3-19)$$

Als Korrekturfaktor für PSA kann damit geschrieben werden:

$$F_2 = \frac{U_2^{A \text{ Ges}} - U_2^{A \text{ Blind}}}{U_2^{A \text{ Ges}}}. \quad (4.2.3-20)$$

Die vorgestellte Methode wird als sehr aufwändig eingeschätzt, da der Korrekturfaktor für den gesamten zu untersuchenden Bereich und für jede Komponente, die bei Blindversuchen auftritt, ermittelt werden muss. Er stellt auch nur eine integrale Größe dar, da zwischen Wand- und Homogenanteil nicht unterschieden werden kann. Der Methode der Einrechnung durch Anwendung kinetischer Modellansätze, wie oben beschrieben, ist deshalb der Vorzug zu geben.

5.1 Methodische Vorgehensweise

Die experimentellen Untersuchungen werden gemäß den Ausführungen in Kap. 3 (vgl. Abb. 3.3-1) unter den Gesichtspunkten FLUIDDYNAMIK, d.h. ohne Reaktion und STOFFLICHE UMSETZUNG mit Ablauf der Modellreaktion (vgl. Kap. 2.3) in zwei Komplexen, also auch in zwei Versuchsanlagen durchgeführt.

Im Komplex FLUIDDYNAMIK geht es darum, durch VWZ-Messungen über das KLV verallgemeinerungsfähige Aussagen zur reaktionsspezifischen Reaktorauswahl und -ausführung zu treffen. Dazu werden Versuchsreaktoren mit unterschiedlichem Wirkprinzip (Realisierung der Vermischung) und unterschiedlicher Konstruktion (z. B. Anzahl und Anordnung der Katalysatorräume) verwendet.

Im Komplex STOFFLICHE UMSETZUNG werden die gleichen Reaktoren eingesetzt, um die vorher theoretisch diskutierten Nichtidealitäten reaktorspezifisch zu charakterisieren und damit den Problembereich „Messwertverfälschungen“ zu objektivieren.

Zur Erkennung der Messwertverfälschungen muss die Modellreaktion günstig ausgewählt werden, was in Kap. 2.3 bereits diskutiert wurde. Zusätzlich sind für die Tests verschärfte Prüfbedingungen zu realisieren. Da ein Hochleistungskatalysator eingesetzt werden sollte waren seine Abmessungen nicht frei wählbar (Hohlzylinder mit großen äußeren Abmessungen). Trotzdem sollten fluiddynamisch hohe Anforderungen an die Versuchsreaktoren gestellt werden. Deshalb wurden die Hohlzylinder geteilt, ineinander verkeilt und sorgfältig in die Katalysatorräume eingeschichtet. Damit konnten sehr kleine Bettporositäten realisiert werden, was einer drastischen Reduzierung des freien Strömungsquerschnittes entspricht. So wurden die Verhältnisse bei großen Druckverlusten simuliert, wie sie bei kleinen Partikeldurchmessern auftreten. Diese Technik war auch erforderlich, um die großen Partikeln in den kleinen Katalysatorräumen zu platzieren.

Zur Quantifizierung der Reproduzierbarkeit des Versuchsreaktors selbst erfolgten bei ausgewählten Reaktorvarianten einmal zweifach wiederholte Simultanversuche in zwei *baugleichen* Reaktorausführungen. Andererseits erfolgte ein Quervergleich zwischen *unterschiedlich* ausgeführten Reaktorvarianten zur Quantifizierung des „Apparateinflusses“ auf die Kinetikmesswerte, der bei idealem Verhalten vernachlässigbar gering sein muss. Zur Beurteilung der gradientenfreien Arbeitsweise wurden des Weiteren Variationen des Ortes der Zusp eisung und Entnahme der Reaktanden vorgenommen.

5.2 Eingesetzte Versuchsreaktoren

In der Professur „Reaktionstechnik“ der Martin-Luther Universität Halle standen der Minimalraumreaktor (25), der Mehrschichtreaktor (26) und der Hubkolbenreaktor (27) des Baukastensystems gradientenfreier Reaktoren (24) in zwei baugleichen Varianten zur Verfügung. Ergänzend dazu wurden ein Turboreaktor (126) in zweifacher Ausführung eingesetzt und eine Weiterentwicklung, der modulare Turboreaktor (127) in einer einstufigen und einer dreistufigen Variante. Ein weiterer getesteter Reaktortyp ist ein Treibstrahlreaktor (138).

Eine zusammenfassende Charakterisierung dieser Reaktoren erfolgte bereits im Kap. 2.2 in Tabelle 2.2-3. Nachfolgend werden die Reaktoren kurz beschrieben.

5.2.1 Minimalraumreaktor (MRR)

Der Minimalraumreaktor (25) (s. Abb. 5.2.1-1) wurde für die Untersuchung von heterogen-gaskatalytischen Prozessen entwickelt, bei denen unerwünschte, thermisch initiierte Nebenreaktionen ablaufen. Der Reaktor weist dementsprechend einen sehr kleinen Leerraum auf. Der Katalysatorraum hat ein Volumen von 22 cm³. Oberhalb und unterhalb der Drehscheibe sind Verdränger angeordnet, die den Leerraum minimieren. Durch zwei Schrägringe im Bereich des Katalysatorkorbes wird ein schräg liegender, ringförmiger Hohlraum gebildet.

Der Rotor wird mit einem Asynchronmotor mit Frequenzumrichter betrieben. Die Welle trägt eine Drehscheibe, auf der sich außen der perforierte, ringförmige Katalysatorkorb befindet. Dieser umlaufende, sehr oberflächenraue Korb versetzt den Leerringraum durch Reibungs-

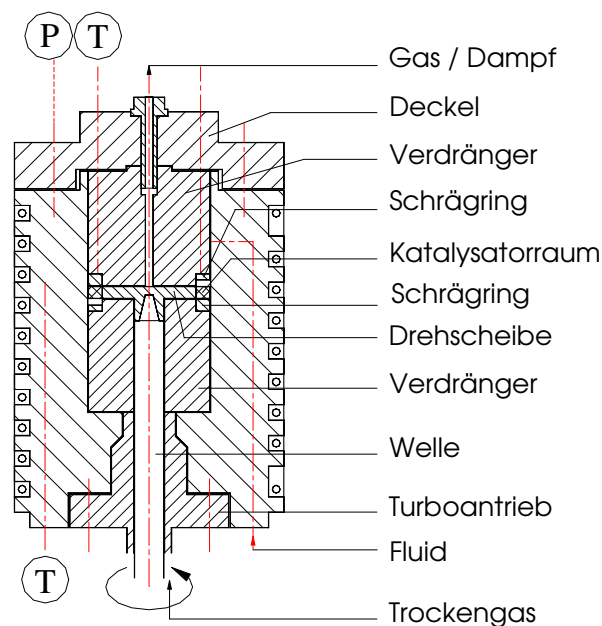


Abb. 5.2.1-1: Schematische Darstellung des Minimalraumreaktors (25)

kräfte in Rotation, wobei das Gas in Form einer Axialschwingung den Katalysatorraum bei jeder Umdrehung durchströmt.

Bedingt durch die Anordnung des Katalysators in einer Drehscheibe sind bei dieser Reaktorvariante lediglich Temperaturmessungen im oberen Leerraum sowie im Mantel möglich. Zur Bestimmung des Druckes sowie zur Gas-, Dampf- und Flüssigkeitszuführung stehen verschiedene Stutzen zur Verfügung.

5.2.2 Turboreaktor (TBR)

Bei der Entwicklung des Turboreaktors (126) (s. Abb. 5.2.2-1) wurde durch einen radial durchströmten Ringraum der Druckverlust in der Katalysatorschüttung minimiert.

Das Gas wird mit zwei rotierenden Flügelrädern, die gegenläufig wirken, umgewälzt. Durch beide wird das Gas in den Innenraum des Reaktors geleitet und strömt dann radial durch

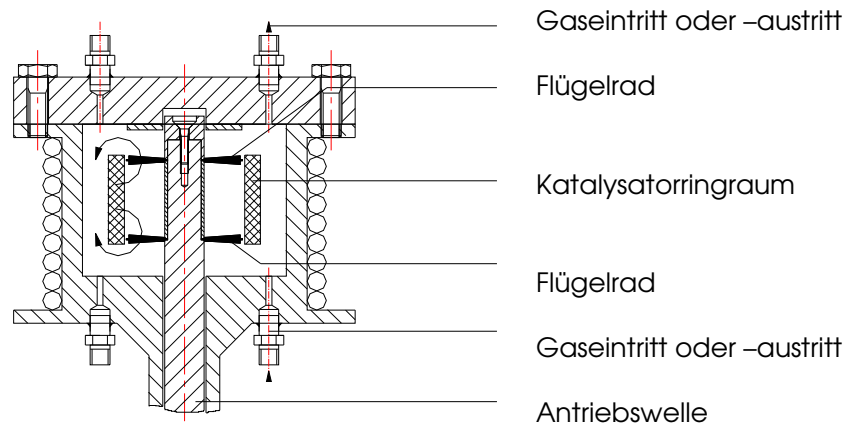


Abb. 5.2.2-1: Schematische Darstellung des Turboreaktors (126)

die dünne Katalysatorschicht im Ringraum. Es entstehen damit zwei untereinander verbundene Gaskreisläufe. Die Anordnung des Katalysators in einem schmalen Raum verringert den Druckverlust und die Gefahr der Gradientenbildung. Die wenigen Einbauten innerhalb des Reaktionsraumes bieten für auftretende Blindreaktionen nur wenig Reaktionsfläche, jedoch besitzt der Reaktor ein relativ großes Leervolumen (547 cm^3) im Vergleich zum Katalysatorvolumen (53 cm^3).

Temperatur- und Druckmessungen sind an mehreren Stellen im Reaktor möglich. Die Reaktionspartner (Gas, Dampf) können am Boden, dem Deckel und seitlich in oder aus dem Reaktionsraum geführt werden.

5.2.3 Mehrschichtreaktor (MSR)

Der Mehrschichtreaktor (26) (s. Abb. 5.2.3-1) wurde für den Einsatz großer Katalysatorprobenmengen bis zu 88 cm^3 entwickelt. Solche Probenmengen sind zur Charakterisierung von Produktionschargen für Industriereaktoren und zur Untersuchung von Katalysatoren geringer Aktivität notwendig. Bei der Anordnung größerer Katalysatormengen in gradientenfreien Reaktoren besteht das Problem, dass Katalysatorräume mit einem großen Höhen-Durchmesser-Verhältnis axiale Gradienten begünstigen, in Katalysatorräumen mit kleinem Höhen-Durchmesser-Verhältnis besteht dagegen die Gefahr der Ausbildung radialer Gradienten. Diese Problematik wurde im Mehrschichtreaktor dadurch gelöst, dass die Katalysatorprobe in vier flachen Ringräumen angeordnet wurde. Der Antrieb des Reaktors erfolgt mit einem Asynchronmotor mit Frequenzumrichter, über eine Magnetkraftkupplung, die statisch abgedichtet ist.

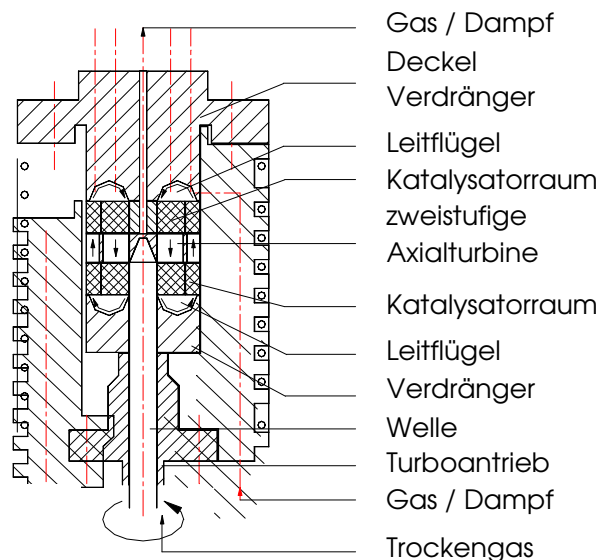


Abb. 5.2.3-1: Schematische Darstellung des MSR (26)

Die vier flach ausgeführten Räume mit einem Volumen von je 22 cm^3 befinden sich oberhalb und unterhalb der Axialturbine. Die Flügel der Laufradkränze dieser Turbine sind in entgegengesetzter axialer Förderrichtung angeordnet. Der jeweilige Anstellwinkel bewirkt gleich große axiale Schubkräfte auf das Gas. Innerhalb des Grundkörpers sind boden- und deckelseitig Verdränger angeordnet, die den Leerraum eingrenzen und den Gasstrom umleiten. Der Gesamtleerraum des Reaktors beträgt 300 cm^3 . Der Reaktor bietet die Möglichkeit der Temperaturmessung im oberen Katalysatorkorb (im äußeren und inneren Raum), im oberen Leerraum sowie im Mantel und der Druckmessung. Für die Gas-, Dampf- und Flüssigkeitszuführung ste-

hen verschiedene Stützen zur Verfügung. Durch die Konstruktion ist keine Zwangsdurchströmung aller Katalysatorschichten gewährleistet.

5.2.4 Hubkolbenreaktor (HKR) (27)

Beim Hubkolbenreaktor (27) (s. Abb. 5.2.4-1) ist der Katalysator fest in einer mittig angeordneten Patrone fixiert. Durch einen Hubantrieb und seine Einbauten arbeitet der Reaktor nach dem Verdrängungsprinzip. Die Axialschwingung des Kolbens bewirkt eine pulsierende Gasströmung. Die Katalysatorpatrone ragt zentral in die oben offene Ausstülpung des Kolbens und wird dadurch zwangsdurchströmt. Das ist aus fluiddynamischer Sicht der größte Vorteil dieses Reaktortyps. Der Katalysatorraum selbst ermöglicht den Einsatz von 44 cm^3 Partikeln.

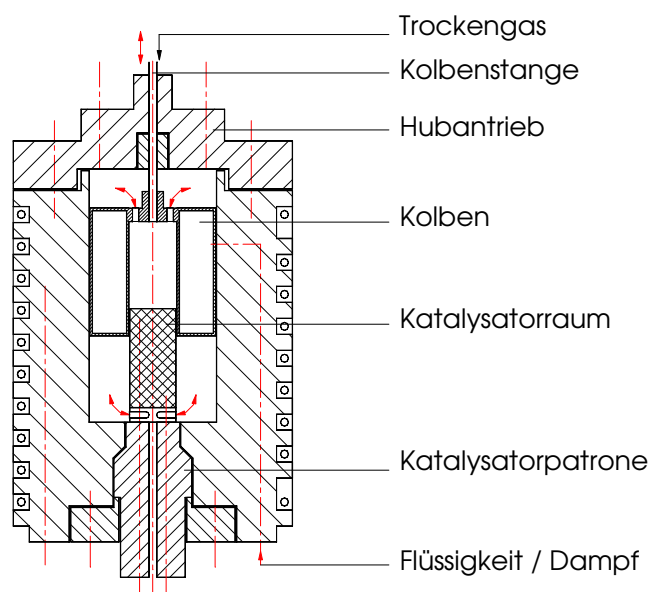


Abb. 5.2.4-1: Schematische Darstellung des HKR (27)

Der periodische Richtungswechsel des Gasstroms und die Änderung der Gasgeschwindigkeit behindern die Ausbildung einer stagnierenden Grenzschicht und die Bildung von stationären Interphasengradienten. Durch den konstruktionsbedingt großen Leerraum und die großen Wandflächen wird das Auftreten von Blindreaktionen bei kinetischen Untersuchungen begünstigt.

Die wechselseitige Durchströmung begünstigt das Flattern und demzufolge die Auflockerung der Katalysatorpartikeln. Sie begünstigt den Katalysatorabrieb und dessen Ablagerung im Kolben. Der Reaktor eignet sich demzufolge nicht für Langzeitversuche mit nicht abriebfesten Partikeln.

Die Anordnung des Katalysators im Festbett ermöglicht Temperaturmessstellen an beliebigen Stellen in der Patrone sowie im Leerraum oberhalb des Kolbens und im Reaktormantel. Für die

Druckmessung, die Zuspesung und Entnahme der Reaktionspartner sind bei diesem Reaktor Stutzen im Reaktordeckel und in der Katalysatorpatrone vorgesehen.

5.2.5 Treibstrahlreaktor (TSR)

Die Motivation, diesen Reaktortyp einzubeziehen bestand darin, auch einen Versuchsreaktor ohne beweglichen Mischer zu testen (138). Da dieser Reaktortyp bevorzugt für Druckreaktionen in flüssiger Phase entwickelt wurde, sollte überprüft werden, ob er sich für Normaldruckreaktionen gas-katalytischer Reaktionen bei höheren Temperaturen eignet. Unter diesen Bedingungen ist die Dichte bekanntlich relativ gering, was der Ausnutzung des Treibstrahlprinzips entgegensteht.

Da er ohne bewegte Einbauten arbeitet, ist er wenig stör anfällig und billig herzustellen.

Das KLV kann durch die Auswahl der Düse beeinflusst werden. Während eines Versuches ist eine Einflussnahme auf das KLV jedoch nicht möglich.

Für die gradientenfreie Arbeitsweise ist es wichtig, die Anordnung des Katalysatorraumes, in Verbindung mit der Anordnung des Reaktandenaustrittes bei Eindüsung am Kopf, günstig vorzunehmen. In der ersten Arbeit zur Dimensionierung des TSR für festbettkatalytische Kinetikversuche von JUST und WERMANN (128) wird vorgeschlagen, den Katalysatorraum im Zentralrohr unmittelbar nach der Mischstrecke und den Reaktorausstritt unten am Boden anzuordnen (Variante 1). Das sichert die Zwangsdurchströmung mit minimalem Druckverlust in der Rückführung. Bei den

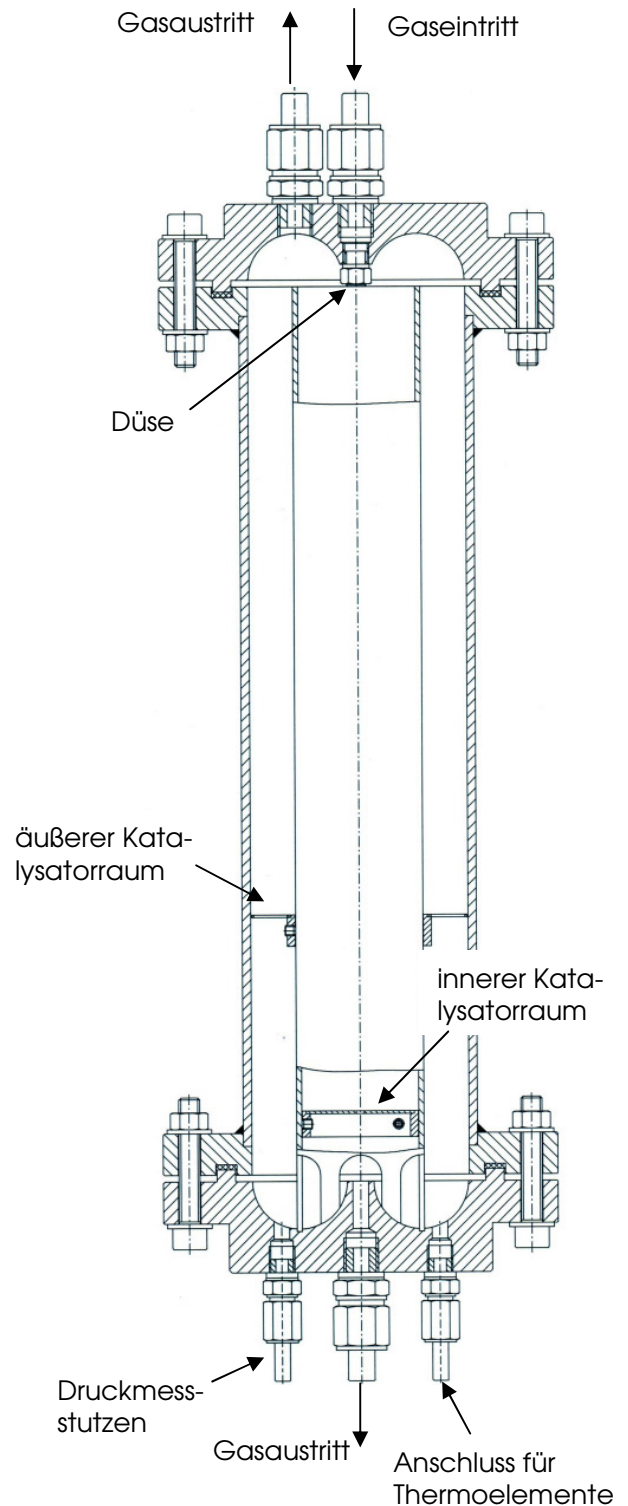


Abb. 5.2.5-1: Schematische Darstellung des TSR (138)

wohl umfangreichsten Untersuchungen zur günstigen Ausführung des TSR für diese Reaktionsklasse von SCHERMULY (65) wird zunächst auch von dieser Anordnung ausgegangen. Es zeigte sich aber, dass es auch vorteilhaft sein kann, den Katalysator im Außenraum und den Austritt am Kopf des Reaktors zu platzieren (Variante 2). Das ermöglicht durch Vergrößerung der Ringquerschnittsfläche die Reduzierung der Katalysatorschichthöhe und damit die Verkleinerung des Druckverlustes, ohne dass die aus strömungstechnischer Sicht optimale Auslegung des Zentralrohres beeinträchtigt wird. Außerdem erfolgt eine Ankopplung des Katalysatorraumes an die temperierte Rohraußenwand, was sich günstig auf die Verkleinerung der Temperaturgradienten zwischen Katalysator- und Leerraum auswirkt. Allerdings besteht die Gefahr, dass wegen der unmittelbaren Anordnung des Austrittes neben dem Eintritt, insbesondere bei großem Druckverlust der Katalysatorschüttung, es zur Kurzschlussströmung kommt. Bei der hier gewählten Ausführung gemäß Abb. 5.2.5-1 sind beide Varianten wahlweise realisierbar. Zusätzlich ist es möglich, die einzelnen Katalysatorpartikeln auch in Reihenschaltung unmittelbar an der Reaktorwand mit Austritt am Kopf anzuordnen (s. Abb. 6.6.1-6). Diese von uns neu konzipierte Platzierung ermöglicht eine weitere Reduzierung des Druckverlustes. Allerdings ist dadurch die Zwangsdurchströmung der Katalysatorschicht nicht mehr gewährleistet. Dem kann man entgegen wirken, indem eine druckverlustminimale Verteileinrichtung (statischer Mischer) den Kreislaufstrom auf die Partikeln an der Wand kanalisiert.

Für die strömungstechnisch günstige Dimensionierung geht man am besten von der Mindestanzahl der für repräsentative Kinetikversuche erforderlichen Partikeln aus. Die Festlegung von Höhe und Durchmesser des Katalysatorraumes sollte durch Druckverlustberechnungen objektiviert werden. Solche Berechnungen sind für die hier zur Diskussion stehenden kleinen Katalysatormengen sicherlich problematisch. In (128) werden diesbezüglich die Korrelationen von SONNTAG (129), die die Berücksichtigung unterschiedlicher Partikelformen ermöglichen, modifiziert. In (65) erfolgt auf der Grundlage eigener Experimente ihre Bestätigung, so dass sie auch hier empfohlen werden. Für die Dimensionierung benötigt man auch die weiteren Druckverluste, weil die Festlegung der Hauptabmessungen auf der Grundlage einer vollständigen Impulsbilanz erfolgen sollte. Im Falle festbettkatalytischer Gasphasenreaktionen ist dieser Aufwand jedoch im Vergleich zu homogenen Fluidreaktionen nicht unbedingt notwendig, weil der Druckverlust der Katalysatorschüttung limitierend ist.

Zur Dimensionierung ist es erforderlich, die Durchmesser des Zentral- und Außenrohres sowie der Düse und die Länge der Mischstrecke festzulegen. Die umfangreichen Literaturangaben lassen sich diesbezüglich wie folgt zusammenfassen:

- Durchmesser Zentralrohr (D_{ZR}) nach gewählter Fläche des Katalysatorraumes auf der Grundlage der vorher erwähnten Druckverlustberechnungen.
- Innendurchmesser des Außenrohres (D) etwa $1,5 \cdot D_{ZR}$. Zur Minimierung des Druckverlustes kann der Durchmesser bei Anordnung des Katalysators im Außenraum auch vergrößert werden, was aber die kinetische Energie des Schleppestrahles verkleinert.

- Länge der Mischstrecke im Zentralrohr etwa $7 \cdot D_{ZR}$.
- Düsendurchmesser etwa 0,2 bis 1,5 mm in Abhängigkeit vom Zulaufstrom und dem angestrebten KLV (Parameterstudien gemäß Abschnitt 4.1 sind erforderlich).
- Abstand der Düsenunterkante von der Oberkante des Zentralrohres etwa $0,06 \cdot D$.
- Abstand des Bodens von der Unterkante des Zentralrohres etwa $0,22 \cdot D$.

Aus der Tatsache, dass die Mischstrecke so lang gewählt werden muss, resultiert der große Leerraumanteil des TSR und damit die Gefahr der Verfälschung der Kinetikdaten durch parallel zur Umsetzung im Katalysatorraum ablaufende wandkatalytische und homogene Reaktionen (Blindreaktionen). Eine willkürliche Verkleinerung ist nicht sinnvoll, weil dadurch die zur Vermeidung von radialen Konzentrationsgradienten erforderliche ideale Durchmischung zwischen Kreislaufgas und Zulaufstrom behindert wird.

Der für diese Arbeit eingesetzte Reaktor (siehe Abb. 5.2.5-1) wurde auf der Grundlage der Dimensionierungsvorschriften von JUST und WERMANN (128) ausgelegt und realisiert. Dabei wurden folgende Anforderungen an den Reaktor gestellt:

- der Katalysator sollte im Innen- oder Außenraum anzuordnen sein,
- die Düse soll leicht austauschbar sein,
- der Katalysatorraum sollte in der Höhe verschiebbar sein,
- die Schütthöhe der Katalysatorschicht soll variabel sein.

Diese Anforderungen wurden bei der Gestaltung berücksichtigt. Es wurden zur Dimensionierung des TSR auch umfangreiche theoretische Studien durchgeführt, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann. Ausgewählte Ergebnisse werden in Abb. 5.2.5-2 dargestellt. Darauf ist ersichtlich, dass durch Teilung der ganzen Hohlzylinder erst ab einem Düsendurchmesser kleiner eins KLV größer 6-7 erreicht werden können. Bei Verwendung ungeteilter Hohlzylinder werden bei 1mm Düsendurchmesser bereits KLV größer 30 bei hohem und > 25 bei kleinem Durchsatz erzielt. Da in einem weiten Zulaufstrombereich experimentelle Untersuchungen durchgeführt werden sollten, wurden Düsendurchmesser von 0,4, 0,7 und 1 mm ausgewählt.

Auslegung

Ausgehend von einer repräsentativen Katalysatormasse von ca. 30 ungeteilten Katalysatorpartikeln, die aufrecht stehend in einer Lage im Zentralrohr Platz finden sollten, wurde der Zentralrohrdurchmesser bestimmt. Die Partikeln nur in einer Partikellage anzuordnen war erforderlich, weil der TSR bei Normaldruckreaktionen sehr druckverlustempfindlich ist. Auch wegen der Erleichterung bei den Berechnungen wurde bei der Auslegung lediglich eine Partikellage ungeteilter Hohlzylinder technischer Abmessungen berücksichtigt.

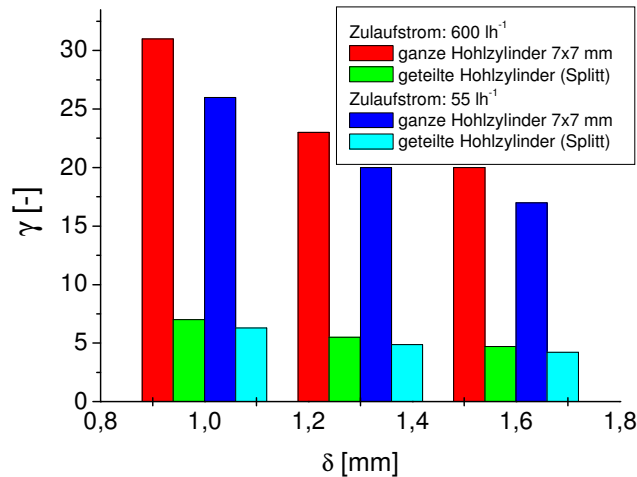


Abb. 5.2.5 -2: Erreichbare KLV in Abhängigkeit vom Düsendurchmesser δ für geteilte und ungeteilte Katalysatorhohlzylinder der Modellreaktion

$$\text{Zentralrohrdurchmesser } d_{\text{ZR}}: \quad d_{\text{ZR}} = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{\text{Kat.}}}{\pi}} \quad (5.2.5-1)$$

Für die weiteren Hauptabmessungen ergaben sich folgende Werte:

$$\text{Außendurchmesser } D: \quad D = d_{\text{ZR}} \cdot \sqrt{2} \quad (5.2.5-2)$$

$$\text{Zentralrohrlänge } L: \quad L = 7 \cdot d_{\text{ZR}} \quad (5.2.5-3)$$

5.2.6 Modularer Turboreaktor, ein- (MTR1) und dreistufig (MTR3)

Dieser Reaktor wurde an der Professur Reaktionstechnik neu entwickelt und zum Patent angemeldet (s. Abb. 5.2.6-1) (127). Ziel der Entwicklung war es, einen Reaktor zu konzipieren, der auch bei geringen Gasdichten eine gute Durchmischung gewährleistet. Für den MTR wurde dazu das Prinzip eines Rotationsmischers mit dem Treibstrahlprinzip kombiniert. Der Reaktor liegt in zwei verschiedenen Versionen vor, einer einstufigen und einer dreistufigen Variante. Der Unterschied besteht dabei in der Anzahl der Flügelräder, Leiteinrichtungen und dem Reaktorvolumen. Der modulare Aufbau des Reaktors gestattet es, diesen an unterschiedliche Katalysatortypen bzw. Packungsdichten anzupassen, um so veränderte Druckverluste ausgleichen zu können.

Der Reaktor besteht aus einem zweigeteilten Grundkörper (Unter- und Oberteil). Er ist aus Cu-Ni₂Si gefertigt und galvanisch vernickelt. Dies soll zum einen die Wärmeübertragung im Mantel begünstigen und zum anderen einer Verzunderung der Wandflächen bei Oxidationsreaktionen entgegenzuwirken. Ober- als auch Unterteil sind so ausgeführt, dass sie das Reaktionsgas gezielt umlenken können, um dadurch die Zirkulation des Gases im Reaktor zu unterstützen. Weiterhin befinden sich im Reaktoroberteil Einbauten, die der Platzierung des Katalysa-

tors dienen. Die Menge des eingesetzten Katalysators kann dabei durch die Veränderung der Schichthöhe variiert werden. Im Unterteil ist das Rührsystem mit seinen wahlweise ein oder drei Flügelrädern angeordnet. Sowohl die Rührer als auch der Katalysatorkorb beanspruchen einen ringförmigen Anteil des Reaktorraumes. Zusammen füllen diese beiden Komponenten den äußeren Teil des Reaktorinnenraumes aus, während der innere Teil leer bleibt. Der Eintritt befindet sich axial im Zentrum des Reaktoroberteils. Ebenfalls im Reaktoroberteil befindet sich der Austritt, dieser ist aber radial bis an die Spitze der Gasumlenkung verschoben. Angetrieben werden die Röhrelemente von einem Elektromotor, welcher durch eine Magnetkupplung hermetisch vom Reaktorinnenraum getrennt ist. Weiterhin gehört zum Reaktor ein Isoliermantel mit integrierter Heizung. Schließlich besitzt der Reaktor noch verschiedene Stutzen, die den Einbau diverser Messtechnik ermöglichen. Es können also Temperatur- und Druckinformationen über den Leerraum ermittelt sowie die Temperatur im Katalysatorkorb und am Reaktormantel bestimmt werden. Der Zulauf wird zur Realisierung des Treibstrahles über eine Düse in die Hohlwelle des Mixers eingespeist, die im Bereich des Unterteils zur Realisierung des Austrittes perforiert ist.

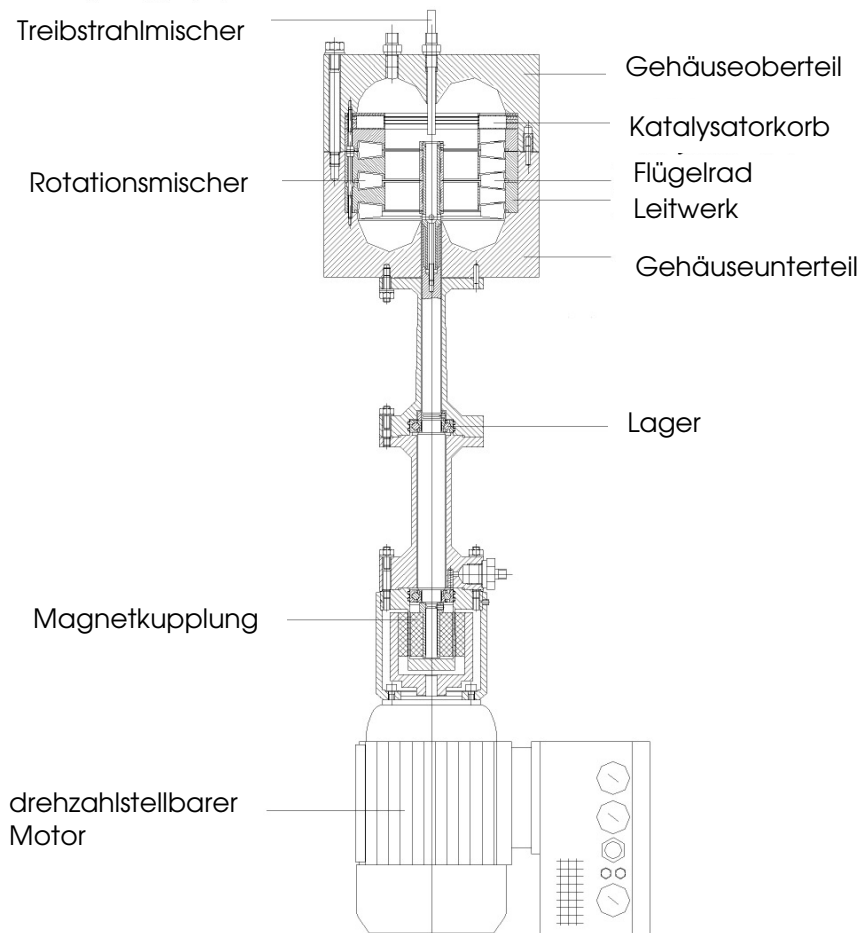


Abb. 5.2.6-1: Modularer Turboreaktor mit Antriebsbaugruppe, dreistufige Bauform (127)

5.3 Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung

5.3.1 Untersuchung der Fluidodynamik (ohne Reaktion)

Versuchsanlage und Versuchsdurchführung

Die Verweilzeituntersuchungen zur Fluidodynamik erfolgten mit der in Abb. 5.3.1-1 dargestellten Versuchsanlage durch Anwendung der Impulsmethode mit Tracer. Der Reaktor wird kontinuierlich mit Stickstoff als Trägergas beschickt. Als Tracersubstanz dient Ethan. Die Tracerzugabe erfolgt durch Stoßmarkierung unter Verwendung einer Probeschleife. Diese wird manuell gefüllt. Durch Umschalten eines Magnetventils kann der Impuls auf den Reaktor gegeben werden. Die Detektion erfolgt am Gaschromatographen mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Die verwendete Trennsäule wird dazu so gekürzt, dass sie lediglich Injektor und Detektor verbindet, da keine Trennung, wie z.B. bei Mehrstoffgemischen, notwendig ist.

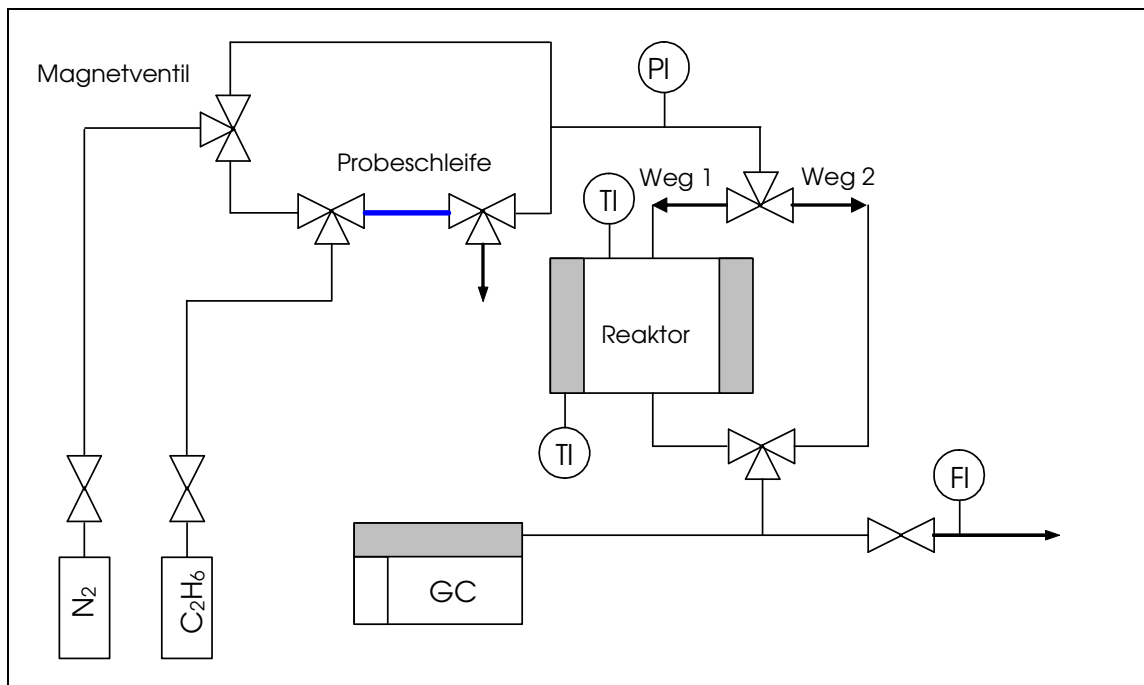


Abb. 5.3.1-1: Versuchsanlage für Verweilzeitmessungen

Bei diesem Versuchsaufbau und der Versuchsdurchführung wird berücksichtigt, dass der erzeugte Impuls nicht als ideal angesehen werden kann und auch die Versuchsanlage selbst (ohne Reaktor) eine Dispersion erzeugt. Darum ist es erforderlich, den realen Impuls und das Verhalten der Messstrecke zu ermitteln und zu berücksichtigen. Dies erfolgt in Vorversuchen ohne Reaktor, in dem der Ein- und Ausgang kurzgeschlossen wird (Weg 2 in Abb. 5.3.1-1). Das Verweilzeitverhalten der Versuchsanlage wird an eine Peakfunktion angepasst. Abb. 5.3.1-2 zeigt ein Beispiel für eine solche Peakfunktion und die Anpassung an die Messwerte. Wenn die Dispersion der Versuchsanlage in Form eines mathematischen Modells bekannt ist (s. Abb. 5.3.1-2), kann diese bei der Auswertung der Ausgangsverweilzeitspektren eingerechnet und so der Einfluss des nichtidealen Impulses der Messstrecke eliminiert werden.

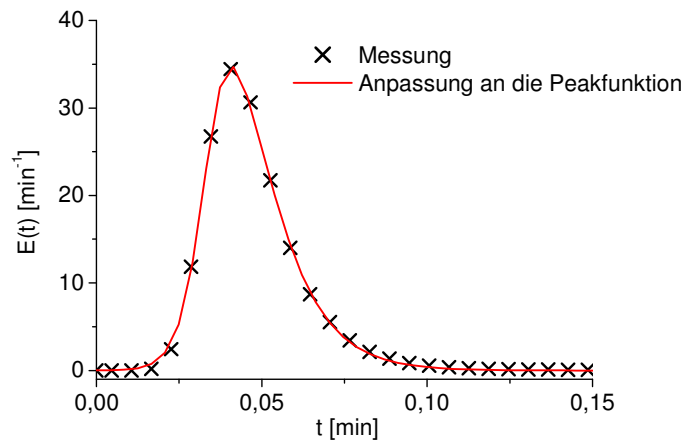


Abb. 5.3.1-2: Beispiel für eine Verweilzeitverteilung der Versuchsanlage ohne Reaktor

Peakfunktion: $y = y^0 + A \cdot (1/(1 + \exp(-(x - x_c + w_1/2)/w_2))) \cdot (1 - 1/(1 + \exp(-(x - x_c - x_1/2)/w_3)))$

Für die Versuche zur Verweilzeitverteilung werden für das Auftreten von Nichtidealitäten begünstigende Bedingungen gewählt, die sich an den Betriebsbedingungen der Modellreaktion orientieren. Der Betriebsdruck betrug 150 kPa und die Temperaturen bis zu 450°C, so dass geringe Gasdichten im Reaktionsraum vorlagen. Um bei den kinetischen Untersuchungen im Teilumsatzbereich Aussagen zum fluiddynamischen Verhalten machen zu können, werden Volumenströme bis ca. 1800 lh⁻¹ realisiert. Damit ist gleichzeitig der für technische Anwendungen interessante Bereich der reziproken Katalysatorbelastung von 1 bis 10 ghmol⁻¹ überstrichen. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche wird durch eine mindestens zweimalige Wiederholung nachgewiesen.

Die Vergleichbarkeit der Reaktoren untereinander wird über gleiche τ_{Ges} - Bereiche gewährleistet. Entsprechend der Größe des Katalysatorraumes wird für jeden Reaktor die einsetzbaren Katalysatormengen für geteilte und ungeteilte Partikeln ermittelt und mit

$$\tau_{\text{Ges}} = \frac{m^{\text{P}}}{\dot{n}_{\text{Ges}}^{\text{Z}}} \quad (5.3.1-1)$$

werden die Eintrittsmolenströme für den jeweiligen Reaktor bestimmt. Die Katalysatormassen sind mit allen weiteren Versuchsbedingungen in Tabelle 5.3.1-1 dargestellt.

Die Versuchspläne für die unterschiedlichen Reaktoren richteten sich nach den konstruktiven Besonderheiten und der Anordnung des Katalysatorraumes. Bei einigen Reaktoren war es möglich, zwischen verschiedenen Zu- und Ablaufvarianten zu wählen, um die für die Vermischung optimale Variante zu ermitteln. Im TSR konnte der Katalysatorraum variabel, d.h. im Innen- oder Außenraum in unterschiedlichen Höhen positioniert werden. Durchsatz, Temperatur und Drehzahl (im TSR der Düsendurchmesser, im HKR die Hubfrequenz) werden bei allen Reaktoren variiert.

Reaktor		MRR		MSR		HKR		TBR		MTR1				MTR3		TSR					
Kat.masse (g)		19.6		118.0		32.4		49.8		58,4		77 geteilt		77 geteilt		13,5 ungeteilt		13,5 geteilt		25,5 ungeteilt	
\dot{V} (lh ⁻¹)	τ_{Ges} [$\frac{gh}{mol}$]	4.4	100	40	66	40	18	40	28	130	10	172	10	172	10	54	5,6	54	5,6	57	10
		40	11	112	24	112	6,5	112	10	234	5,6	308	5,6	308	5,6	102	3	102	3	102	5,6
		76	5,9	284	9,3	204	3,5	204	5,5	436	3	575	3,0	575	3,0	305	1	305	1	190	3,0
		112	3,9	420	6,3	284	2,5	284	3,9	1308	1	1720	1,0	1720	1,0	611	0,5	611	0,5	571	1,0
		204	2,1	564	4,7			564	2,0												
Drehzahlen (min ⁻¹)		750 1500 3000 5000 7000		750 1500 3000 5000 6500				75 150 300 750 1500 5000		0 1500 3000 6000				0 750 1500 3000 6500							
Hubfrequenz, (s ⁻¹)						0 4 6															
DüsenØ (mm)																1,0 0,7 0,4					
Temperatur(°C)		20, 50, 200, 350, 400, 430, 460																			

Tabelle 5.3.1-1: Versuchsbedingungen bei Verweilzeituntersuchungen

5.3.2 Untersuchungen zur stofflichen Umsetzung (mit Reaktion)

Versuchsanlage

Die Reaktionsversuche wurden in zwei gleichen Versuchsanlagen realisiert, in die die ausgewählten Reaktoren wahlweise integriert werden konnten. Die Analyseneinheiten und die katalytische Nachverbrennung wurden für beide Anlagen nur einmal aufgebaut und simultan genutzt. Damit war nicht nur die Möglichkeit einer Reproduzierbarkeit durch Wiederholung eines Versuchspunktes gegeben, sondern gleichzeitig die der Überprüfung des Gleichlaufes zweier Reaktoren gleicher Ausführung.

In Abb. 5.3.2-1 ist die Versuchsanlage schematisch dargestellt. Das Kernstück bilden die zwei Reaktoren. Der flüssige Reaktionspartner o-Xylol wird in einem Vorlagebehälter bereitgestellt. Dieser wird mit Stickstoffüberdruck (etwa 2 bar) beaufschlagt, um eine kontinuierliche Dosierung ohne Pumpe zu gewährleisten. Damit kann eine unetwige Förderung vermieden werden. Der Behälter ist aus Sicherheitsgründen mit einem Überdruckventil ausgestattet. Durch eine Kapillarleitung wird das o-Xylol mittels eines Massendurchflussreglers in den Verdampfer dosiert. Der Verdampfer besteht aus einem 800 mm Rohrstück, welches im unteren Teil mit dem Adsorptionsmittel Chromosorb 106 (Korngröße 0.15-0.18 mm) gefüllt ist, um das o-Xylol bei 130°C gleichmäßig zu verdampfen. Der obere Teil ist mit Stahlkugeln (\varnothing 8 mm) gefüllt. Diese dienen der Oberflächenvergrößerung bei der Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Reaktionstemperatur. Beide Teilstücke sind demzufolge separat beheizbar und mit Temperaturmessstellen versehen. Die Zuführung der Luft erfolgt über eine Druckluftleitung, ebenfalls mittels Massendurchflussreglern in den Verdampfer und Vorwärmer.

Das Reaktionsgas gelangt anschließend über eine beheizte Rohrleitung, in der die Temperatur des Eintrittsgases nochmals gemessen wird, in den jeweiligen Reaktor. Die Druckmessung erfolgt außerhalb des Reaktors durch einen Drucksensor. Weitere Temperaturmessstellen befinden sich in den jeweils eingesetzten Reaktoren an verschiedenen Positionen im Leer- und/oder Katalysatorraum. Auf deren Anordnung (Ort, Anzahl) wurde bereits in Kapitel 5.2 eingegangen.

Das den Reaktor verlassende Reaktionsgas wird über beheizte Leitungen zur Analyse geführt. Ein Teil des Reaktionsgemisches gelangt zu einem Gaschromatographen (Fa. Chrompack, CP9001). Dort werden die organischen Substanzen wie o-Xylol, PSA, o-TA, o-TS und PI mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Der Hauptanteil des Abgases aus dem Reaktor wird zu einem Sublimator geleitet, in welchem die organischen Bestandteile abgetrennt werden, um die anorganischen Gasanteile mit dem Infrarot-Messgerät Ultramat 22/O₂ (Fa. Siemens) zu analysieren. Das noch enthaltene Wasser wird in Kühlfallen bei -30°C in einer Methanol-Trockeneis-Vorlage ausgefroren. Der gesamte Abgasstrom wird nach der vollständigen Analyse in einem katalytischen Nachverbrennungsreaktor total oxidiert. Der Aufbau des Nachverbrennungsreaktors und seine Befüllung mit Inertmaterial, Stahlkugeln, aktivem Kataly-

sator sowie die Anordnung der Temperaturmessstellen sind in Abb. 5.3.2-2 dargestellt. Die total oxidierten Abgase werden nach außen geleitet. Der Systemdruck der Versuchsanlage wird durch einen Nachdruckregler in der gemeinsamen Abgasleitung konstant gehalten.

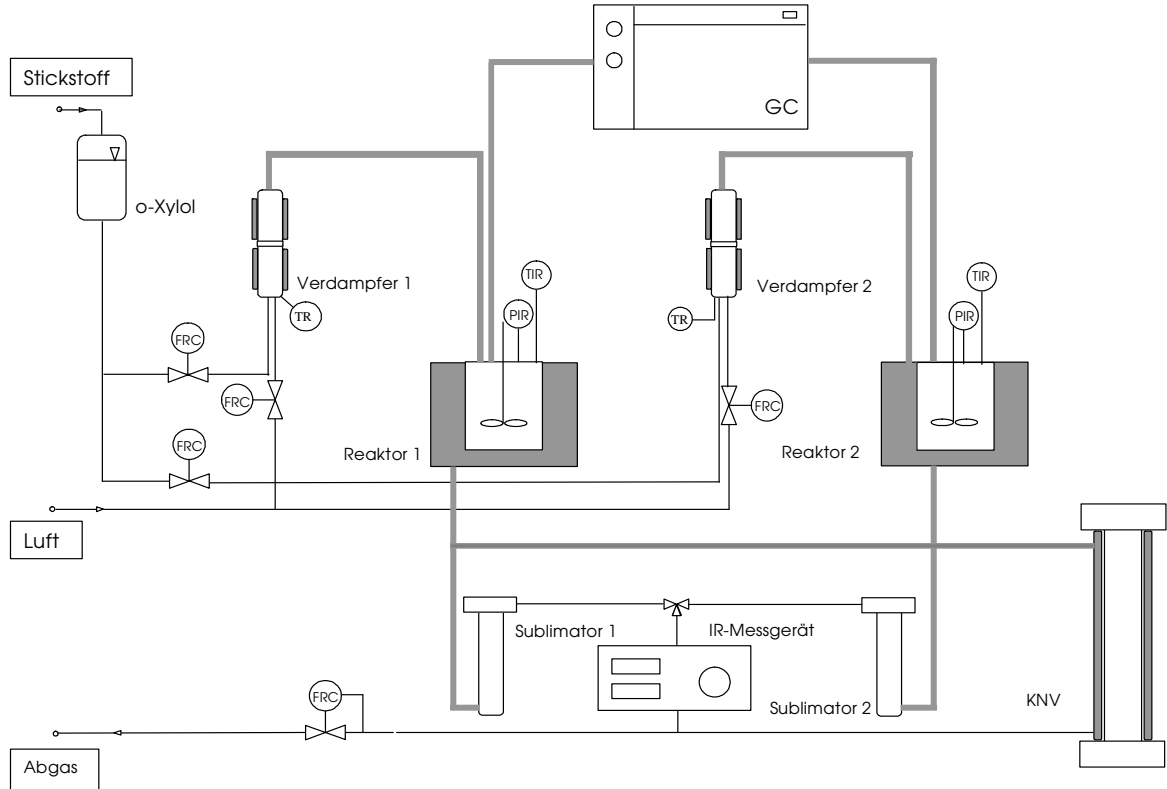


Abb. 5.3.2-1: Schema der Versuchsanlage

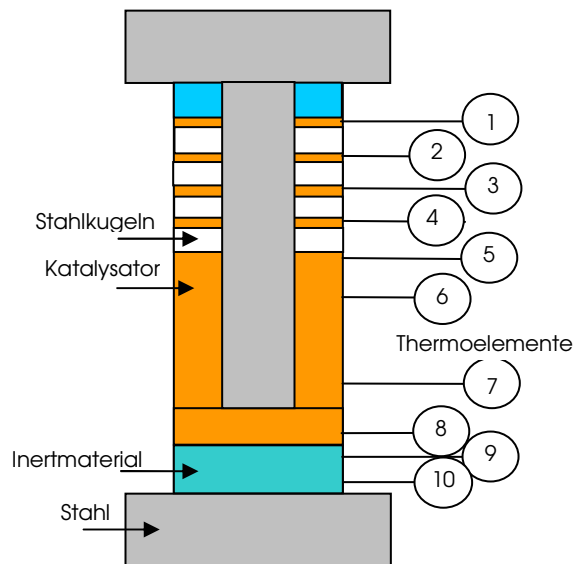


Abb. 5.3.2-2: Aufbau des katalytischen Nachverbrenungsreaktors (KNV) und Anordnung der Thermoelemente 1 bis 10

Sicherheitstechnische Aspekte

Der Ausgangsstoff o-Xylol sowie die Zwischen- und Endprodukte der partiellen Oxidation sind als Gefahrstoffe einzuordnen. O-Xylol bildet mit Luft im Bereich von 1–7.6 Vol.-% explosive Gemische und besitzt einen sehr niedrigen Flammpunkt von 23°C. Besondere sicherheitstechnische Maßnahmen sind demzufolge erforderlich.

Die Lagerung, das Umfüllen und die Entsorgung der auftretenden Substanzen müssen sorgfältig erfolgen. Die Vorratsmenge am Arbeitsplatz wurde bei allen Versuchen auf den jeweiligen Versuchsbedarf beschränkt. Der o-Xylol - Vorlagebehälter (Abb. 5.3.2-1) wurde im Abzug des Versuchslabors in einer Auffangwanne aus Edelstahl aufgestellt um bei dessen Bersten eine hohe Luftwechselzahl und eine Eindämmung der Gefährdung zu garantieren. In dieser Umgebung kann durch das Fehlen eines Zündinitials keine Explosion ausgelöst werden.

Bei Erhöhung der Konzentration außerhalb des Abzuges, z.B. durch Leckagen, wird eine Gaswarnanlage angesprochen. Das 4-Kanal-Gaswarnsystem ist fest im Labor installiert und unterlag einer regelmäßigen sicherheitstechnischen Kontrolle. Es wurde so eingerichtet, dass es in Gefahrensituationen die o-Xylol- Zufuhr zum Reaktor unterbricht und durch ein Warnsignal das Bedienpersonal auf die Gefahr hinweist.

Das größte Problem stellt allerdings die Möglichkeit einer Explosion im Reaktor dar, weil ein zündfähiges Gemisch vorliegen kann und es nicht auszuschließen ist, dass der beheizte Grundkörper als Zündinitial wirkt. Der Ausgangsstoff o-Xylol gehört der Explosionsklasse IIA an und besitzt eine Grenzspaltweite von 0.9 mm. Stoffe dieser Klasse können durch mechanisch erzeugte Funken (Reib-, Schlagfunken) nicht gezündet werden. Unter der Annahme, dass trotzdem ein Zündinitial im Reaktor auftritt, wurde ein bei der Explosion auftretender maximaler Druck berechnet. Dieser beträgt bei Totaloxidation 0.44 MPa. Da die Reaktoren bei einer Temperatur von 400°C bis zu einem Druck von 6 MPa ausgelegt sind, kann im Falle einer Explosion kein Bersten eintreten. Damit ist zwar die Problematik der Druckfestigkeit geklärt, aber es muss noch untersucht werden, inwieweit ein Rückzünden in andere Anlagenteile erfolgen kann. Die Zuleitung von o-Xylol in den Verdampfer (Abb. 5.3.2-1) sowie die Probenahmeleitung zum Gaschromatographen und die Druckmessung erfolgen über 0.6 mm starke Kapillarleitungen. Bei diesen Leitungen wird die zur Explosionsausbreitung erforderliche Grenzspaltweite unterschritten. In der Luftzuleitung (Innendurchmesser 4 mm) kann sich eine Druckfront bis zum Massendurchflussregler ausbreiten. Dieser ist mit einem Überdruckventil auf der Reaktorseite ausgestattet. Gleiches gilt für die Abgasleitung und den darin befindlichen Nachdruckregler. Auf der Analysenstrecke zum Infrarot-Spektrometer befinden sich zwei Waschflaschen zur Beseitigung des Restwassers, welche als Sollbruchstellen fungieren.

Analytik

Zur Analyse des Reaktandengemisches wurden zwei Analysenmethoden genutzt. Die bei Raumtemperatur flüssigen Stoffe (hauptsächlich KW) wurden gaschromatografisch analysiert, die gasförmigen (CO , CO_2) mit einem Infrarotspektrometer, welches zur O_2 -Analyse zusätzlich mit einem Sauerstoffanalysator ausgestattet ist.

Gaschromatographie

Nach eingehenden Voruntersuchungen erwies sich eine Trennsäule vom Typ CP-Sil 5 CB mit 25m Länge und den in Tab. 5.3.2-1 angegebenen Bedingungen als optimal für die Trennung des Reaktionsgemisches. Der Temperaturverlauf im Säulenofen ist in Abb. 5.3.2-3 dargestellt, ein typisches Chromatogramm der Analyse zeigt Abb. 5.3.2-4.

Trägergas:	Argon
Ofenanfangstemperatur:	130°C
Ofenendtemperatur:	280°C
Detektortemperatur:	320°C
Injektortemperatur:	320°C
Probeschleife:	250°C
Heizrate:	50 K min ⁻¹
Anfangszeit:	5 min
Endzeit:	4 min
Trägergasdruck:	130 kPa
Trägergasvordruck:	300 kPa
Luftvordruck:	140 kPa
Wasserstoffvordruck:	100 kPa

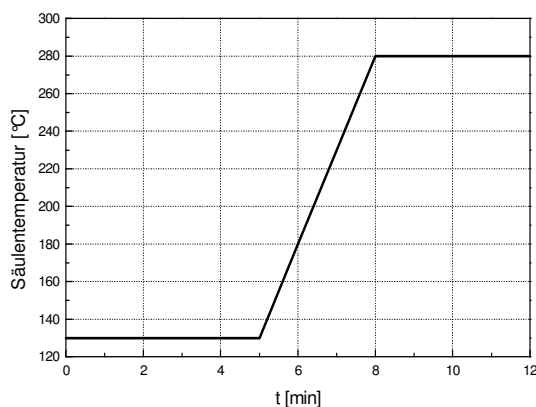


Abb. 5.3.2-3: Temperaturprogramm einer GC-Analyse

Tabelle 5.3.2-1: Spezifikation des Gaschromatographen

Die Konzentrationen der organischen Komponenten werden durch äußere Eichung aus den Peakflächen der einzelnen Substanzen bestimmt. Die Linearität zwischen Peakflächen und Konzentrationen wurde in Voruntersuchungen nachgewiesen. Zur Auswertung der Messdaten ist der Gaschromatograph über eine serielle Schnittstelle mit dem Analysenrechner verknüpft. Die dort ermittelten Messdaten wurden über das Rechnernetzwerk an einen Auswerterechner übertragen und dort verarbeitet (siehe Kap. 5.4.2). Um die Gase der beiden ständig parallel arbeitenden Reaktoren abwechselnd zu analysieren, ist der Gaschromatograph mit einem 6-Port-Valcoventil (Fa. GAT) ausgerüstet, welches vom Prozessrechner gesteuert wird.

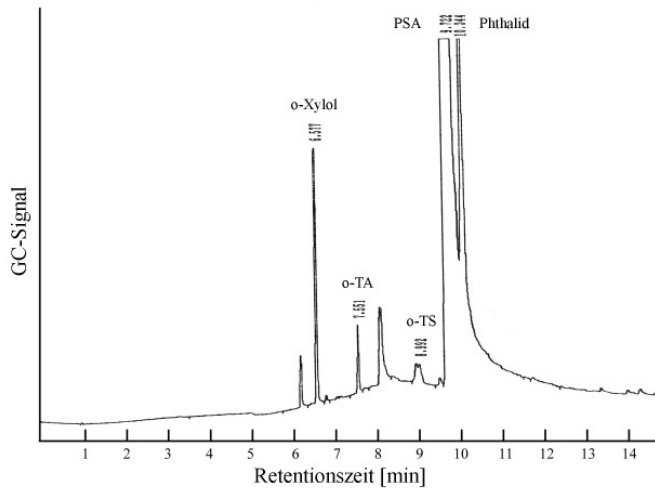


Abb. 5.3.2-4: Typisches Chromatogramm

Infrarot-Spektroskopie

Mit dem Infrarot-Spektrometer werden die bei Raumtemperatur gasförmigen Bestandteile des Reaktionsgases analysiert. Mit dem Gerät konnten die Volumenanteile von Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid bestimmt werden.

Messbereiche: Sauerstoff: 0 - 25%, Kohlendioxid: 0 - 10%,
 Kohlenmonoxid: 0 - 3%.

Das Spektrometer verfügt über einen Nullabgleich. Mit diesem war es möglich, die bereits in dem Ausgangsstoff Luft vorhandenen Mengen anorganischer Endprodukte aus der Messung auszuschließen. Durch die teilautomatisierte Anlage konnten die gemessenen Konzentrationen am Infrarot-Spektrometer über eine Messkarte direkt erfasst und mit den Messdaten im Prozessrechner zusammengeführt werden.

Eichung der Messinstrumente

Zur Überprüfung der Messgenauigkeit wurden die Drucksensoren, Thermoelemente und Durchflussregler vor ihrem Einsatz kalibriert. Die firmenseitige Eichung des Drucksensors wurde durch eigene Messungen bestätigt (s. Abb. 5.3.2-5). Die Abweichungen der Regressionskurve betrug < 1%. Die Eichung der Massendurchflussregler erfolgte durch Wägung mit einer Präzisionswaage. Die vom Hersteller geeichten Geräte konnten ohne Korrektur eingesetzt werden (s. Abb. 5.3.2-6). Bei der Überprüfung der Thermoelemente mit einem PT-100 Widerstandsthermometer wurden mit steigender Temperatur Abweichungen von bis zu 4 K festgestellt. Eine Eichung wurde deshalb als erforderlich angesehen. Dazu wurde die in Abb. 5.3.2-8 dargestellte Versuchsanordnung entwickelt und aufgebaut. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Kupferkern (sehr gute Wärmeleiteigenschaften), in dem mittig das PT100-Widerstandsthermometer eingesetzt wurde. Die zu eichenden Thermoelemente wurden nun ringförmig im Abstand von 5 mm in die Löcher mit einem Innendurchmesser von 0.55 mm eingesteckt. Ein

weiterer Kupferzylinder umschließt den ersten und befindet sich selbst in einem aus Schamotte gegossenen Heizmantel. Die verwendete Heizwendel kann über einen Regler bedient werden. Zur Isolierung nach außen sind alle Teile in einem mit Sand gefüllten Aluminiumzylinder eingepasst. Die Messwerte werden von einer Thermoelementenkarte erfasst und manuell über lineare Regression ausgewertet. Ein solches Ergebnis zeigt Abb. 5.3.2-7. Bei den experimentellen Untersuchungen wurden die für die einzelnen Thermoelemente ermittelten Koeffizienten bei der Messwertverarbeitung verwendet, indem sie als Korrekturfaktoren im Auswertprogramm berücksichtigt wurden.

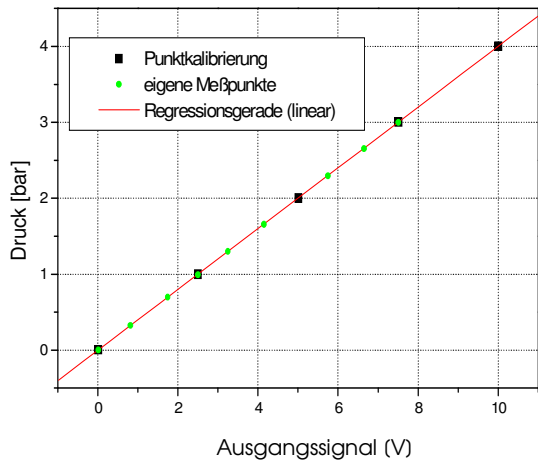


Abb. 5.3.2-5: Kalibrierkurve eines Drucksensors

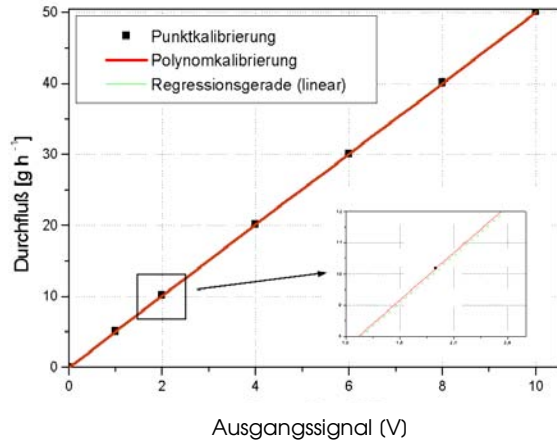


Abb. 5.3.2-6: Kalibrierkurve für Massendurchflussregler

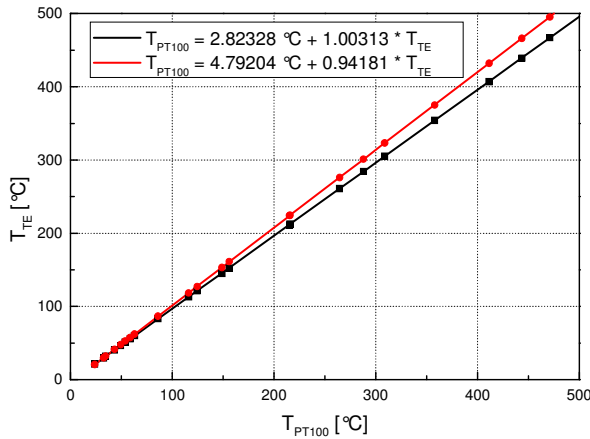


Abb. 5.3.2-7: Beispiele für Thermoelement-Eichungen

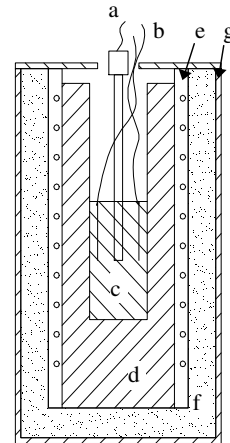


Abbildung 5.3.2-8: Kalibrierapparatur

- a - PT100; b - Thermoelemente;
- c - Kupferkern; d - Kupferzylinder;
- e - Heizmantel; f - Sand;
- g - Aluminiumbehälter mit Deckel

Versuchsdurchführung

Standardversuch

Die Überprüfung des Aktivitätszustandes und der Reproduzierbarkeit im Versuchsprogramm erfolgt anhand eines Standardversuches in allen Reaktoren. Er wird bei einer Leerraumtemperatur von 400°C und einem Druck von 150 kPa durchgeführt. Die Katalysatorbelastung beträgt $5,6 \text{ ghmol}^{-1}$. Diese Größe wurde unter Berücksichtigung der aus der Literatur bekannten Spanne $\tau = 0\text{-}10 \text{ ghmol}^{-1}$ (max. 15 ghmol^{-1}) (100) für die o-Xylol-Oxidation und der bereits in den fluiddynamischen Tests untersuchten Volumenströme gewählt. Die verwendete Drehzahl bei den Turboreaktoren wurde ebenfalls aus den Untersuchungsergebnissen der Verweilzeitmessungen übernommen. Dabei wurde immer die Umdrehungszahl genutzt, bei der eine vernachlässigbar kleine Veränderung des Kreislaufverhältnisses bei einer Drehzahlerhöhung zu verzeichnen war. Der Hubkolbenreaktor wurde mit der maximalen Frequenz von 6 s^{-1} betrieben. Der TSR wurde mit dem Düsendurchmesser 0,7 mm eingesetzt.

Untersuchungsziele

Die Versuche zur *stofflichen Umsetzung* mit und ohne Katalysator wurden im τ -Bereich der Verweilzeituntersuchungen, jedoch in einem engeren Temperaturbereich durchgeführt, da die Reaktion erst bei ca. 370°C anspringt. Die Reaktortemperatur wurde deshalb im dem für die Modellreaktion relevanten Bereich von 340-430°C (460°C) variiert.

Folgende Untersuchungsschwerpunkte wurden gewählt:

a) Aktivitätsverhalten des Katalysators

Das Aktivitätsverhalten des Katalysators wurde durch Langzeitbetrieb (ca. ein Monat) bei Standardbedingungen bzw. durch wiederholtes Einstellen der Standardbedingungen nach Durchführung anderer Versuchsreihen getestet. Wurden immer wieder stationär gleiche Umsätze und Ausbeuten ermittelt, konnte ein konstanter Aktivitätszustand des Katalysators postuliert werden.

b) Gradientenverhalten

Das Gradientenverhalten wurde neben den rein fluiddynamischen Untersuchungen zur Vermischung auch unter Reaktionsbedingungen in der Versuchsanlage zur stofflichen Umsetzung untersucht. Es wurde in allen Reaktoren mit Rotationsantrieb durch Drehzahlvariation bei Standardversuchsbedingungen ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^L = 400^\circ\text{C}$, $x_{\text{ox}}^0 = 0,01$, $p = 150 \text{ kPa}$) ermittelt. Der Vergleich von Drehzahlvariationen mit und ohne Reaktion (nur im MTR1 und TBR) sollte zeigen, welche Gradienten allein durch Wärmetransport und welche durch zusätzliche Reaktion entstehen.

c) Gewinnung von kinetischen Primärdaten

Versuche mit Katalysator - Temperatur- und Belastungsvariation

Der Einfluss von Temperatur und Durchsatz wurde unter *Reaktionsbedingungen* in allen Reaktoren in einem weiten Bereich untersucht, um die realen Messwerte zur Ermittlung der Kinetik vergleichen zu können. Würden keine Messwertverfälschungen auftreten, wären die Ergebnisse in allen Reaktoren identisch.

Wie bereits im Kap. 3 diskutiert, kann der Ort der Temperaturmessstelle, die zur Regelung verwendet wird, entscheidend dafür sein, ob Temperaturen im Katalysatorraum reproduzierbar sind und auch, wie stark sich Gradienten ausbilden. Vorzugsweise sollte sich das zur Regelung verwendete Thermoelement in der Katalysatorschüttung befinden und dort keinen Kontakt zu überhitzten Partikeln haben. Wenn sich der Katalysatorraum bewegt, ist das allerdings nicht möglich. Das Regelthermoelement wird dann im Leerraum positioniert. Um den Einfluss des Ortes der Temperaturregelung auf Gradienten und auch auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten zu testen, wurde in zwei Reaktoren, in denen die Temperaturmessung an mehreren Positionen in der Katalysatorschicht möglich war (HKR, MSR), bei der Festlegung der Regeltemperatur zwischen geregelter Leerraumtemperatur und geregelter Katalysatorraumtemperatur unterschieden.

Daneben wurden die meisten Kinetikversuche als Doppelversuche realisiert, um den Reaktoreinfluss bzw. den Einfluss unterschiedlicher Katalysatoreinfüllung oder Thermoelementanordnung zu untersuchen.

d) Blindreaktionsverhalten

Für die Blindversuche wurde der Katalysatorraum vollständig entleert und gründlich von Katalysatorspuren befreit. Bei den Blindversuchen wurden unterschiedlichen Zielstellungen verfolgt:

I. Vergleich der Reaktoren bezüglich des Blindverhaltens

Um die Reaktoren *miteinander* vergleichen zu können, wurden Versuche bei jeweils gleicher Verweilzeit und gleichem Durchsatz im Verhältnis zur jeweiligen Wandfläche des Reaktors durchgeführt. Außerdem erfolgte jeweils ein Versuch unter Standardversuchsbedingungen als Blindversuch, um diesen mit dem entsprechenden Standardversuch *mit Katalysator* vergleichen zu können.

I.I Versuche bei gleicher Verweilzeit

Günstig zur Ermittlung des Blindverhaltens ist die Wahl einer möglichst großen VWZ. Diese liegt beim niedrigsten einstellbaren Durchsatz, wenn das Reaktorvolumen vorgegeben ist. Als größte konstante Verweilzeit, die in allen Reaktoren einstellbar war, wurde $\bar{t} = 0,314$ min ermittelt. Die Berechnungsgleichung berücksichtigt das Volumen des Leerraumes und des Katalysatorraumes:

$$\bar{t} = \frac{V^L + V^P}{\dot{V}} \quad (5.3.2-1)$$

I.II Versuche bei vergleichbaren Wandflächenverhältnissen

Zum Vergleich der Reaktoren bezüglich ihrer Wandflächen wurde ein Wandflächenfaktor wie folgt definiert:

$$w_F = \frac{A^W}{V} = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \quad (5.3.2-2)$$

Dieser Wandflächenfaktor bedeutet, dass jeder Reaktor mit einem auf seine Wandfläche bezogenen Zulaufstrom beaufschlagt wird. Der Faktor wurde auf der Basis der kleinsten Wandfläche des MRR ($A^W=290 \text{ cm}^2$) und dem kleinstmöglichen Zulaufstrom (78 lh^{-1}) gebildet. Mit dem so erhaltenen Faktor wurde der entsprechende Durchsatz in den anderen Reaktoren eingestellt. Die Versuche wurden nur in Reaktoren aus gleichem Wandmaterial durchgeführt, da nur hier ein Vergleich sinnvoll ist.

II. Temperatur- und Belastungsvariation in einzelnen Reaktoren

Eine Temperatur- und Belastungsvariation wurden zur Einschränkung des Versuchsumfanges nicht in allen Reaktoren vollständig durchgeführt. Die Untersuchungen beschränkten sich auf die neu aufgebauten Reaktoren MTR1, MTR3 und TSR. Zum Vergleich wurde von den älteren Reaktoren des Baukastensystems (126) der TBR ausführlich getestet, da dort die ungünstigsten Vermischungsverhältnisse herrschen. Weitere Einzelversuche zur Belastungsvariation wurden im HKR realisiert.

5.4 Versuchsauswertung

5.4.1 Fluidynamik

Die Auswertung der Verweilzeitspektren erfolgte durch Anwendung von Ersatzschaltungsmodellen. Diese wurden im Kap. 4.1 charakterisiert. Die Lösung der in diesen Modellen vorhandenen Differentialgleichungen erfolgte mit den in den unten genannten Softwarepaketen und den in Abb. 5.4.1-1 dargestellten numerischen Lösungsverfahren LSODA, NLSCON bzw. ODE45. LSODA ist ein lineares Mehrschrittverfahren, welches für nichtsteife Probleme die ADAMS-BASHFORCE oder ADAMS-MOULTON-Verfahren und für steife Probleme die BD-Formeln (backwards-differentiation-formulas) (130) verwendet. Bei NLSCON wird ein gedämpfter GAUSS-NEWTON-Algorithmus und bei ODE45 ein explizites RUNGE-KUTTA-Verfahren (143) zur Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichungen eingesetzt.

Die Anpassungsparameter (α , β , γ) wurden durch Parameterschätzung ermittelt, indem die Modellparameter an die aus den Verweilzeitmessungen erhaltenen Verweilzeitspektren angepasst wurden. Unter dem Begriff PARAMETERSCHÄTZUNG ist dabei zu verstehen, dass die in einem vorgegebenen mathematischen Modell (z.B. Ersatzschaltung des RR mit KL) enthaltenen Parameter so bestimmt werden, dass Modell und experimenteller Verlauf (z.B. c_T -t-Verlauf) möglichst übereinstimmen. Die Güte der Anpassung ist abhängig von der:

- o Anzahl und Güte der Messwerte,
- o Adäquatheit des Modells,

- o Anzahl der simultan zu schätzenden Parameter,
- o Wahl günstiger mathematisch-rechentechnischer Strategien und
- o Wahl der Startwerte.

Sie kann durch Berechnung von linearen oder nichtlinearen Konfidenzintervalle oder durch Betrachtung der minimierten Fehlerquadratsumme (FQS) beurteilt werden. Aber auch eine rein visuelle Bewertung der Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Größen und die Erstellung von Paritätsdiagrammen sind geeignet.

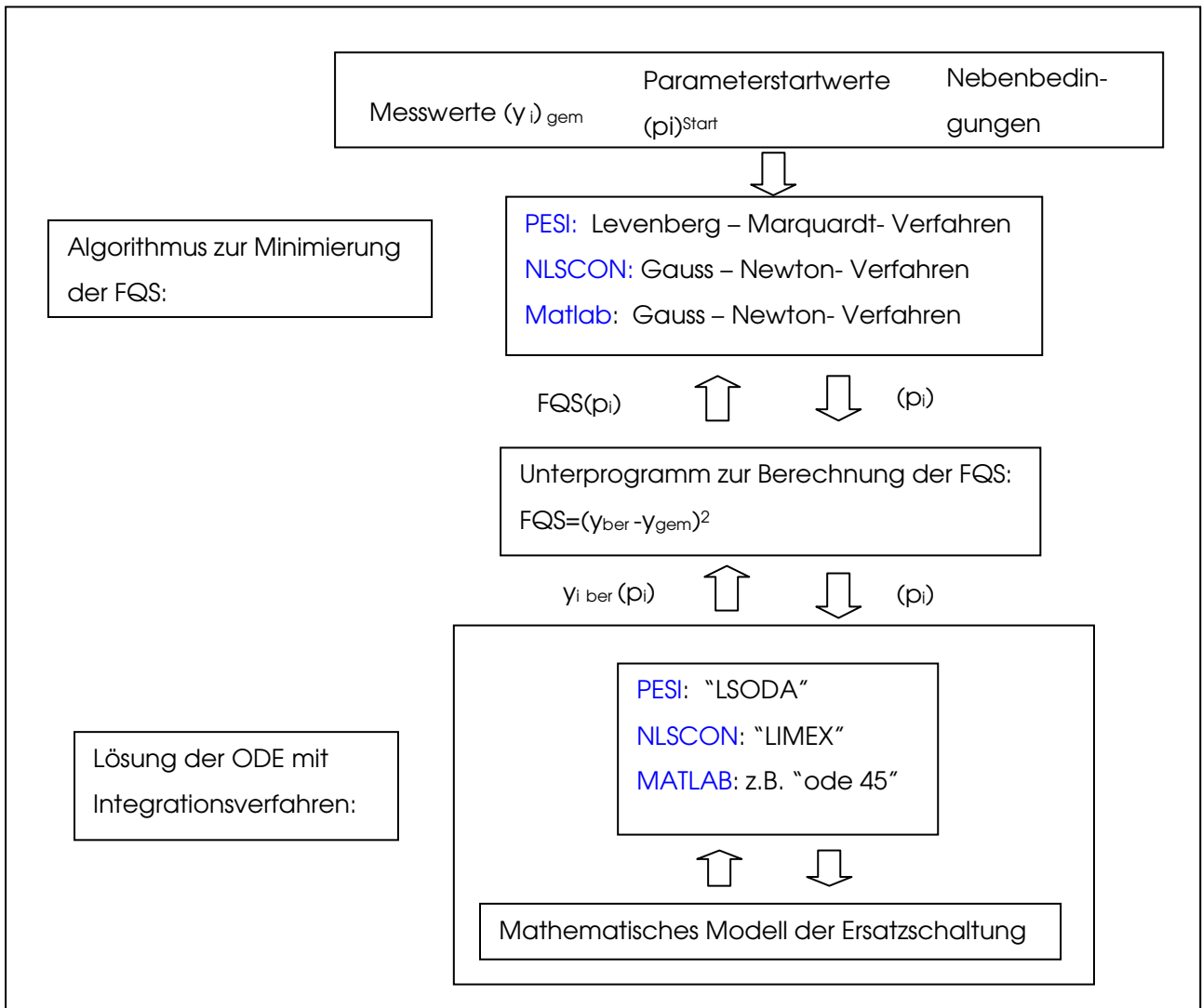


Abb. 5.4.1-1: Auswertungsalgorithmus der Parameterstudien zur Fluidodynamik

Softwarepakete:

- Softwarepaket PESI – Parameter Estimation and Simulation (130),
- Softwarepaket NLSCON – Gauss-Newton-method for the solution of nonlinear least square problems with nonlinear (in)equality constrains (131),
- MATLAB (132).

Das Programmsystem „PESI“ dient der Parameterschätzung und Simulation in nichtlinearen Modellen. Es wurde u.a. zur Schätzung von Parametern in gewöhnlichen nichtlinearen Differentialgleichungssystemen entwickelt und hier z.B. zur Berechnung der instationären Stoffbilanz des Idealen Rührkessels (M1) und der Kaskade aus 2 Rührkesseln mit Kreislauf (M5) verwendet. Es ist außerdem für Simulationsrechnungen geeignet. Es wurde beispielsweise genutzt, um im apparatespezifischen Modell M6 Parameterstudien durchzuführen. Die Anwendbarkeit dieses Programmsystems war jedoch auf die Verarbeitung von 250 Messwerten beschränkt, so dass später das Programmpaket NLSCON eingesetzt wurde. Nachdem dann auch das Programmpaket MATLAB zur Verfügung stand, wurde es für alle weiteren Berechnungen verwendet, da es sehr komfortabel sowohl bei der Grafikausgabe als auch bei der Wahl der Lösungsverfahren ist.

Alle 3 Programmsysteme beruhen prinzipiell auf demselben Lösungsalgorithmus, der in Abb. 5.4.1-1 dargestellt ist.

5.4.2 Versuche zur stofflichen Umsetzung

Die Basis für die Auswertung der Versuche mit der Kinetikversuchsanlage (Beschreibung s. Kap. 5.3.2) bilden die während der Versuche online im Echtzeitbetrieb aufgenommenen Prozessdaten (Temperaturen, Drücke, Durchsätze und Konzentrationen der anorganischen Komponenten). Sie werden in Zeitabständen von minimal 2 bis maximal 20 s in einer Datei gespeichert. Parallel dazu erfasst das zum Gaschromatografen (GC) gehörende Auswerteprogramm die Peakflächen der organischen Komponenten. Für jeden Probenahmezeitpunkt wird eine GC-Datei angelegt.

Mit einem Programmsystem, welches im Rahmen einer Projektarbeit am Lehrstuhl entwickelt wurde, erfolgte die Datenbearbeitung auf der Basis einer vorgegebenen Bilanzierungsvorschrift. Der Aufbau des Programmsystems ist in Abb. 5.4.2-1 dargestellt.

Bilanzierungsvorschrift des Stoffsystems

Dieses Auswertungsprogramm beruht auf der im Folgenden dargestellten Bilanzierung der beteiligten Reaktanden. Da es erforderlich war, die organischen und anorganischen Reaktanden mit unterschiedlichen Analysengeräten zu erfassen, mussten diese auch getrennt bilanziert werden (siehe Abb. 5.4.2-2).

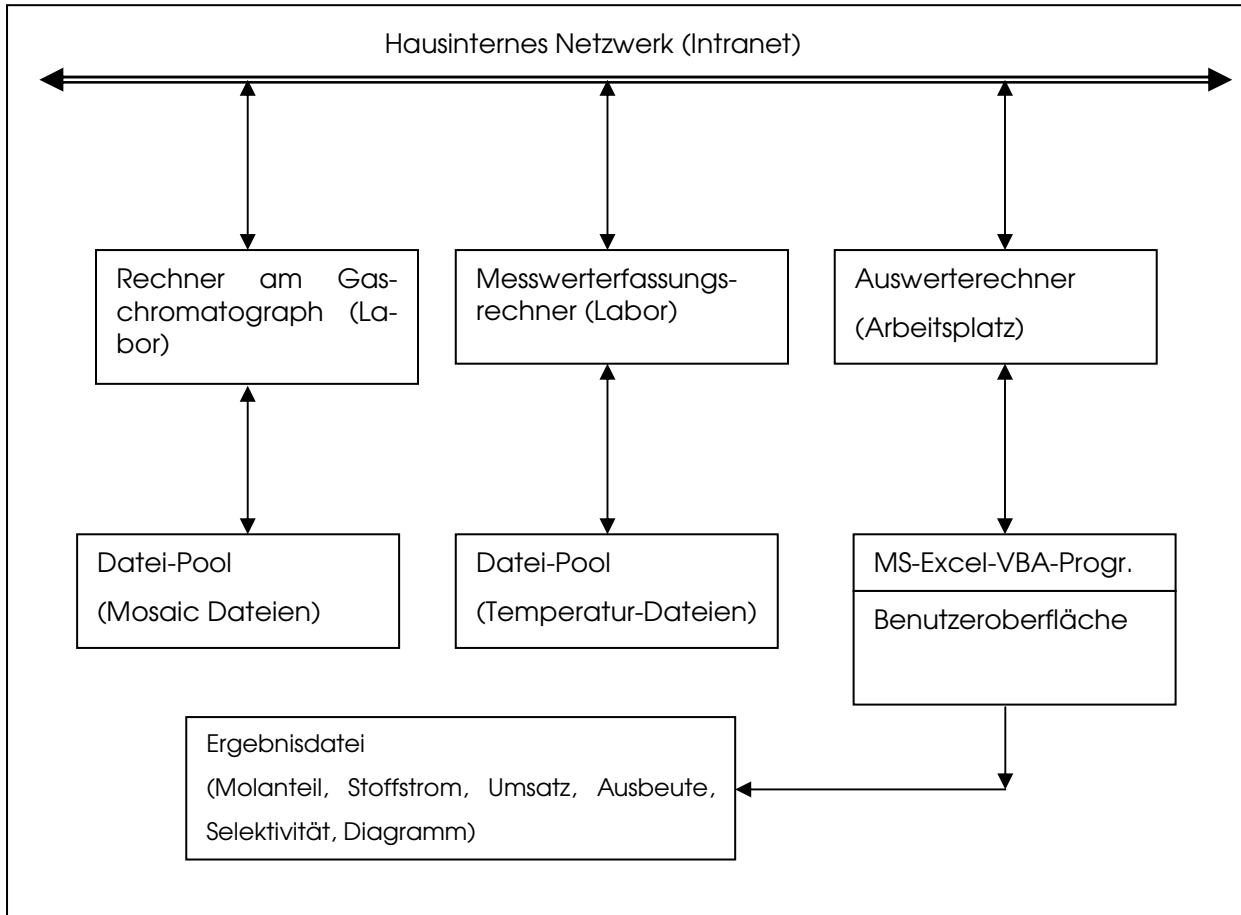


Abb. 5.4.2-1: Aufbau des Programmsystems zur Versuchsauswertung

Allgemeine Bilanzen

Zur Vereinfachung der Darstellung werden die in der Bilanzierung auftretenden Komponenten wie folgt nummeriert:

o-Xylol:	1	CO:	4	o-TS:	7
Phthalsäureanhydrid:	2	o-TA:	5	O ₂ :	8
CO ₂ :	3	Phthalid:	6	H ₂ O	9

Gesamtstoffmengenbilanz:
$$\dot{n} = \sum_{i=1}^n \dot{n}_i^Z = \sum_{i=1}^n \dot{n}_i \quad (5.4.2-1)$$

Eintritt:
$$\sum_{i=1}^n \dot{n}_i^Z = \dot{n}_1^Z + \dot{n}_8^Z + \dot{n}_{N_2}^Z \quad (5.4.2-2)$$

Austritt:
$$\sum_{i=1}^n \dot{n}_i = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_3 + \dot{n}_4 + \dot{n}_5 + \dot{n}_6 + \dot{n}_7 + \dot{n}_8 + \dot{n}_9 + \dot{n}_{N_2} \quad (5.4.2-3)$$

Für Stickstoff gilt als Inertkomponente:
$$\dot{n}_{N_2}^Z = \dot{n}_{N_2} \quad (5.4.2-4)$$

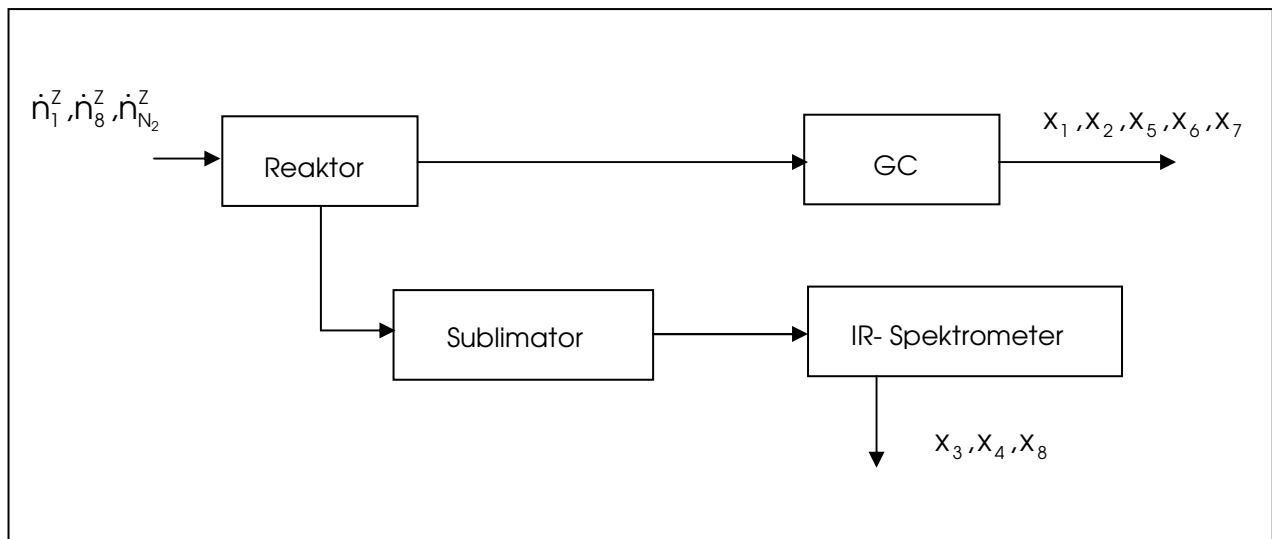


Abb. 5.4.2-2: Prinzipskizze der Bilanzierung

Bilanzierung zur Berechnung der Stoffströme Ausgang GC:

Alle am GC austretenden Molenströme können zusammengefasst werden, wobei für jede Komponente ein Molanteil definiert werden kann:

$$\dot{n}_{GC} = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_5 + \dot{n}_6 + \dot{n}_7 \quad \text{mit} \quad \dot{n}_{GC} = \frac{\dot{n}_i}{x_i} \quad \text{ergibt} \quad (5.4.2-5, 6)$$

$$\dot{n}_{GC} = \frac{\dot{n}_1}{x_1} = \frac{\dot{n}_2}{x_2} = \frac{\dot{n}_5}{x_5} = \frac{\dot{n}_6}{x_6} = \frac{\dot{n}_7}{x_7} \quad (5.4.2-7)$$

Darstellung der Stoffströme der Komponenten in Abhängigkeit von \dot{n}_1 :

$$\dot{n}_2 = \frac{x_2}{x_1} \dot{n}_1, \quad \dot{n}_5 = \frac{x_5}{x_1} \dot{n}_1, \quad \dot{n}_6 = \frac{x_6}{x_1} \dot{n}_1, \quad \dot{n}_7 = \frac{x_7}{x_1} \dot{n}_1. \quad (5.4.2-8 \text{ bis } 11)$$

Man erhält:
$$\dot{n}_{GC} = \dot{n}_1 \left(1 + \frac{x_2}{x_1} + \frac{x_5}{x_1} + \frac{x_6}{x_1} + \frac{x_7}{x_1} \right) = f \cdot \dot{n}_1 \quad (5.4.2-12)$$

Ermittlung von \dot{n}_1 aus der Kohlenstoffbilanz:

Die allgemeine Kohlenstoffbilanz lautet:
$$\sum_{i=1}^n \beta_{C_i} \cdot \dot{n}_i^Z = \sum_{i=1}^n \beta_{C_i} \cdot \dot{n}_i \quad (5.4.2-13)$$

Angewendet auf das zu bilanzierende Stoffsystem ergibt sich:

$$8\dot{n}_1^Z = 8\dot{n}_1 + 8\dot{n}_2 + 8\dot{n}_5 + 8\dot{n}_6 + 4\dot{n}_7 + \dot{n}_3 + \dot{n}_4 \quad (5.4.2-14)$$

aufgelöst nach \dot{n}_1^Z folgen:

$$\dot{n}_1^z = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_5 + \dot{n}_6 + \frac{1}{2}\dot{n}_7 + \frac{1}{8}\dot{n}_3 + \frac{1}{8}\dot{n}_4 \quad \text{bzw. mit Gln. 5.4.2-8 bis 11:} \quad (5.4.2-15)$$

$$\dot{n}_1^z = \dot{n}_1 \left(1 + \frac{x_2}{x_1} + \frac{x_5}{x_1} + \frac{x_6}{x_1} + \frac{1}{2} \frac{x_7}{x_1} \right) + \frac{1}{8}\dot{n}_3 + \frac{1}{8}\dot{n}_4 \quad (5.4.2-16)$$

Bestimmung der fehlenden \dot{n}_3 und \dot{n}_4 :

$$\dot{n}_3 = \frac{\rho_3 \cdot \dot{V}_L \cdot x_3}{M_3}, \quad \dot{n}_4 = \frac{\rho_4 \cdot \dot{V}_L \cdot x_4}{M_4} \quad (5.4.2-17, 18)$$

Berechnung der Stoffströme:
$$\dot{n}_1 = \frac{\dot{n}_1^z - \frac{1}{8}\dot{n}_3 - \frac{1}{8}\dot{n}_4}{f} \quad (5.4.2-19)$$

Austrittsmolenstrom am GC gesamt:
$$\dot{n}_{GC} = \dot{n}_1 f \quad (5.4.2-20)$$

Organische Komponenten:

$$\dot{n}_2 = x_2 \dot{n}_{GC}, \quad \dot{n}_5 = x_5 \dot{n}_{GC}, \quad \dot{n}_6 = x_6 \dot{n}_{GC}, \quad \dot{n}_7 = x_7 \dot{n}_{GC} \quad (5.4.2-21 \text{ bis } 24)$$

Bestimmung von H₂O über Sauerstoffbilanz (analog zur Kohlenstoffbilanz):

$$\sum_{i=1}^n \beta_{O_{2i}} \cdot \dot{n}_i^z = \sum_{i=1}^n \beta_{O_{2i}} \cdot \dot{n}_i, \quad 2\dot{n}_8^z = 3\dot{n}_2 + 2\dot{n}_3 + \dot{n}_4 + \dot{n}_5 + 2\dot{n}_6 + 3\dot{n}_7 + 2\dot{n}_8 + \dot{n}_9 \quad (5.4.2-25,26)$$

$$\dot{n}_9 = 2\dot{n}_8^z - [3(\dot{n}_2 + \dot{n}_7) + 2(\dot{n}_3 + \dot{n}_6 + \dot{n}_8) + \dot{n}_4 + \dot{n}_5] \quad (5.4.2-27)$$

Aus den Bilanzen können die Ausbeute an PSA, der Umsatz von o-Xylol und die PSA-Selektivität wie folgt ermittelt werden:

Umsatz o-Xylol (Komponente 1):
$$U_1 = \frac{\dot{n}_1^z - \dot{n}_1}{\dot{n}_1^z} \quad (5.4.2-28)$$

Ausbeute PSA (Komponente 2):
$$U_{2A} = \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1^z} \quad (5.4.2-29)$$

Selektivität PSA (Komponente 2):
$$S_2 = \frac{U_{2A}}{U_1} \quad (5.4.2-30)$$

6. Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse werden im Folgenden für die einzelnen Versuchsreaktoren separiert und in Ergebnisse der fluiddynamischen Untersuchungen und der zur stofflichen Umsetzung unterteilt.

Im Rahmen der *fluiddynamischen Untersuchungen* werden für jeden Reaktor zuerst qualitative Untersuchungen vorgestellt und bewertet. Anschließend werden Ergebnisse der Anpassung der Verweilzeitspektren an ausgewählte Ersatzschaltungen gezeigt. Abschließend erfolgt die Anpassung des KLV für Modell 2, da nur dieses Modell einen Reaktorvergleich ermöglicht. In Tab. 6-1 werden die Ersatzschaltungsmodelle noch einmal zusammenfassend dargestellt.

Nr.	Modell	Abkürzung:	P1: KLV	P2: Volumen- aufteilungsfaktor	P3: Kurz- schlussanteil
M1	Idealer Rührkessel	Idealer RK			
M2	Idealer Rohrreaktor mit Kreislauf (Literaturmodell)	RR mit KL	γ_{M2}		
M3	Idealer Rührkessel mit Rohrreaktor im Kreislauf	KRK-RR-KL	γ_{M3}	α	
M4	Idealer Rührkessel mit Rohrreaktor im Kreislauf und Kurzschlussstrom	KRK-RR-KL-KS	γ_{M4}	α	$1-\beta$
M5	Kaskade aus 2 Idealen Rührkesseln mit Kreislauf	Kaskade mit KL	γ_{M5}	2 Katalysatorräume	
M6	Apparatespezifisches Modell	APP	γ_{M6}	4 Katalysatorräume	β

Tab. 6-1: Ersatzschaltungsmodelle (P = Parameter)

Unter dem Schwerpunkt *Stoffliche Umsetzung* werden Untersuchungen zum Aktivitätsverhalten des Katalysators, zum Gradientenverhalten des Reaktors, zur Gewinnung kinetischer Primärdaten und zum Blindreaktionsverhalten des Reaktors dargestellt.

Daneben wurden auch Aspekte untersucht, die sowohl unter fluiddynamischen als auch reaktionsspezifischen Gesichtspunkten interessant sind, wie z.B. Versuche zur Ortsvertauschung von Ein- und Austritt. Hier ist es aus fluiddynamischer Sicht von Bedeutung, wie sich das Verweilzeitspektrum und damit die reale Vermischung darstellen. Unter Reaktionsbedingungen können daraus resultierende Konzentrationsgradienten zu erheblichen Veränderungen im Umsatz- und Ausbeuteverhalten führen.

Ausgewählte Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit werden nur für Versuche zur stofflichen Umsetzung gezeigt, da diese bei den fluiddynamischen Untersuchungen immer gewährleistet war. Abschließend wird jeder Reaktor bezüglich seiner Eignung zur Gewinnung reaktionskinetischer Daten beurteilt.

6.1 Minimalraumreaktor

Der Minimalraumreaktor ist durch einen kleinen Leerraum, ein LKV von ca. 1 und einen beweglichen Katalysatorraum gekennzeichnet. Daraus ergeben sich bezüglich seiner Eignung für kinetische Untersuchungen folgende Fragestellungen:

- Wie wirkt sich der kleine Leerraum fluiddynamisch aus?
- Können Blindreaktionen vernachlässigt werden?
- Führt die nicht vorhandene Messbarkeit der Temperatur im Katalysatorraum zu Fehlern bei der Gewinnung kinetischer Daten?

6.1.1 Fluiddynamik

Qualitative Untersuchungen

Zur Untersuchung der Wirkung des geringen Leerraumes auf das fluiddynamische Verhalten des MRR wurden Experimente zur Variation des Zulaufstromes in Abhängigkeit von der eingestellten Drehzahl und von der Temperatur durchgeführt. Abb. 6.1.1-1 zeigt, dass sich das Vermischungsverhalten in Abhängigkeit vom Zulaufstrom bei 400°C Leerraumtemperatur deutlich ändert, während es von der Drehzahl nahezu unabhängig ist (s. Abb. 6.1.1-2). Eine Drehzahlabhängigkeit ist bei konstantem Zulaufstrom nur bei dem geringsten Zulaufstrom von 4,4 lh⁻¹ erkennbar. Oberhalb $\dot{V}=40,4$ lh⁻¹ ist nur zwischen 750 und 1500 min⁻¹ ein deutlicher Effekt sichtbar. Danach ist das VZS unabhängig von der Drehzahl. Die Ursache dafür liegt in dem geringen Leerraumanteil.

Die Temperatur hat im Minimalraumreaktor den erwarteten Einfluss, dass die mittlere Verweilzeit mit steigender Temperatur abnimmt, da sich die Dichte verringert. Abb. 6.1.1-3 zeigt ein Beispiel einer Temperaturvariation bei mittlerem Zulaufstrom und einer Rührerdrehzahl von 3000 min⁻¹. Der zunehmend steiler werdende Verlauf ist ein Hinweis auf schlechter werdende Vermischung mit steigender Temperatur.

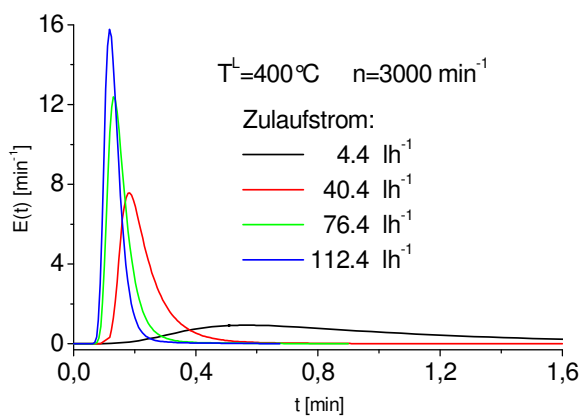


Abb. 6.1.1 - 1: Variation des Zulaufstromes

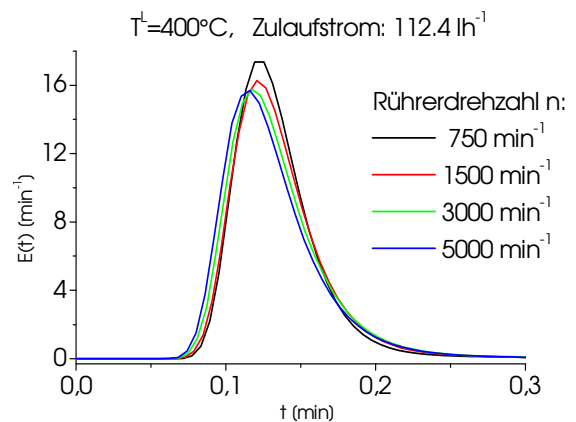


Abb. 6.1.1- 2: Rührerdrehzahlvariation

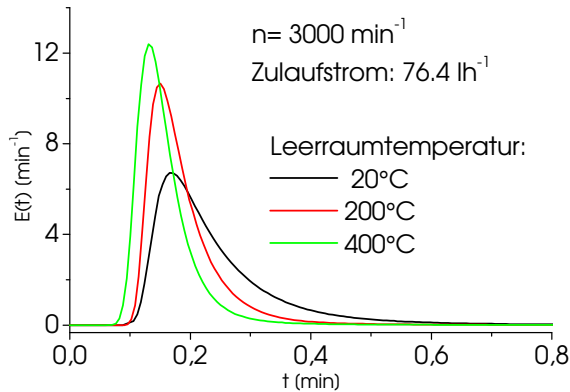


Abb. 6.1.1 - 3: Temperaturvariation

Ersatzschaltungsmodelle und Modellvergleich

Die Variation der Einflussgrößen Zulaufstrom, Drehzahl und Temperatur haben gezeigt, dass nur Temperatur und Zulaufstrom einen wesentlichen Einfluss auf die Vermischung ausüben. Wie gut das Vermischungsverhalten im Vergleich zum Idealen Rührkesselverhalten ist, kann durch die Anpassung der Messwerte an die verschiedenen Ersatzschaltungsmodelle (s. Tab. 6-1) bestimmt werden, wobei für diesen Reaktor die Modelle M1 bis M3 und M5 relevant sind. Die Modelle M1 und M2 werden bei jedem Reaktor angewendet, weil sie das Vermischungsverhalten allgemein charakterisieren. Die Modelle M3 bis M6 werden reaktorspezifisch angewendet, wobei auf die konstruktiven Eigenschaften Bezug genommen wird. Beispielsweise wird hier M5 verwendet, weil darin der Reaktionsraum in 2 gleich große Sektoren unterteilt wird (2er-Kaskade). Damit sollen das für diesen Reaktor typische wechselseitige Durchströmen und der gleich große Katalysator- und Leerraum modellmäßig erfasst werden.

Beispiele für Anpassungsergebnisse an die Modelle M1, M2 und M5

Abb. 6.1.1-4 a) zeigt als Beispiel Anpassungsergebnisse der Modelle M1, M2 und M5 bei einem Versuch bei 20°C, einer Drehzahl von 1500 min^{-1} und einem Zulaufstrom von 40 lh^{-1} . Die Anpassung ist mit den Modellen M1 und M2 etwa gleich gut, das zu M2 gehörige KLV beträgt 7,5. Der Reaktor weist dementsprechend unter diesen Bedingungen nahezu ideales Rührkesselverhalten auf. Entsprechend ist das erreichte Kreislaufverhältnis groß genug.

Auf Abb. b) beträgt im Unterschied zu a) die Reaktortemperatur 400°C. Die Anpassung ist mit M5 am besten. Das bedeutet, dass die reale Durchströmung in Form des wechselseitigen Durchlaufens der Katalysatorräume bei diesen Bedingungen auch im VZS zum Ausdruck kommt. Diese Aussage bestätigt sich auch durch die Abbn. c) und d), die Anpassungen bei größerem Zulaufstrom zeigen. Die hälftige Aufteilung des gesamten Reaktorvolumens auf Leer- und Katalysatorraum in M5 wird gut durch die experimentellen Ergebnisse widerspiegelt. Ideales Rührkesselverhalten wird aber nicht erreicht. Das zeigt sich auch daran, dass die errechneten Kreislaufverhältnisse in M2 sehr klein sind.

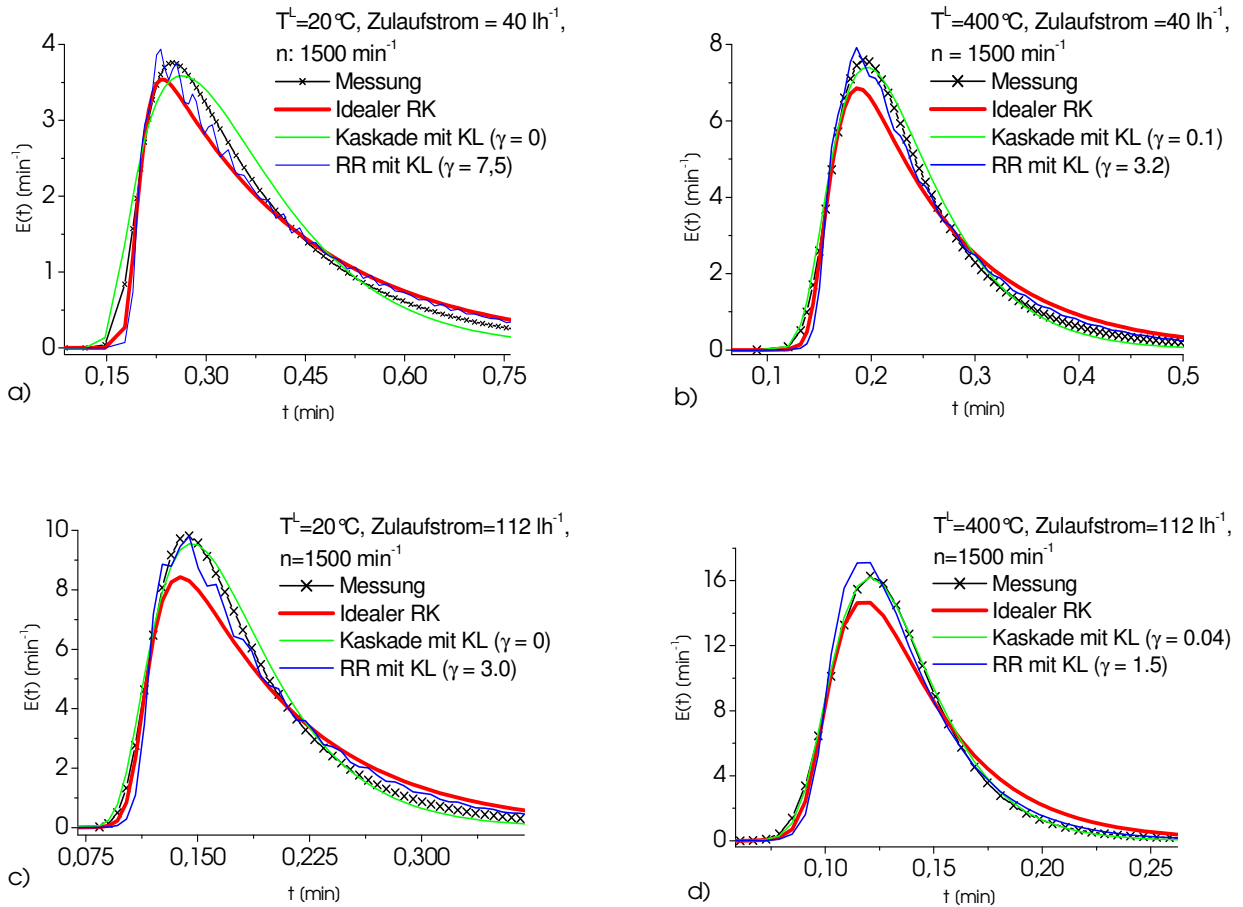


Abb. 6.1.1-4: Beispielanpassungen

KLV in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen

Die Abb. 6.1.1-5 zeigt die Abhängigkeit des KLV von der Drehzahl und dem Zulaufstrom für Raumtemperatur und bei 400°C .

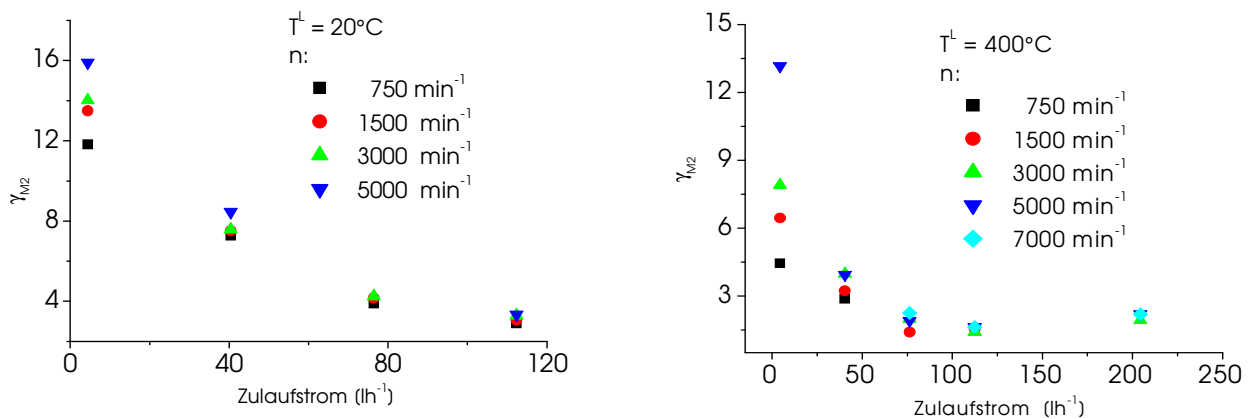


Abb. 6.1.1-5: Mit M2 berechnete KLV ($\tau = 3,9 - 100\text{ ghmol}^{-1}$)

Minimalraumreaktor

Daraus wird deutlich, dass bei niedriger Versuchstemperatur höhere KLV erreichbar sind als bei hoher Temperatur. Bei 400°C liegen die erreichbaren KLV schon bei einem Zulaufstrom von 40 lh⁻¹ (entspr. $\tau = 10 \text{ ghmol}^{-1}$) unter 5, bei Raumtemperatur bei 8. Ideale Vermischung kann hier nicht mehr erreicht werden.

6.1.2 Versuche mit stofflicher Umsetzung

Aktivitätsverhalten des Katalysators

Der Dauertest zur Ermittlung der Langzeitstabilität des Katalysators unter Standardreaktionsbedingungen ergab für den MRR1 im Versuchszeitraum eine leicht ansteigende Tendenz in Umsatz, Ausbeute und Selektivität (Abb. 6.1.2-1). Im MRR 2 wurden nur einige Versuche zur Ermittlung der Kompatibilität der beiden Versuchsanlagen realisiert, da dieser für Langzeittests nicht stabil genug arbeitete (nicht mit dargestellt). Die Übereinstimmung der Ergebnisse konnte als ausreichend gut angesehen werden.

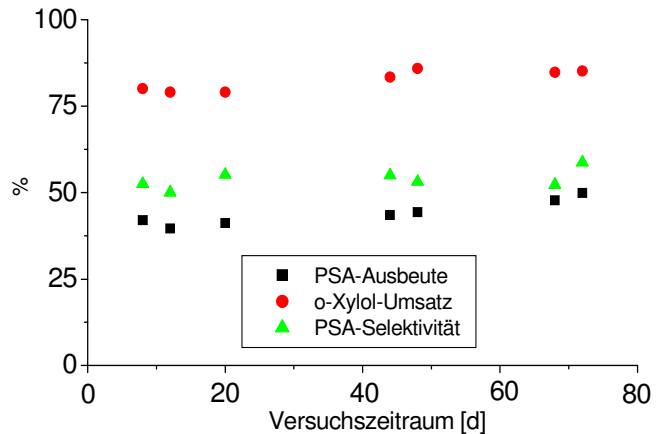


Abb. 6.1.2-1: Reaktionsverhalten im Langzeittest ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^L = 400^\circ\text{C}$, $x_{\text{ox}}^0 = 0.01$)

Gradientenverhalten des Reaktors

Temperaturgradienten

Die Temperaturmessung konnte im Minimalraumreaktor wegen seines rotierenden Katalysatorkorbes nur im Leerraum in der sog. Fördertasche (s. Abb. 6.1.2-2) und auf dem Schrägring, sowie im Mantel erfolgen. Abb. 6.1.2-3 zeigt, dass sich zwischen Schrägring und Fördertasche, also an radial unterschiedlichen Positionen im Leerraum Temperaturgradienten von etwa 2 K ausbilden, die mit steigender Drehzahl konstant bleiben. Das zeigt, dass eine Verbesserung der Vermischung durch hohe Drehzahlen nicht erreichbar ist. Die Temperaturdifferenz ist allerdings genügend klein, um von vernachlässigbaren Gradienten zu sprechen. Der Gradient zwischen Mantel und Fördertasche ist zwar wesentlich größer, sein Einfluss auf die Modellierung jedoch weniger von Bedeutung. Interessant ist lediglich, dass die oft postulierte Vermeidung der Gradienten mit zunehmender Vermischung nicht eintritt. Aussagen über die wesentlich interessanteren Gradienten zwischen Katalysator- und Leerraum können nicht getroffen werden.

Minimalraumreaktor

Konzentrationsgradienten

Das Auftreten von Konzentrationsgradienten lässt sich gut anhand der Drehzahlabhängigkeit des Reaktionsfortschrittes, ausgedrückt durch Umsatz, Ausbeute und Selektivität, darstellen. Auf Abb. 6.1.2-4 ist dieser Zusammenhang gezeigt. Eine Unabhängigkeit der genannten Größen ist erst ab 3000 min⁻¹ erkennbar.

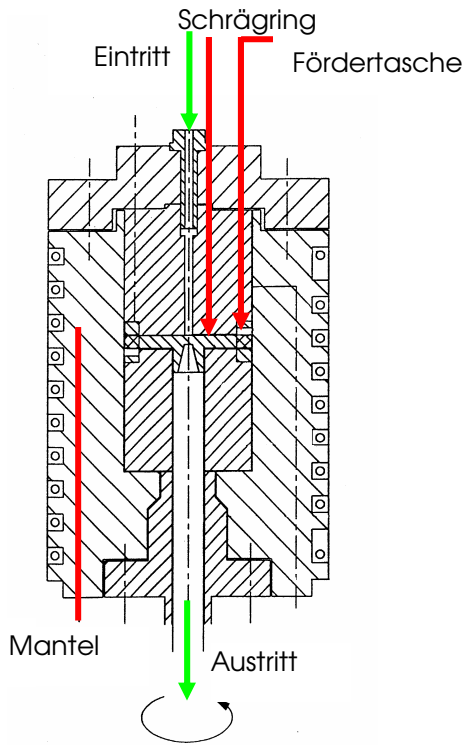


Abb. 6.1.2-2: Anordnung der Thermo-elemente im MRR

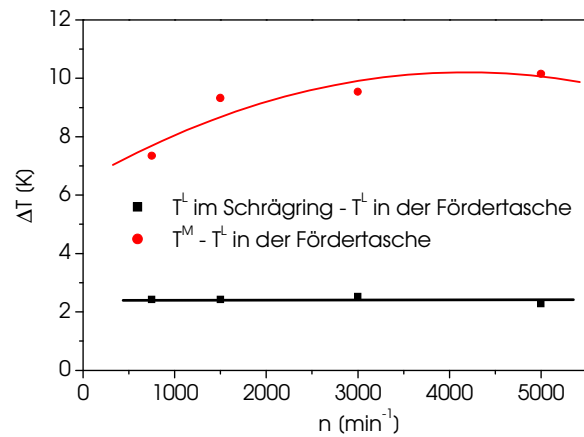


Abb. 6.1.2-3: Temperaturgradienten im MRR

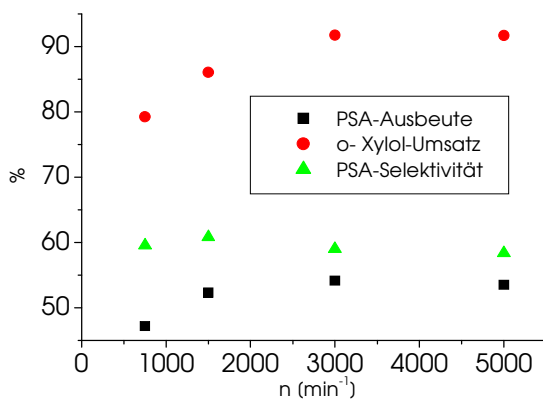


Abb. 6.1.2-4: Drehzahlabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei Standardbedingungen

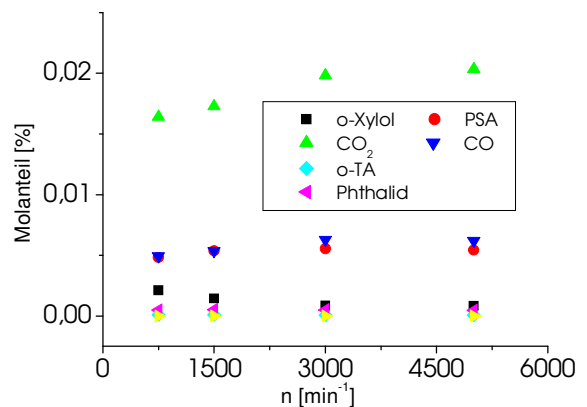


Abb. 6.1.2-5: Molanteile bei Standardbedingungen

Minimalraumreaktor

Die alleinige Betrachtung des Temperaturgradienten (Abb. 6.1.2-3) zur Bewertung der Gradientenfreiheit des Reaktors ist also nicht ausreichend. Anhand des steigenden Umsatzes mit steigender Drehzahl lässt sich jedoch der steigende Temperaturgradient zwischen Fördertasche und Mantel erklären. Er entsteht durch die ungenügende Wärmeabfuhr infolge Reaktion. Die Auswirkungen der Drehzahlvariation auf die Haupt- und Nebenproduktbildung zeigt Abb. 6.1.2-5. Sie bestätigt die Aussagen von Abb. 6.1.2-4, dass erst ab 3000 min^{-1} Unabhängigkeit von der Drehzahl vorhanden ist.

Gewinnung kinetischer Primärdaten

Temperatur- und Belastungsvariation mit Katalysator

Abb. 6.1.2-6 zeigt, dass die Hauptreaktion der Bildung von PSA aus o-Xylol mit steigender Temperatur und fallender Belastung besonders im Bereich von 400 zu 430°C stark abnimmt. Hier wirkt die Verringerung der Verweilzeit ($0,94 \text{ s}$ bei $\tau = 2,2 \text{ g h mol}^{-1}$ bis $2,38 \text{ s}$ bei $\tau = 5,6 \text{ g h mol}^{-1}$), die bei hoher Temperatur verringerte Gasdichte und das mit zunehmender Temperatur

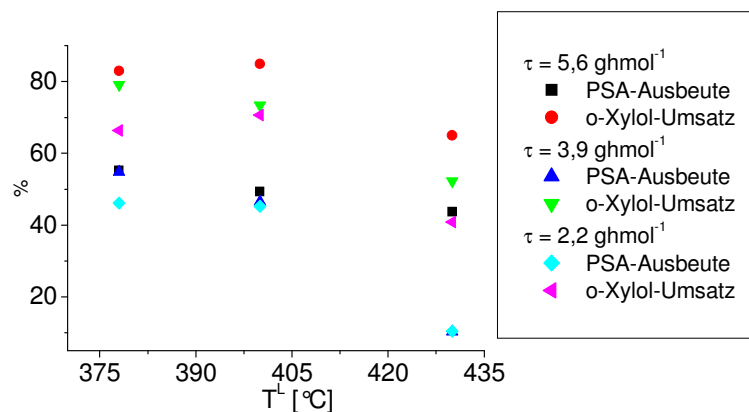


Abb. 6.1.2-6: Reaktionsverhalten bei verschiedenen Belastungen in Abhängigkeit von der Temperatur

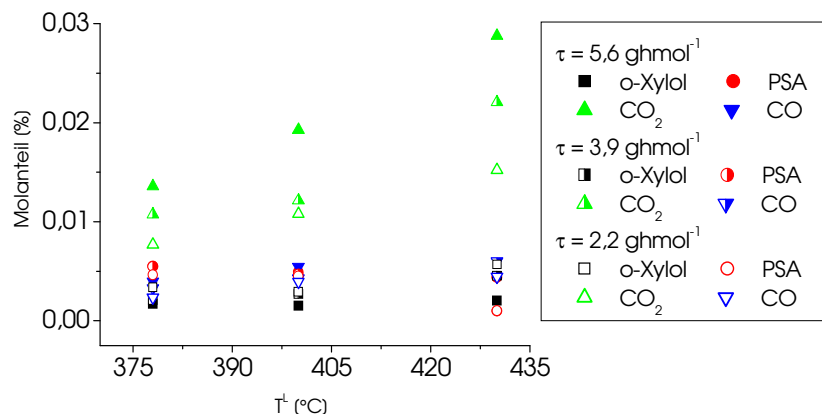


Abb. 6.1.2-7: Molanteile der Komponenten bei verschiedenen Belastungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Minimalraumreaktor

fallende KLV der umsatzfördernden Temperaturerhöhung entgegen. Wie auf Abb. 6.1.2-7 deutlich wird, steigen die Molanteile von CO₂ mit der Temperatur und der reziproken Belastung erwartungsgemäß. Der Molanteil an PSA fällt mit der Temperatur, da mit steigender Temperatur die Folgereaktion bevorzugt abläuft.

Blindreaktionsverhalten des Reaktors

Der Anteil der Blindreaktionen im Minimalraumreaktor ist im Vergleich zu den anderen Reaktoren mit maximal 8,5 % Umsatz bei 430°C relativ gering (siehe Abb. 6.1.2-8). PSA und organische Nebenprodukte werden nicht gebildet, es entstehen nur CO und CO₂ (siehe Abb. 6.1.2-9). Entsprechend sind die gemessenen Temperaturunterschiede zwischen den beiden Positionen im Leerraum von 2 K auch als vernachlässigbar anzusehen (nicht mit dargestellt).

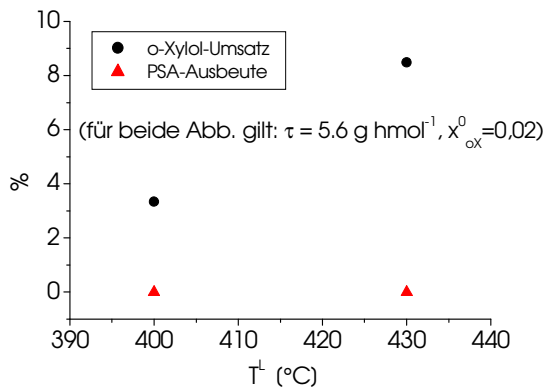


Abb. 6.1.2-8: Blindreaktionsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur

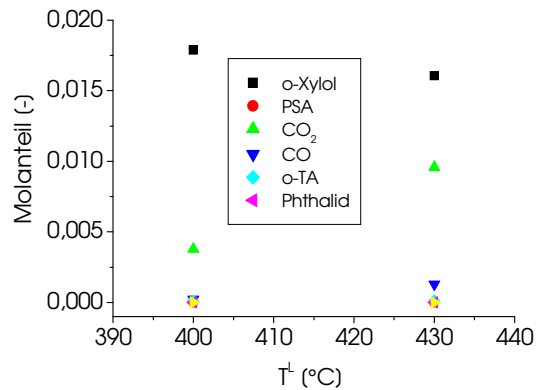


Abb. 6.1.2-9: Molanteile der Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur

Fazit:

- Im Minimalraumreaktor ist bei höheren Temperaturen bei $\tau \leq 10$ keine ideale Vermischung zu erreichen.
- Der Reaktor ist nicht in der Lage, auch bei hohem Zulaufstrom große KLV zu realisieren, was aus fluiddynamischer Sicht die Kinetikmesswerte sehr unterschiedlich verfälschen kann.
- Die Vermischung kann durch hohe Drehzahlen nicht verbessert werden, weil der Leerraum für Mikrovermischung zu klein ist. Der Effekt der Drehzahlerhöhung wurde demnach bei der Reaktorentwicklung überschätzt.
- Blindreaktionen sind zwar in diesem Reaktor, wie geplant, stark reduziert worden, seine fluiddynamischen Nachteile bewirken aber bei den hohen Reaktionstemperaturen und Zulaufströmen unvermeidbar große Verfälschungen der reaktionskinetischen Primärdaten. Möglicherweise wird bei diesen Verhältnissen der Katalysatorraum immer weniger zwangsdurchströmt, was man aus den Verweilzeitmessungen nicht erkennt.

6.2 Turboreaktor

Der Turboreaktor ist durch einen großen Leerraum und einen radial durchströmten Katalysatorraum ohne Zwangsdurchströmung gekennzeichnet. Daraus ergeben sich folgende Fragestellungen bezüglich seiner Eignung für reaktionskinetische Untersuchungen:

- Wie wirkt sich die fehlende Zwangsdurchströmung bei konstruktiv minimiertem Druckverlust der Katalysatorschüttung auf die Gradientenbildung aus, wenn der Leerraum als gut durchmischt angesehen werden kann?
- Wie realisiert man bei nicht reproduzierbarem Gradientenverhalten repräsentative Reaktionstemperaturen?
- Kann man durch geeignete Wahl der Zuspewung die fluiddynamischen Eigenschaften des Reaktors beeinflussen?

6.2.1 Fluidynamik

Qualitative Untersuchungen

Der Einfluss des Zulaufstromes auf das Vermischungsverhalten im TBR ist für $T^l=400^\circ\text{C}$ und die größte Rührerdrehzahl in Abb. 6.2.1-1a) dargestellt. Mit steigendem Zulaufstrom wird die Vermischung schlechter, während die Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl (Abb. 6.2.1-1 b)) bei einer niedrigen Gastemperatur bei $n > 1000 \text{ min}^{-1}$ gering ist. Die Temperaturabhängigkeit (Abb. 6.2.1-1c)) der Vermischung ist wiederum sehr ausgeprägt. Aufgrund der Dichteverringerung mit steigender Temperatur wird die Vermischung schlechter.

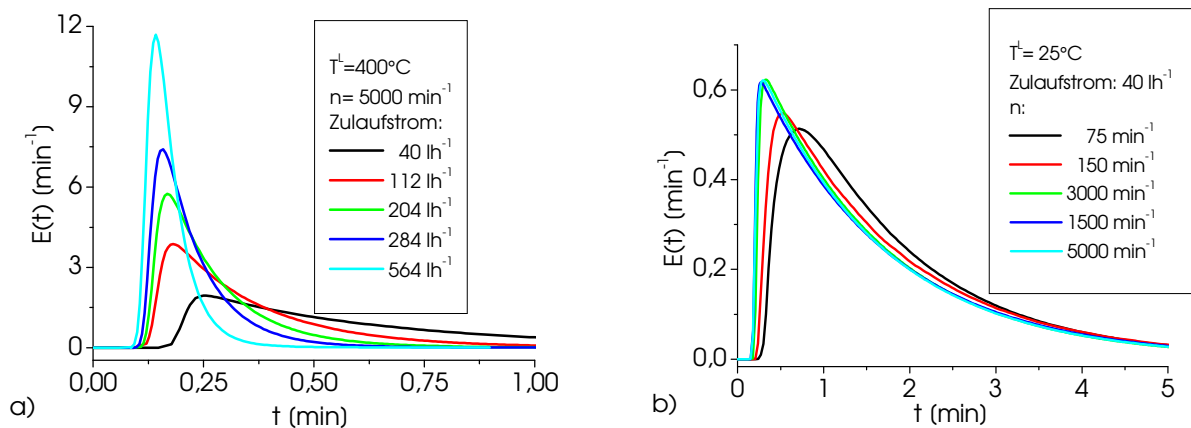


Abb. 6.2.1-1: Abhängigkeit der Vermischung von:
a) Zulaufstrom

b) Rührerdrehzahl

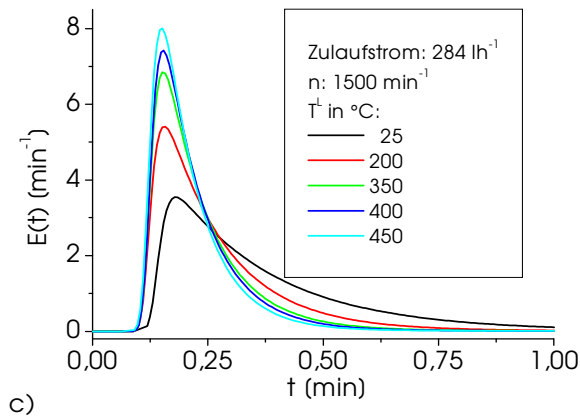


Abb. 6.2.1-1 c): Abhängigkeit der Vermischung von der Leerraumtemperatur

Ersatzschaltungsmodelle und Modellvergleich

Für den Turboreaktor wurden wie beim MRR die Modelle M1, M2 und M5 an die VZS angepasst. Das erste Beispielbild a) in Abb. 6.2.1-2 zeigt eine gute Übereinstimmung der Modelle M1 und M2. Das ideale RK-Verhalten im Leerraum kann als erfüllt angesehen werden. Das KLV ist mit einem Wert von 27 entsprechend hoch. Beträgt die Drehzahl nur 75 min^{-1} (Abb. b)) wird mit keinem Modell eine gute Anpassung erreicht, weil der Verlauf zu steil ist. Bei 400°C Versuchstemperatur (s. Abb. c) und d)) verschlechtert sich das Vermischungsverhalten deutlich. Es ist zu erkennen, dass hoher Durchsatz die Vermischung verschlechtert.

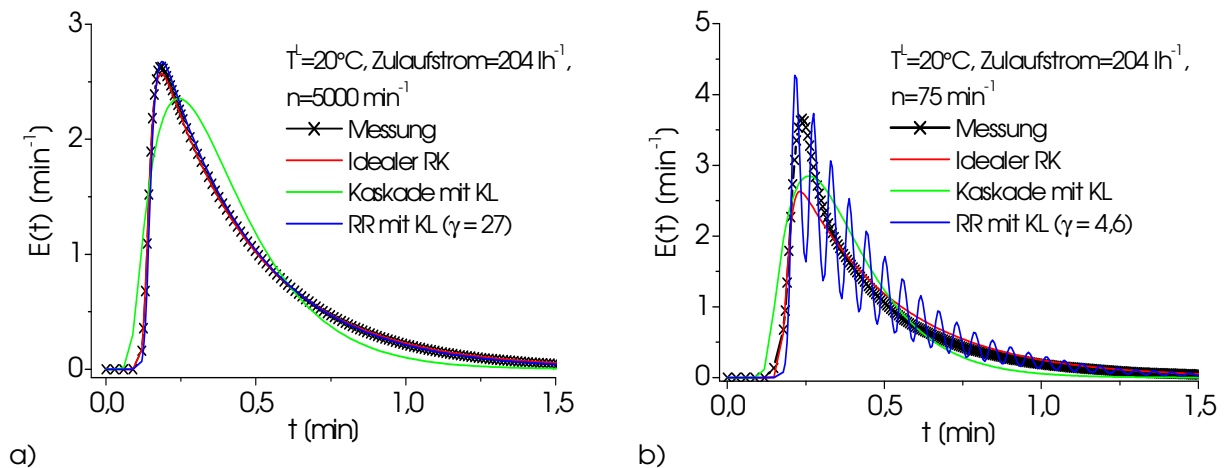


Abb. 6.2.1-2 a), b): Beispiele für die Anpassungen an die Modelle M1, M2 und M5

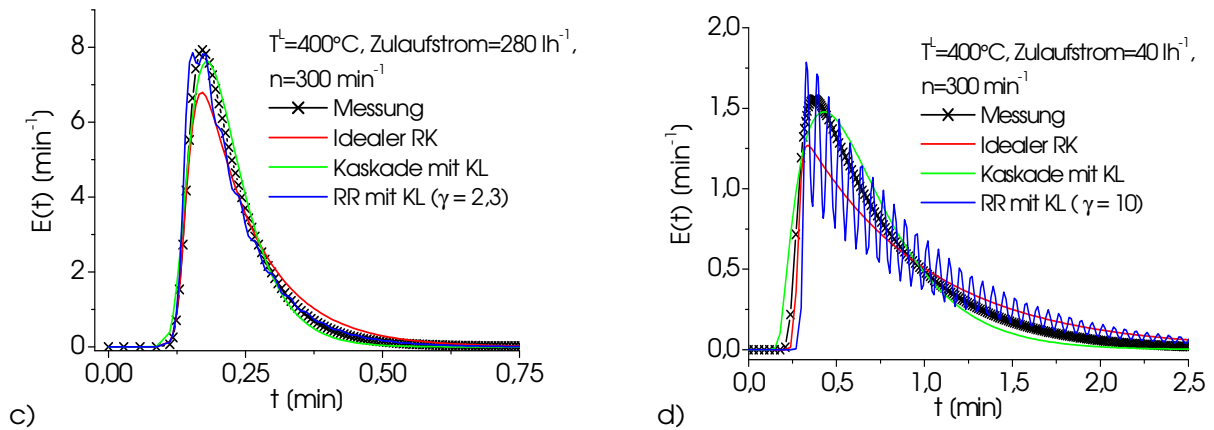


Abb. 6.2.1-2 c), d): Beispiele für die Anpassungen an die Modelle M1, M2 und M5

Bespielhaft wird im Folgenden die Anpassung an das Modell M3 im Vergleich zu M1 für drei Zulaufströme und 400°C Versuchstemperatur gezeigt (Abb. 6.2.1-3). Auch bei diesen wurde keine gute Übereinstimmung mit M1 gefunden. Die Ursache dafür ist die hohe Temperatur und die damit schlechter werdende Vermischung.

Im Modell M3 ist der Volumenaufteilungsfaktor α der dominierende Anpassungsparameter und die Anpassung gelingt für alle Zulaufströme sehr gut. Damit ist auch der Unterschied von M5 und M3 erkennbar (vgl. Abb. 6.2.1-2 und Abb. 6.2.1-3). Während in M5 das Gesamtvolumen in 2 gleich große Teilvolumina aufgeteilt wird, ist das im TBR nicht der Fall. Deshalb ist mit M3 eine bessere Anpassung als mit M5 möglich.

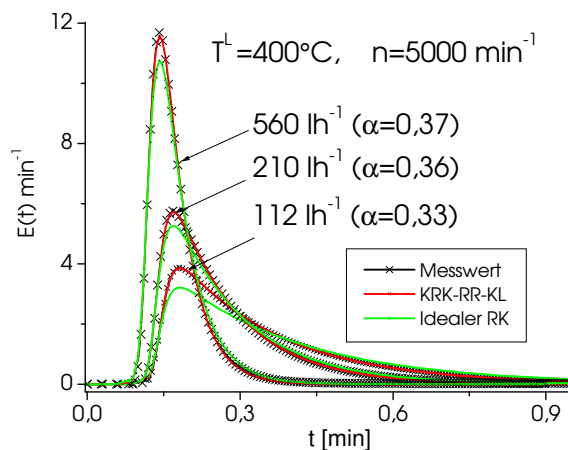


Abb. 6.2.1-3: Beispielanpassungen an M1 und M3

KLK in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen

Abb. 6.2.1-4 zeigt eine deutliche Drehzahlabhängigkeit des KLV für beide Temperaturniveaus. Mit steigender Drehzahl und fallendem Zulaufstrom nimmt das KLV zu. Bei Raumtemperatur wer-

den wesentlich höhere KLV ermittelt als bei 400°C, die auch oberhalb $n=750 \text{ min}^{-1}$ noch gesteigert werden können, was bei 400°C nicht mehr gelingt.

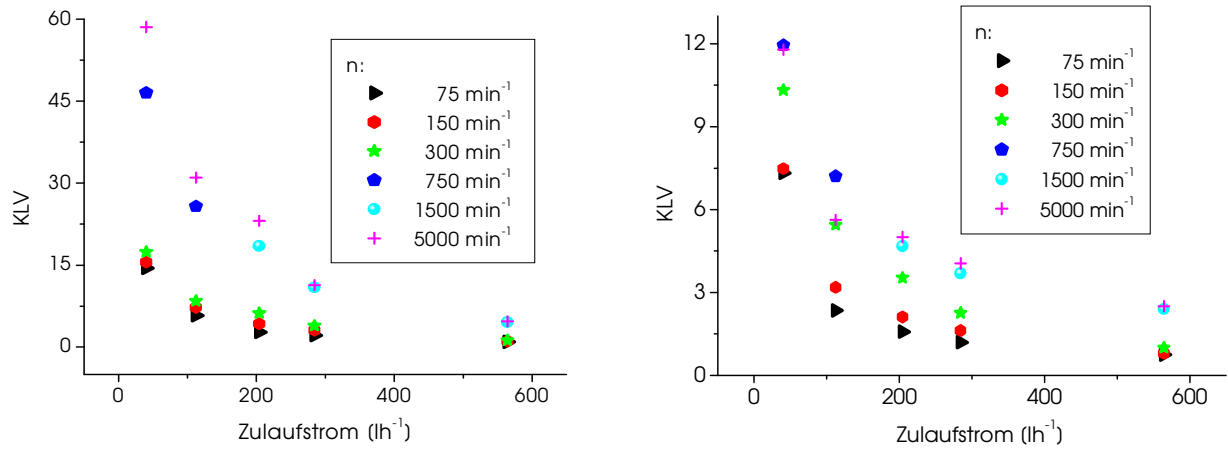


Abb. 6.2.1-4: Kreislaufverhältnis in Modell M2 bei 2 Versuchstemperaturen ($\tau = 4,7-66 \text{ ghmol}^{-1}$)
links: $T = 20^\circ\text{C}$, rechts: $T = 400^\circ\text{C}$

Weitere Untersuchungen

Variation der Zuspeisung

Im Turboreaktor wurden fluiddynamische Untersuchungen für drei verschiedenen Zu- und Ablaufvarianten durchgeführt, um diesen Einfluss auf die Vermischung zu ermitteln. Abb. 6.2.1-5 zeigt die Ergebnisse. Zur Bewertung der Ergebnisse wurden die Verläufe der idealen VWZ-Verteilung bei allen Durchsätzen mit eingezeichnet. Aus den Bildern ist erkennbar, dass kein wesentlicher Unterschied zwischen den Varianten 1 und 2 besteht, bei denen der Zulauf von unten erfolgt. Dahingegen führt der Zulauf von oben besonders bei niedrigem Durchsatz zu schlechter Vermischung, weil das Gas offensichtlich gleich mittig wieder ausgetragen wird.

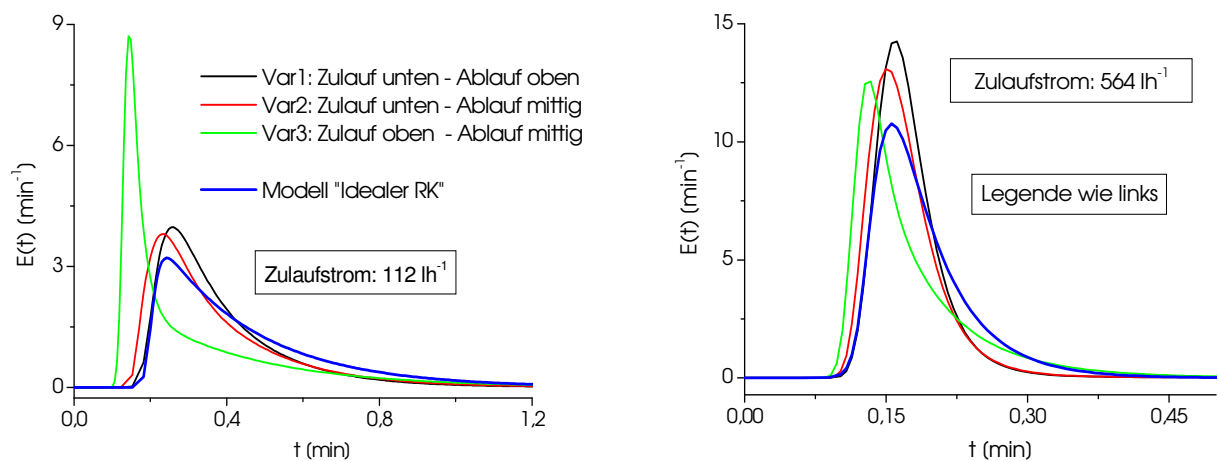


Abb. 6.2.1-5: Einfluss der Zu- und Ablaufvarianten auf die Vermischung ($n = 1500 \text{ min}^{-1}$)

6.2.2 Versuche mit stofflicher Umsetzung

Aktivitätsverhalten des Katalysators

Das Aktivitätsverhalten des Katalysators wurde über einen Monat in beiden TBR unter Standardversuchsbedingungen untersucht. Dabei konnte ein stabiles Aktivitätsverhalten des Katalysators in beiden Reaktoren festgestellt werden (s. Abb. 6.2.2-1 und Abb. 6.2.2-2). Die Abweichungen der Reaktoren untereinander sind wegen der problematischen Fluidodynamik relativ groß, die Tendenzen der Verläufe aber vergleichbar. Auch diese Untersuchungen bestätigen die im Rahmen der Messgenauigkeit gute Reproduzierbarkeit einer konstanten Katalysatoraktivität im Versuchszeitraum.

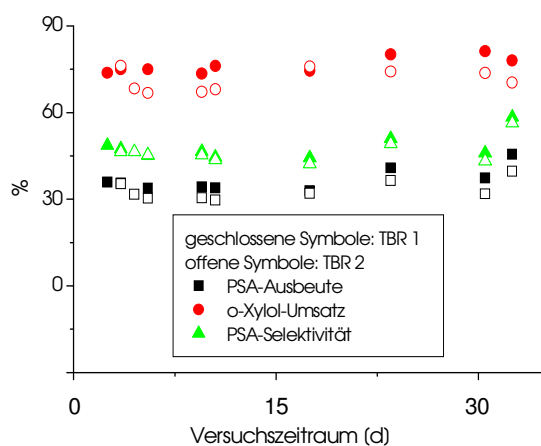


Abb. 6.2.2-1: Umsatz, Ausbeute und Selektivität im Dauerversuch für beide TBR

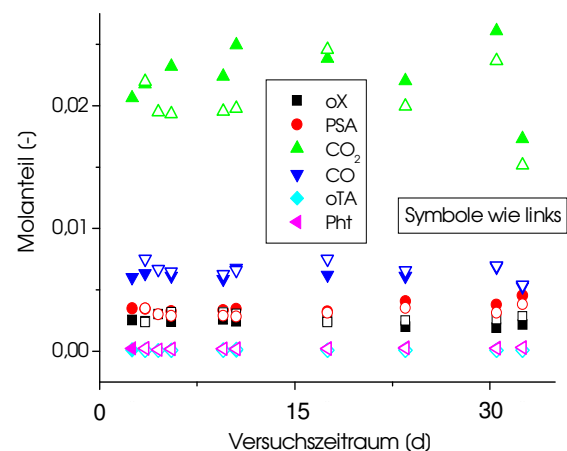


Abb. 6.2.2-2: Molanteile der Reaktanden im Dauerversuch für beide TBR

Gradientenverhalten des Reaktors

Temperaturgradienten

In diesem Versuchsreaktor wurden die umfangreichsten Untersuchungen zur Ausbildung von Temperaturgradienten durchgeführt, weil seine fluiddynamischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen Reaktoren am wenigsten definiert sind.

Temperaturgradienten treten in Abhängigkeit vom Durchsatz (bzw. der reziproken Katalysatorbelastung) und der Rührerdrehzahl mit Reaktion auf und werden durch komplexe Wärmetransportvorgänge im Reaktor zusätzlich beeinflusst. Um Gradienten durch Reaktion von denen, die aus Wärmetransportvorgängen resultieren, separieren zu können, werden sie mit und ohne Reaktion und mit und ohne Katalysatorfüllung vermessen. Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt:

- Ermittlung der Gradienten zwischen verschiedenen Stellen im Katalysatorraum (oben T^{K_o} , Mitte T^{K_M} , unten T^{K_u}) und im Leerraum (innen T^{L_i} , außen T^{L_a}):
 - a) ohne Katalysatorfüllung und ohne Reaktion,

- b) mit Katalysatorfüllung und ohne Reaktion,
- c) mit Katalysatorfüllung und mit Reaktion.
- Vergleich der Gradienten mit und ohne Reaktion,
- Korrektur der Regeltemperatur als Bezugstemperatur zur Kinetikermittlung.

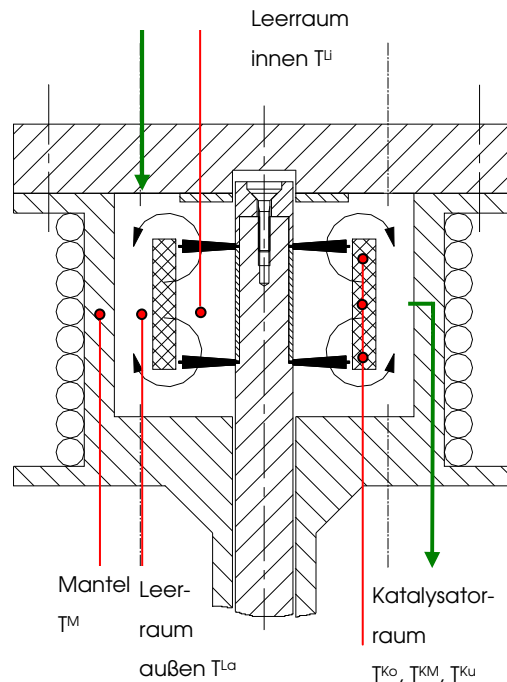


Abb. 6.2.2-3: Anordnung der Thermoelemente im TBR

Abb. 6.2.2-3 zeigt die Anordnung der Thermoelemente im Reaktor. Die Zuspesung erfolgte über die sich als fluiddynamisch günstig herausgestellte Position im Reaktordeckel. Die Entnahmestelle befand sich mittig im Reaktorgrundkörper (grüne Pfeile im Bild).

o Ermittlung der Gradienten zwischen verschiedenen Stellen im Katalysatorraum

Zu a) Versuche ohne Katalysatorfüllung und ohne Reaktion zur Separierung der komplexen Wärmetransportvorgänge von der Reaktion

Das Gradientenverhalten wird anhand der Drehzahlabhängigkeit der Temperaturen im Reaktor bzw. durch die Gradienten zwischen verschiedenen Messstellen und der geregelten Temperatur (T^{Lo}) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Abbn. 6.2.2-4 und 6.2.2-5. Ausgehend von der im Leeraußenraum geregelten Temperatur ($RT =$ Regeltemperatur in Abb. 6.2.2-4), ergaben sich die größten Gradienten zwischen Katalysatorraum oben und dem Leerraum außen mit fallender Tendenz in Richtung Katalysatorraum unten. Die Ursache dafür liegt in der Zuführung heißen Gases von oben und in der seitlichen Positionierung des Ausgangs. Dadurch wird der untere Reaktorbereich offensichtlich nicht ausreichend vermisch. Der Ausgleich der Gra-

dienten mit steigender Drehzahl ist außerdem ungenügend. Gradienten von bis zu 18 K bei höchster Drehzahl zeigen, dass der Katalysatorraum auch ohne Katalysator nicht ausreichend durchströmt wird und damit kein genügender Gradientenabbau erfolgt. Die Tatsache, dass die Katalysatorraumtemperatur höher liegt als im Leerraum, folgt aus der hohen Manteltemperatur. Durch Wärmeleitung wird der an das Reaktorgehäuse gekoppelte Katalysatorraum wesentlich besser erwärmt als der Leerraum. Um Gradienten zu mindern, wäre es hier besser, eine Katalysatorraumtemperatur als Regeltemperatur zu verwenden. Das wurde deshalb bei der folgenden Versuchsreihe b) realisiert. Zur Beurteilung der Gradienten im äußeren Leerraum wurde zusätzlich an einer zweiten Position im Leerraum ($T2^{La}$) ein Thermoelement installiert (im Bild 6.2.2-3 aus Übersichtlichkeitsgründen nicht eingezeichnet). Der Gradient ($T2^{La} - T1^{La}$) ist gering, so dass im äußeren Leerraum von guter Vermischung ausgegangen werden kann.

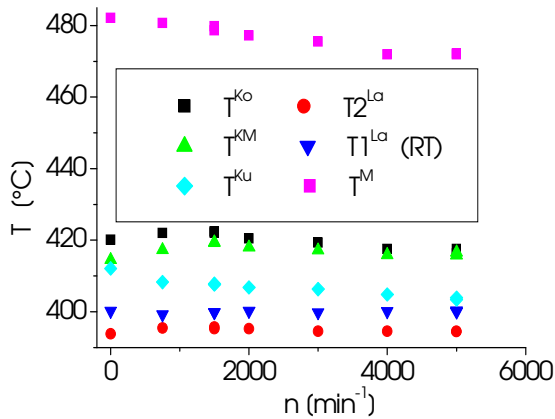


Abb. 6.2.2-4: Drehzahlabhängigkeit der Reaktortemperaturen ($\tau=5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^{La}=400^\circ\text{C}$)

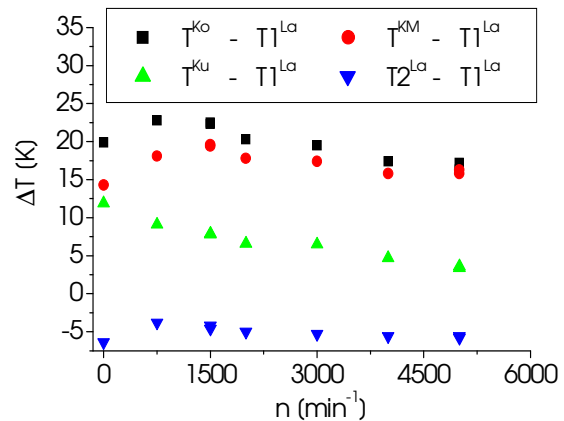


Abb. 6.2.2-5: Drehzahlabhängigkeit der Temperaturgradienten ($\tau=5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^{La}=400^\circ\text{C}$)

Zu b) Versuche mit Katalysatorfüllung und ohne Reaktion zur Separierung der komplexen Wärmetransportvorgänge von der Reaktion

Die Drehzahlabhängigkeit der Gradientenausbildung für Versuche mit Katalysatorfüllung und ohne Reaktion wurde in zwei identisch aufgebauten TBR simultan untersucht, um die Reproduzierbarkeit der Messungen mit zu testen. Als Regeltemperatur wurde bei dieser Versuchsreihe die Katalysatorraumtemperatur mittig verwendet. Abbn. 6.2.2-6 und 6.2.2-7 zeigen kaum eine Drehzahlabhängigkeit der Katalysatorraumtemperaturen, während die Leerraumtemperaturen im Anfangsbereich drehzahlabhängig sind. Ab 1500 min^{-1} herrschen in beiden Reaktoren konstante Gradienten (s. Abbn. 6.2.2-8 und 6.2.2-9).

Wie bei den Versuchen ohne Katalysator fällt der Gradient von oben nach unten im Katalysatorraum, die Gradienten sind gegenüber den Versuchen mit geregelter Leerraumtemperatur jedoch nur unwesentlich geringer. Es wird deshalb bei den Versuchen mit Reaktion wieder zur Verwendung der Leerraumtemperatur als Regeltemperatur zurückgekehrt.

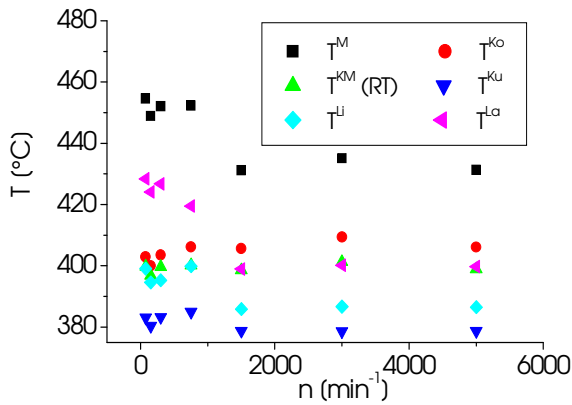


Abb. 6.2.2-6, TBR 1: Drehzahlabhängigkeit der Temperatur ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^{KM} = 400^{\circ}\text{C}$)

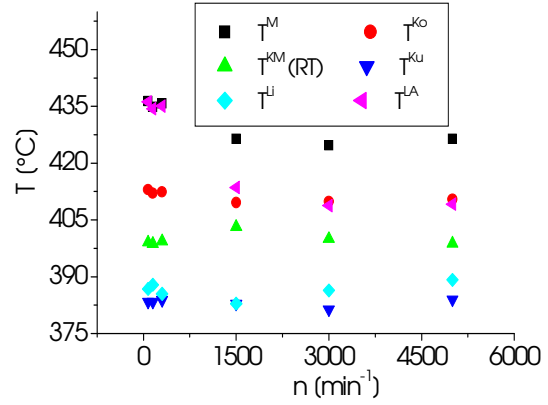


Abb. 6.2.2-7, TBR 2: Drehzahlabhängigkeit der Temp. ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^{KM} = 400^{\circ}\text{C}$)

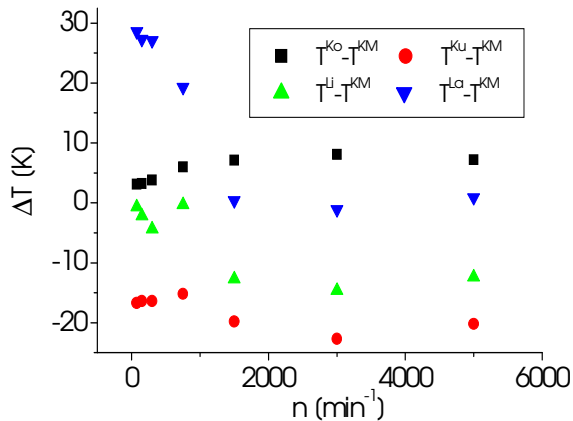


Abb. 6.2.2-8, TBR 1: Drehzahlabhängigkeit der Temperaturgrad. ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^{KM} = 400^{\circ}\text{C}$)

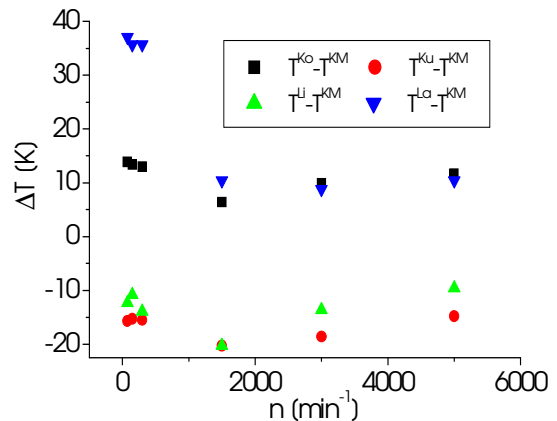


Abb. 6.2.2-9, TBR 2: Drehzahlabhängigkeit der Temp.-grad. ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^{KM} = 400^{\circ}\text{C}$)

Zu c) Versuche mit Katalysator und mit Reaktion

Bei den Versuchen zur Drehzahlabhängigkeit mit Reaktion wurden besonders im unteren Drehzahlbereich große Unterschiede zwischen den Temperaturverläufen bzw. Gradienten in beiden Reaktoren gefunden. Ein konstanter Gradient wird in beiden Reaktoren ab einer Drehzahl von 3000 min^{-1} erreicht (s. Abbn. 6.2.2-10 bis 6.2.2-13). Die niedrigere Manteltemperatur resultiert dabei aus der entstehenden Reaktionswärme. Auffallend ist, dass der untere Katalysatorraum in Bezug auf die Temperatur in weiten Bereichen unterhalb der Regeltemperatur liegt.

Das ist zwar bei den Versuchen ohne Reaktion auch der Fall gewesen; es war aber zu erwarten, dass hier infolge der Reaktion die Temperatur höher ansteigt. Möglicherweise wird der Katalysatorraum so schlecht mit Reaktionsgas durchströmt, dass dort kaum Reaktion abläuft. Die extremen Gradienten im Katalysatorraum sind ein Hinweis darauf, dass auch bei zu hohen Drehzahlen eine vagabundierende unzureichende Gasdurchströmung erfolgt. Der Katalysatorraum kann nicht als gradientenfrei betrachtet werden.

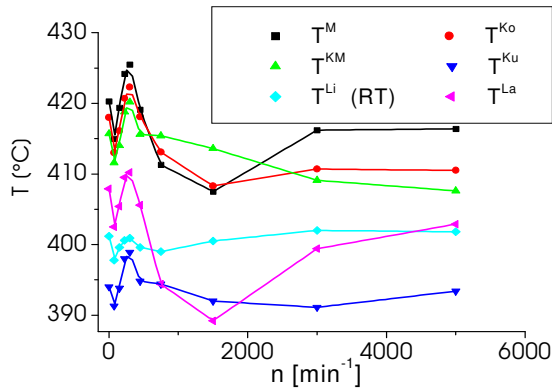


Abb. 6.2.2-10, TBR1: Drehzahlabhängigkeit der Temperatur ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^L = 400^\circ\text{C}$)

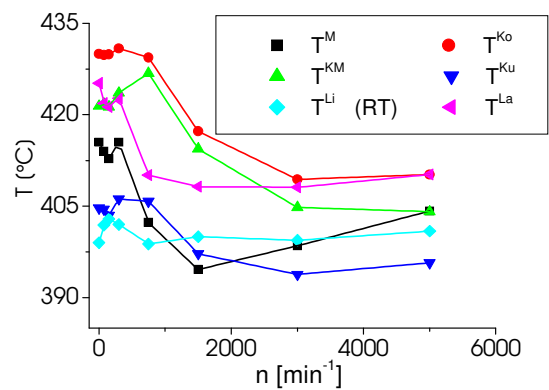


Abb. 6.2.2-11, TBR 2: Drehzahlabhängigkeit der Temperatur ($\tau=5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^L = 400^\circ\text{C}$)

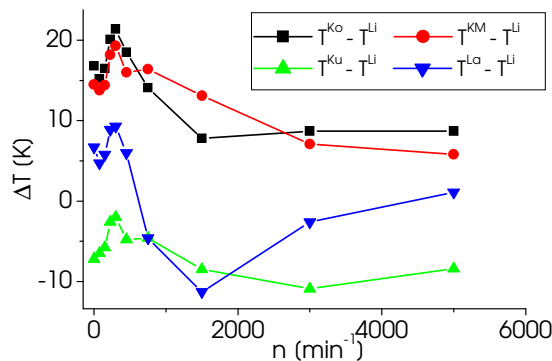


Abb. 6.2.2-12, TBR 1: Drehzahlabhängigkeit der Temp.-gradienten ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^L = 400^\circ\text{C}$)

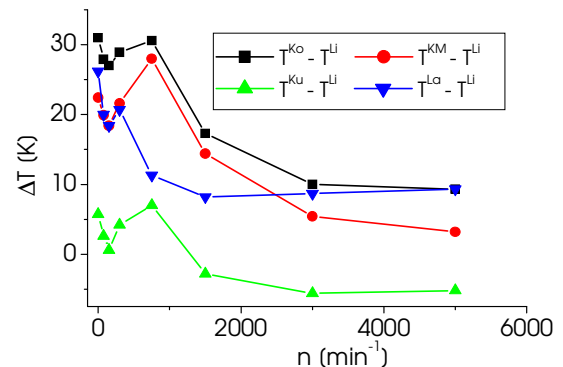


Abb. 6.2.2-13, TBR 2: Drehzahlabhängigkeit der Temp.-gradienten ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T^L = 400^\circ\text{C}$)

o Temperaturgradienten bei Versuchen mit und ohne Reaktion

Zur Bewertung der Gradienten aus Versuchen mit und ohne Reaktion wurden die Differenzen der Absoluttemperaturen aus den Versuchen mit Katalysator und ohne Reaktion (vgl. Abb. 6.2.2-9) und den Versuchen mit Reaktion (vgl. Abb. 6.2.2-13, beide durchgeführt mit TBR 2) gebildet. Die Ergebnisse besitzen jedoch nur beschränkte Aussagekraft, da bei den Versuchen die Regeltemperatur an unterschiedliche Positionen gewählt wurde. Es ist jedoch erkennbar, dass der Haupteffekt der Gradientenbildung durch Reaktion hervorgerufen wird. Im unteren Drehzahlbereich ist die Wärmeentwicklung in der Katalysatorraummitte und am größten. Eine

Drehzahlerhöhung wirkt dem entgegen, so dass dieser Gradient deutlich gemindert wird. Ähnliches gilt für den Katalysatorraum oben. Die Gradienten ΔT^{Ku} und ΔT^{Li} werden wesentlich weniger von der Drehzahlerhöhung beeinflusst, so dass man davon ausgehen kann, dass dort die Reaktionswärme nicht wirkt. Die ΔT^{La} steigt durch abgegebene Reaktionswärme.

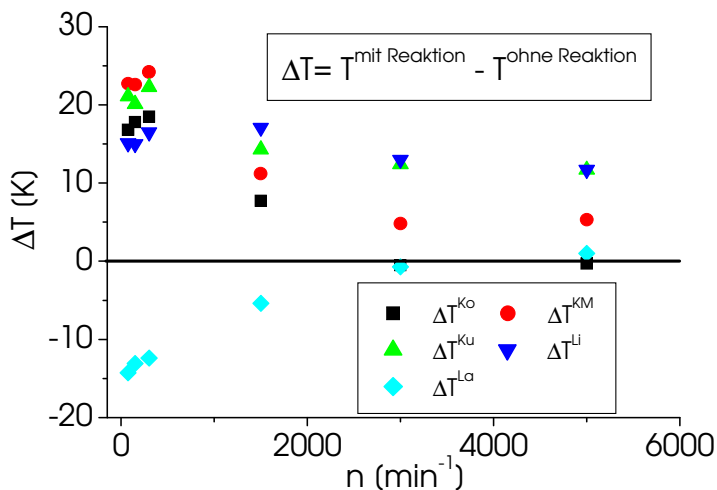


Abb. 6.2.2-14: Temperaturdifferenzen zwischen Temperaturen aus Versuchen mit und ohne Reaktion im TBR 2

o Korrektur der Regeltemperatur als Bezugstemperatur zur Kinetikermittlung

Wie die vorangegangenen Untersuchungen zum Gradientenverhalten gezeigt haben, ist es von großer Bedeutung, die zur Kinetikermittlung geeignete Temperatur zu bestimmen. Dabei stellt sich die Frage, ob es ausreicht, eine mittlere Leerraumtemperatur, eine mittlere Katalysatorraumtemperatur oder eine Mischtemperatur aus Leer- und Katalysatorraumtemperaturen zu verwenden. Im Folgenden sollte dieser Aspekt näher untersucht werden. Dazu wurde die Zahl der Messstellen im Turboreaktor erweitert (s. Abbn. 6.2.2-15 und 16). Des Weiteren wurde die Befüllung des Katalysatorraumes variiert, indem bei der ersten Versuchsreihe alle 3 Segmente des Ringraumes Katalysator enthielten, während in der zweiten Versuchsreihe aus einem der Segmente der Katalysator entnommen und Inertmaterial gleicher Form eingebracht wurde. Damit wird gleiche reziproke Katalysatorbelastung erreicht, so dass gleiche Umsatz- und Ausbeuteergebnisse erhalten werden müssen, wenn identische Temperaturverhältnisse herrschen.

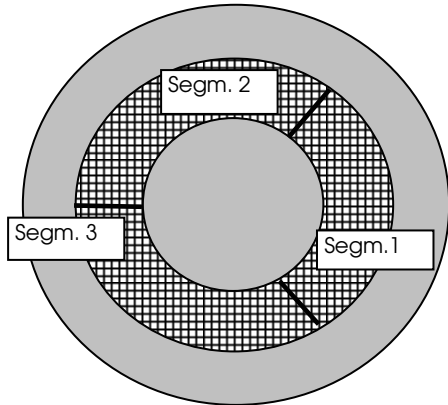


Abb. 6.2.2-15: Darstellung des Turboreaktors (Draufsicht) zur Darstellung der Segmente

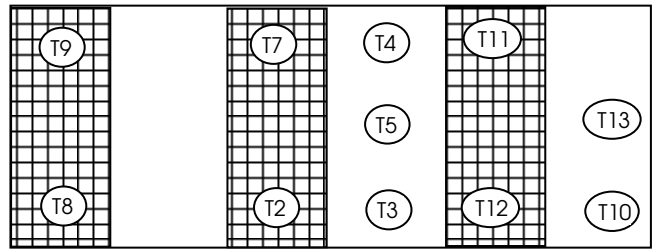


Abb. 6.2.2-16: Messstellenerweiterung im TBR (schraffiert: Katalysatorraumsegmente, ohne Schraffur: Leerraum), T_5 – Regeltemperatur

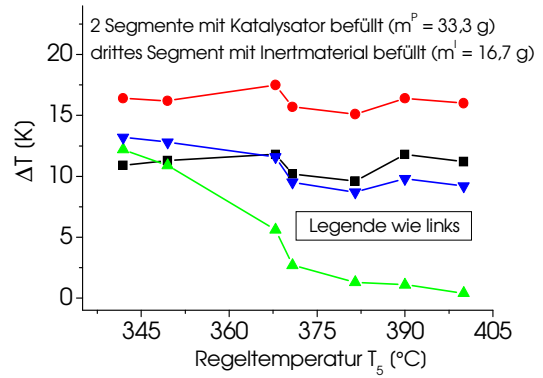
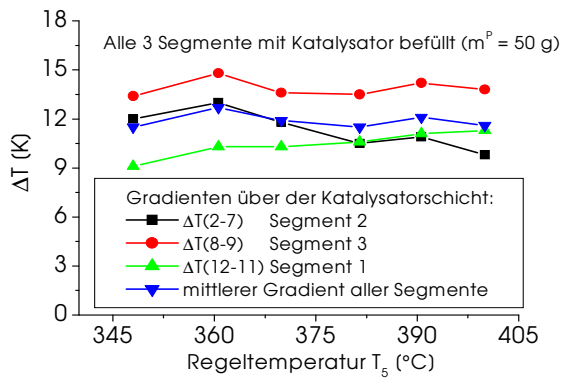


Abb. 6.2.2-17: Gradienten in der Katalysatorschüttung bei unterschiedlicher Katalysatorfüllung ($\tau = 2,05 \text{ ghmol}^{-1}$)

Abb. 6.2.2-17 zeigt die Gradienten in den Katalysator- bzw. der Inertschüttung (Segment 3). Während die Gradienten in den katalysatorgefüllten Räumen relativ konstant bleiben, sinkt der Gradient in der Inertschüttung mit steigender Regeltemperatur, weil die Temperatur T_{12} konstant bleibt, die Temperatur T_{11} aber steigt.

Aus allen 6 Katalysatorraumtemperaturgradienten wurde ein Mittelwert (blaue Kurve) gebildet, um zu erkennen, wie weit sie in den einzelnen Katalysatorräumen davon abweichen. Wie die Ergebnisse zeigen, liegt der Gradient im Segment 2 sehr nah am Mittelwert. Der Mittelwert aus T_2 und T_7 wurde deshalb im Vergleich zur Regeltemperatur T_5 als Bezugstemperatur zur Auftragung von Ausbeute und Umsatz für beide Versuchsreihen verwendet. Abb. 6.2.2-18 und Abb. 6.2.2-19 zeigen, dass die Abweichungen der Verläufe bei Auftragung über der Regeltemperatur größer sind als bei Auftragung über T_2 und T_7 . Es ist deshalb günstiger, eine mittlere Katalysatorraumtemperatur als Bezugsbasis zu wählen als eine Leerraumtemperatur.

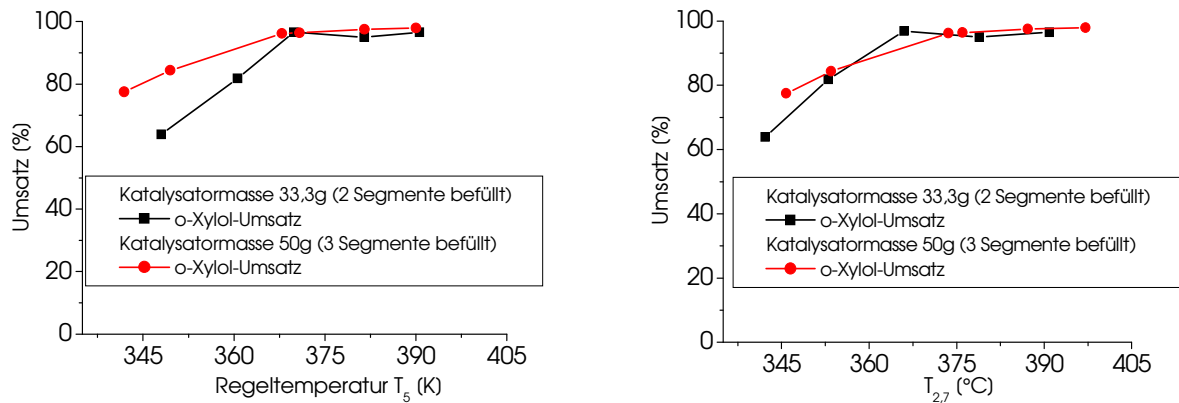


Abb. 6.2.2 -18: Vergleich der Auftragung der Umsätze bei Leerraumtemperatur T_5 und mittlerer Katalysatorraumtemperatur $T_{2,7}$

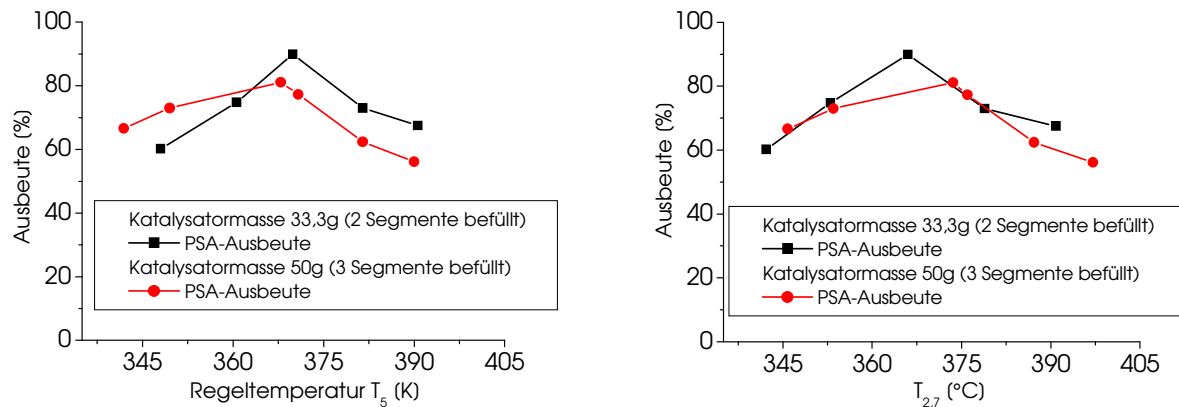


Abb. 6.2.2-19 Vergleich der Auftragung der PSA-Ausbeute bei Leerraumtemperatur T_5 und mittlerer Katalysatorraumtemperatur $T_{2,7}$

Konzentrationsgradienten bei Versuchen mit Katalysator und Reaktion

Die Konzentrationsgradienten werden in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl für Versuche mit Katalysator und mit Reaktion vorgestellt und sind damit im Zusammenhang mit den Temperaturgradienten mit Reaktion unter c)(vgl. Abbn. 6.2.2-10 bis 13) zu sehen.

Abb. 6.2.2-20 zeigt, dass zwischen den Temperaturverläufen und Umsatz, Ausbeute und Selektivität ein direkter Zusammenhang besteht. Mit steigender Temperatur fällt im TBR1 der Umsatz im untersten Drehzahlbereich und steigt dann mit zunehmender Drehzahl kontinuierlich an. Ausbeute und Selektivität verlaufen parallel. Abb. 6.2.2-21 zeigt deutlich die Senke der PSA-Bildung beim höchsten Gradienten in der Katalysatorschüttung und eine hohe o-Xylole-Konzentration für TBR1 (linkes Bild). Das bedeutet, dass die PSA-Bildung sehr stark von diesen Gradienten abhängig ist. Die Versuche im TBR2 (rechtes Bild von Abb. 6.2.2-21) bestätigen, dass

die PSA-Selektivität mit zunehmendem Gradientenausgleich steigt. Die Bildung von CO und CO₂ ist nicht so extrem an Gradientenschwankungen im unteren Drehzahlbereich gekoppelt (TBR1). Deren Konzentrationen steigen mit steigender Drehzahl kontinuierlich an. Große Gradienten wirken sich dementsprechend besonders auf die Selektivität des Zwischenproduktes PSA aus.

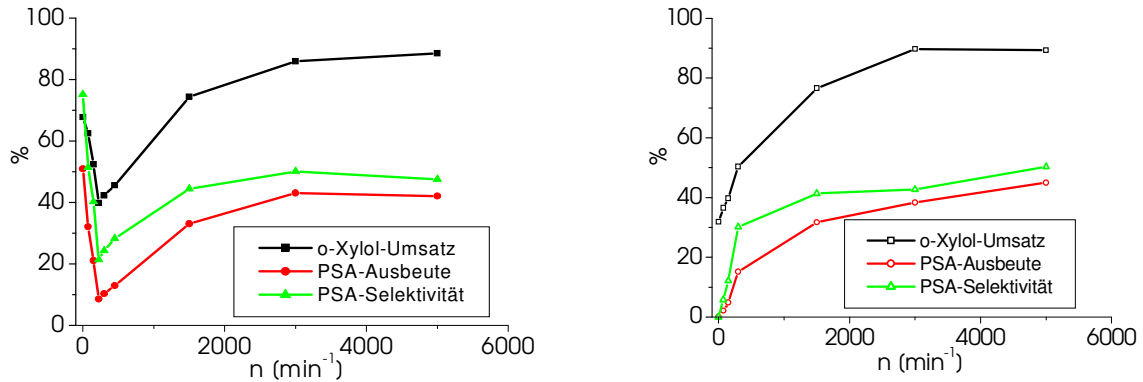


Abb. 6.2.2-20: Drehzahlabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute und Selektivität, ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T_{Li}=400^\circ\text{C}$) links TBR1, rechts TBR2,

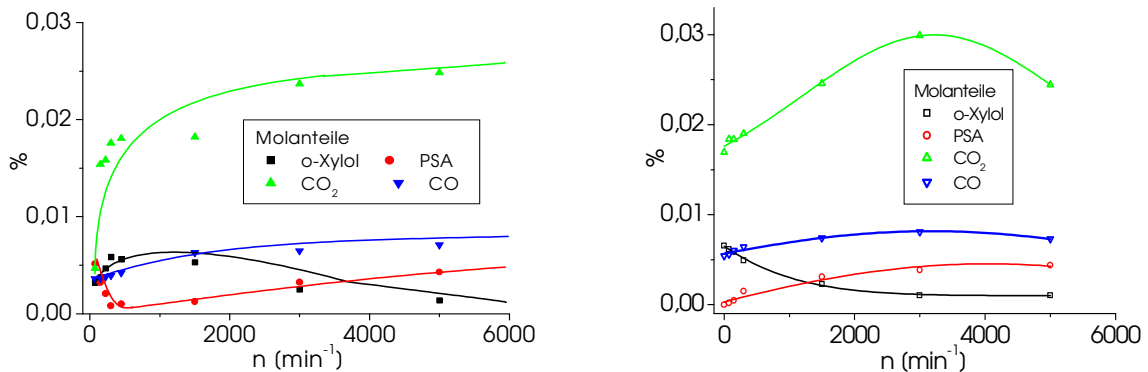


Abb. 6.2.2-21: Drehzahlabhängigkeit der Molanteile der Hauptreaktanden, ($\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$, $T_{Li}=400^\circ\text{C}$) links TBR1, rechts TBR2,

Gewinnung kinetischer Primärdaten

Temperatur- und Belastungsvariation

Grundsätzlich steigt im TBR der Umsatz mit steigender reziproker Katalysatorbelastung (Abb. 6.2.2-22), wobei die Ausbeute an PSA konstant bleibt. Das wird bei der Darstellung der Molanteile bestätigt (Abb. 6.2.2-24). Hier ist erkennbar, dass die Umsatzsteigerung allein aus der Bildung von CO und CO₂ resultiert. Mit steigender VWZ (steigendem τ) kann entsprechend keine Ausbeuteverbesserung erreicht werden.

Die Darstellung der Temperaturabhängigkeiten (Abbn. 6.2.2-23 und 6.2.2-25) weist leicht steigende Umsätze mit steigender Temperatur aus, die höchste PSA-Ausbeute liegt aber bei niedrigster Temperatur, da die Temperaturerhöhung auch die Totaloxidation begünstigt.

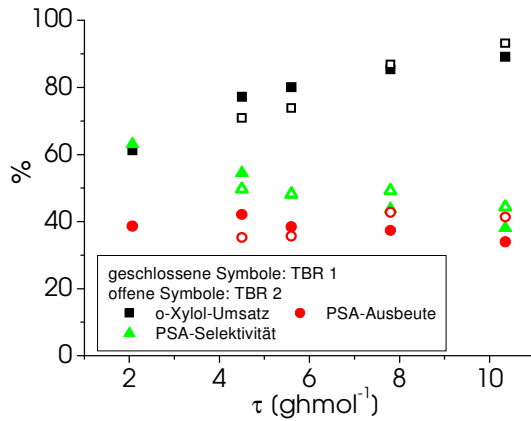


Abb. 6.2.2-22: Reaktionsverhalten bei Belastungsvariation

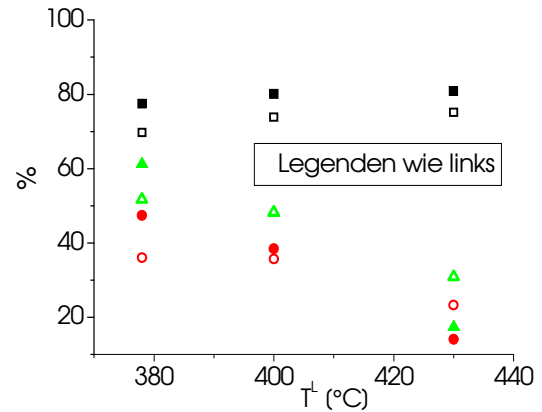


Abb. 6.2.2-23: Reaktionsverhalten bei Temperaturvariation

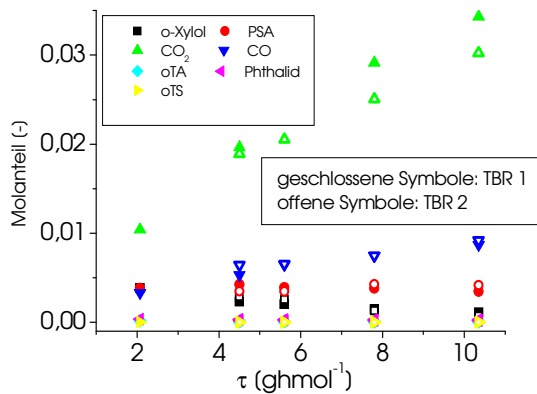


Abb. 6.2.2-24: Molanteile der Komponenten bei Belastungsvariation

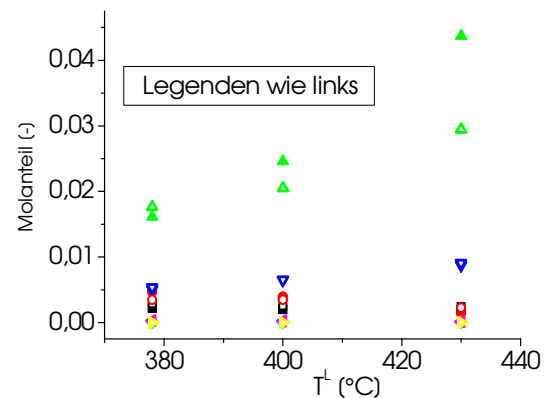
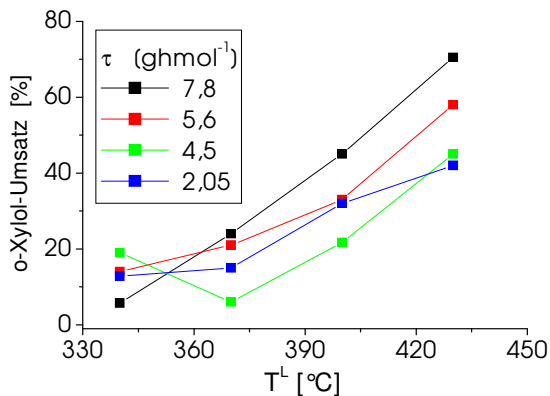
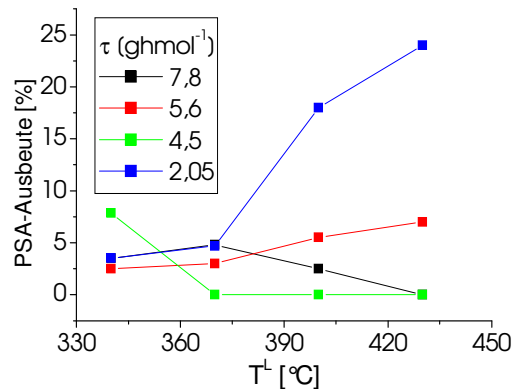
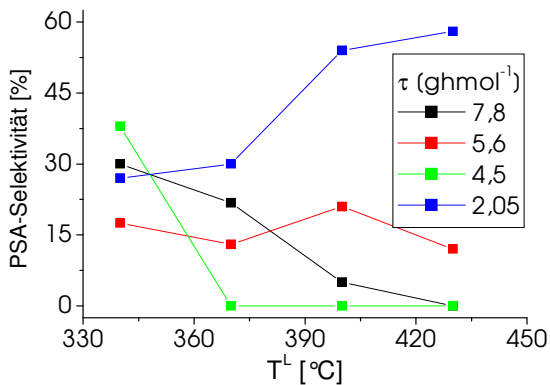


Abb. 6.2.2-25: Molanteile der Komponenten bei Temperaturvariation

Blindreaktionsverhalten des Reaktors

Die Versuche zur Ermittlung der Temperatur- und τ -Abhängigkeit der Reaktionskinetik ohne Katalysator (Blindversuche) wurden im Temperaturbereich von 340-430 $^{\circ}\text{C}$ und im τ -Bereich von 2,05 – 7,8 ghmol^{-1} durchgeführt. Die Ergebnisse sind auf Abb. 6.2.2-26 bis Abb. 6.2.2-29 dargestellt. Der o-Xylol-Umsatz steigt mit zunehmender Temperatur und reziproker Katalysatorbelastung bis zu 70 % an, wobei die PSA-Ausbeute und damit auch die Selektivität beim höchsten Umsatz am geringsten sind. Bei 430 $^{\circ}\text{C}$ und $\tau = 7,8 \text{ghmol}^{-1}$ findet nur die Totaloxidation statt.

Abb. 6.2.2-26: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes für verschiedene τ Abb. 6.2.2-27: Temperaturabhängigkeit der PSA-Ausbeute für verschiedene τ Abb. 6.2.2-28: Temperaturabhängigkeit der PSA-Selektivität für verschiedene τ

Die höchste PSA-Ausbeute liegt mit ca. 24% beim höchsten Durchsatz ($\tau = 2,05 \text{ g hmol}^{-1}$) und 430°C . Das heißt, dass PSA als Zwischenprodukt der Folgereaktion von o-Xylol über PSA zu CO_2 reagiert und nicht auf direktem Weg. Bei diesem Blindreaktionsverhalten ist der TBR für kinetische Versuche nicht geeignet.

Fazit:

- Das komplexe Temperaturgradientenverhalten in einem DKR wurde erstmals auch durch Separierung der Wärmetransportprozesse von der Reaktion umfassend charakterisiert.
- Es ist sehr wichtig, eine möglichst vollständige, eindeutig definierte Zwangsdurchströmung des Katalysatorraumes durch Wirkprinzip und Konstruktion zu gewährleisten. Ein geringer Druckverlust über der Katalysatorschüttung ist dafür nicht ausreichend.
- Bei vagabundierender, undefinierter Durchströmung treten große Verfälschungen auf und eine repräsentative Versuchsdurchführung ist sehr schwierig zu realisieren.
- Der Anteil der Blindreaktionen ist nicht vernachlässigbar.

6.3 Mehrschichtreaktor

Der Mehrschichtreaktor ist durch seinen großen Katalysatorraum und die Möglichkeit der Aufteilung auf vier Räume gekennzeichnet. Daraus ergeben sich bezüglich seiner Eignung folgende Fragestellungen:

- Wie kann man den Katalysator so anordnen, dass Gradienten minimiert werden?
- Welchen Kompromiss muss man dabei aus fluiddynamischer Sicht eingehen?

6.3.1 Fluiddynamik

Qualitative Untersuchungen

Qualitative Untersuchungen wurden zur Charakterisierung des fluiddynamischen Verhaltens zum Einfluss von Rührerdrehzahl, Zulaufstrom und Temperatur durchgeführt.

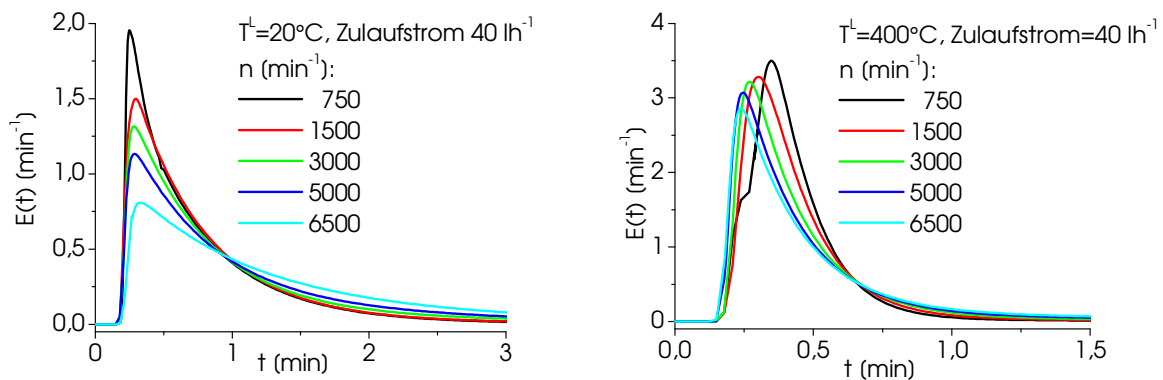


Abb. 6.3.1-1: Drehzahlvariation bei 2 Temperaturen und geringem Zulaufstrom

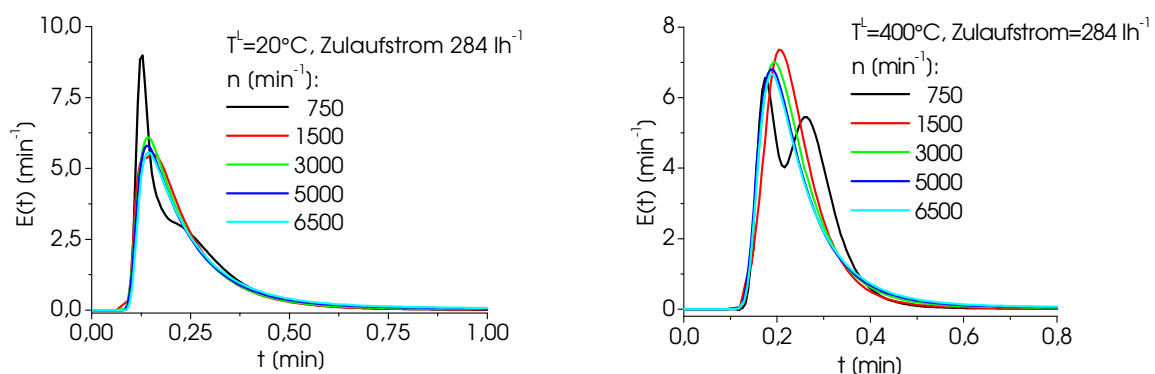


Abb. 6.3.1-2: Drehzahlvariation bei 2 Temperaturen und hohem Zulaufstrom

Die Ergebnisse der Drehzahlvariation bei 20°C und 400°C Versuchstemperatur entsprechend Abb. 6.3.1-1 weisen nur beim niedrigsten Durchsatz (Bild oben links) deutliche Unterschiede auf.

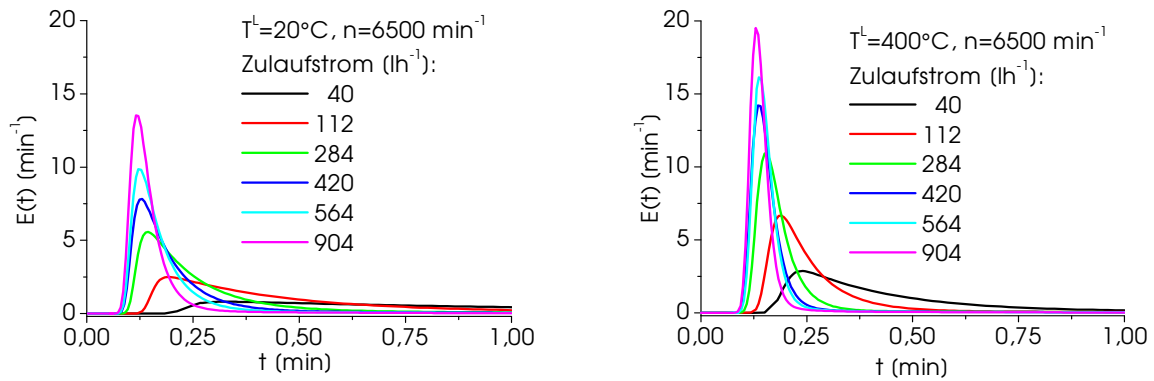


Abb. 6.3.1-3: Zulaufstromvariation bei 2 Temperaturen und höchster Drehzahl

Ab einem Durchsatz von 284 lh^{-1} (Abb. 6.3.1-2) sind oberhalb 750 min^{-1} gleiche VWZ-Verläufe gemessen worden. Interessant ist der Einfluss der Versuchstemperatur (s. Abb. 6.3.1-3). Bei 400°C findet gegenüber den Versuchen bei 20°C eine Verschiebung der mittleren VWZ besonders beim geringsten Durchsatz statt, wobei sich die Verläufe mit steigender Drehzahl erwartungsgemäß nach vorn verlagern.

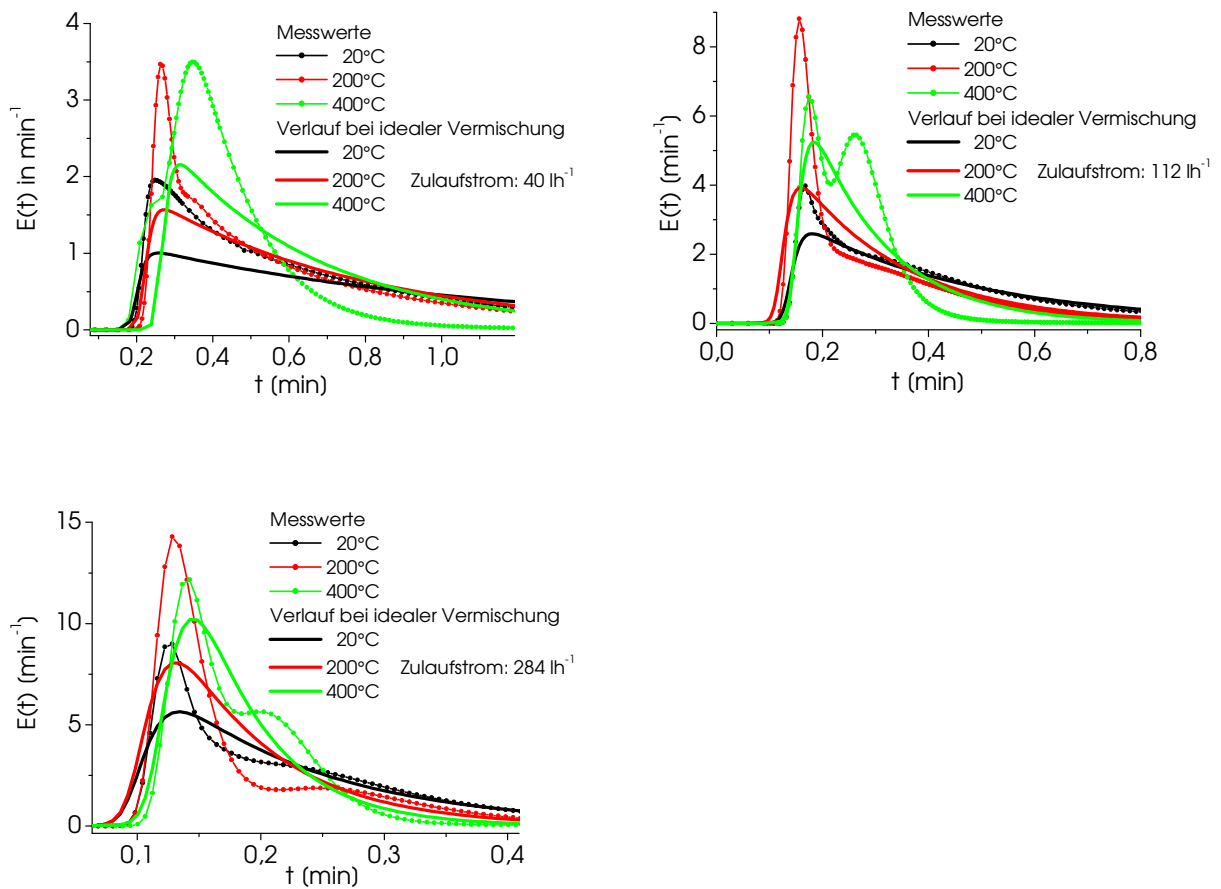


Abb. 6.3.1-4: Ergebnisse der Temperaturvariation bei $n = 750 \text{ min}^{-1}$ und drei Zulaufströmen

Die Ergebnisse der Temperaturvariation bei niedrigster Drehzahl (750 min^{-1}) und drei verschiedenen Zulaufströmen zeigen das Durchmischungsverhalten der verschiedenen Leer- und Katalysatorräume sehr anschaulich (Abb. 6.3.1-4). Um den Verweilzeitverlauf bei idealer Vermischung vergleichen zu können, wurde dieser jeweils mit eingezeichnet. Der Übergang vom unteren zum oberen Katalysatorraum ist fast überall deutlich sichtbar. Beim niedrigsten Durchsatz wird der untere Raum bei 200°C am besten durchströmt, bei 400°C der obere Raum.

Damit wird eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Vermischung sichtbar. Mit steigendem Durchsatz wird der untere Raum immer besser vermischt, die gemessenen Verläufe nähern sich dem idealen Modell immer weiter an. Die Erhöhung der Drehzahl führt erwartungsgemäß ebenfalls zu einer Verbesserung der Vermischung.

Ersatzschaltungsmodelle und Modellvergleich

Beispielanpassung an die Modelle M1, M2, M5 und M6

Die Beispiele (s. Abb. 6.3.1-5) zeigen die großen Unterschiede, die bei der Anpassung an die verschiedenen Modelle aufgetreten sind. Während in Beispiel links bei geringer Drehzahl kein Modell befriedigend approximiert wurde, war bei 400°C nur mit M2 und M5 eine gute Anpassung erreichbar. Aus der Tatsache, dass Modell M2 und M1 nicht gleich gut anpassen, folgt, dass das KLV in M2 klein ist, das heißt, es wirkt nicht als Pfropfenströmungsmodell mit Kreislauf, sondern als Rohrreaktor nahezu ohne Kreislauf. Damit wird hier in keinem Fall ideale Vermischung erreicht. Die Ursache liegt offensichtlich im relativ kleinen Leerraum. Bei zu großem Durchsatz ist die Verweilzeit für ausreichende Vermischung analog zum MRR zu gering. Zusätzlich wurde das für diesen Reaktor speziell entwickelte Apparatespezifische Modell angepasst. Es ist jedoch nicht geeignet, alle Messungen gleich gut zu beschreiben. Das Ergebnis zeigt, dass Ersatzschaltungsmodelle aus Idealreaktoren bei so komplizierten Strömungsverhältnisse ihre Grenzen haben.

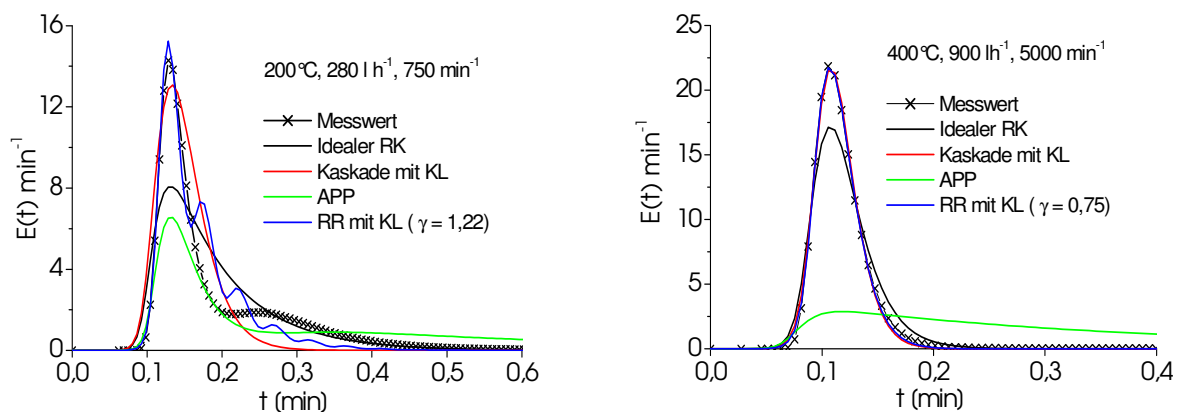


Abb. 6.3.1-5: Beispielanpassungen an die Modelle M1, M2, M5 und M6

Beispielanpassung an Modell M4

Während es bei den vorherigen Reaktoren (MRR und TBR) möglich war, das VWZ- Spektrum an Modell 3 sehr gut anzupassen, traten beim MSR Verläufe auf, die über einen weiteren Wendepunkt verfügen (s. z. B. Abb. 6.3.1-6). Dieser kann nur unter Berücksichtigung einer Kurzschlussströmung entsprechend M4 nachvollzogen werden. Damit ist M4 für alle Reaktoren außer dem TSR universell anwendbar.

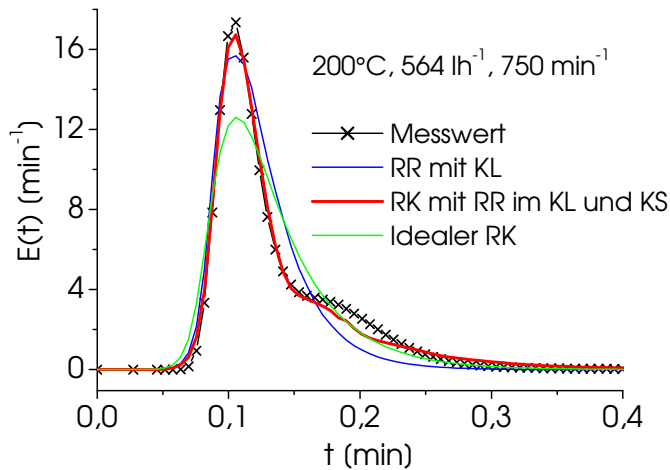


Abb. 6.3.1-6: Beispielanpassung an M4

KLV in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen

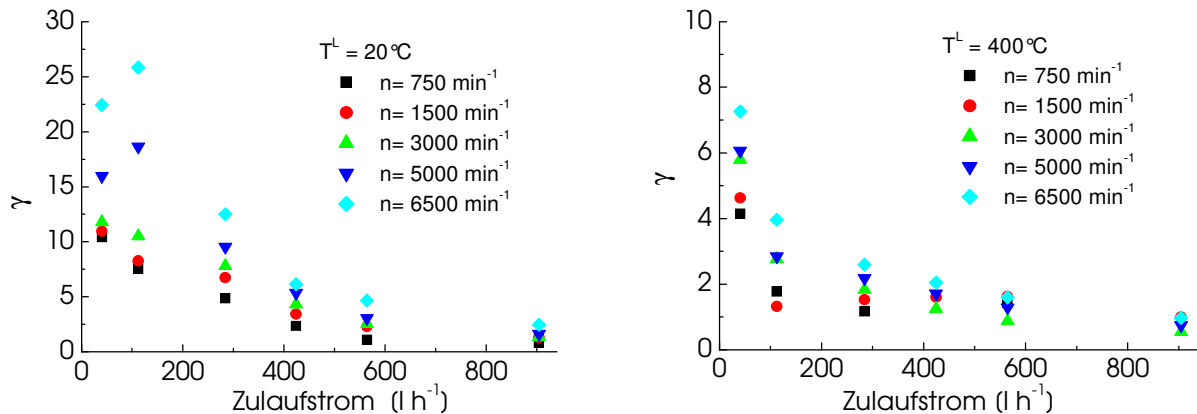


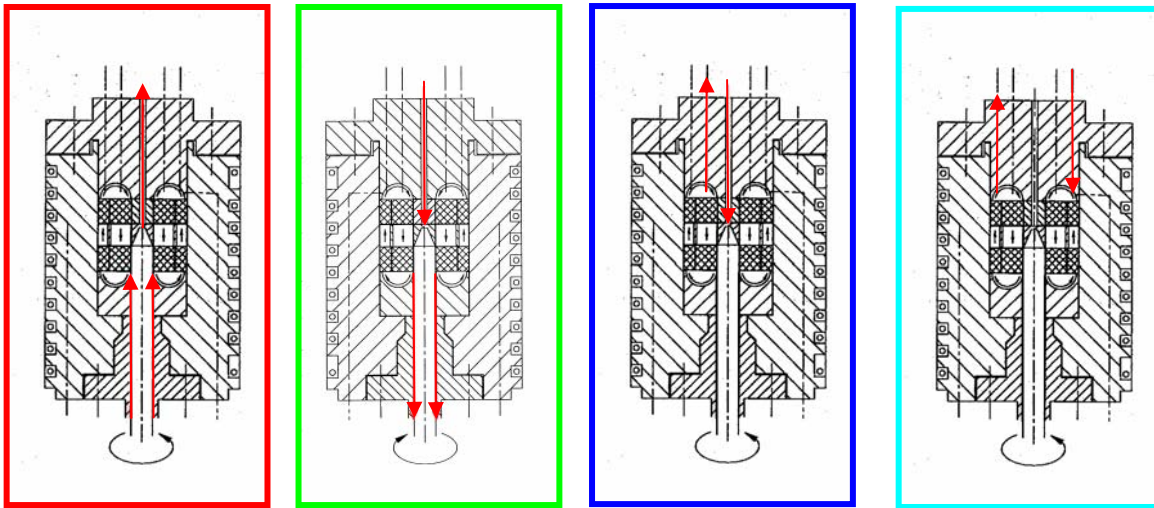
Abb. 6.3.1-7: KLV in Modell 2 bei zwei Versuchstemperaturen

Die Darstellungen des KLV über Zulaufstrom und Drehzahl bei 2 Versuchstemperaturen ergeben, dass qualitativ gleiche Ergebnisse bezüglich der drastischen Verringerung des KLV mit steigendem Zulaufstrom zu verzeichnen sind, die Drehzahlerhöhung aber nur geringen Einfluss hat.

Weitere Untersuchungen

Variation der Zuspeisung

Die bisherigen Resultate wiesen insgesamt ein unbefriedigendes Vermischungsverhalten des MSR aus. Es sollte nun noch untersucht werden, ob diese durch eine günstige Wahl der Zuspeisung und des Austrittes verbessert werden kann. Abb. 6.3.1-8 zeigt die getesteten Varianten.



1 - Zulauf unten - Ablauf oben zentral 2 - Zulauf oben zentral - Ablauf unten
 3 - Zulauf oben zentral - Ablauf oben seitlich 4 - Zulauf und Ablauf oben seitlich

Abb. 6.3.1-8: Zuspeisungsvarianten im MSR

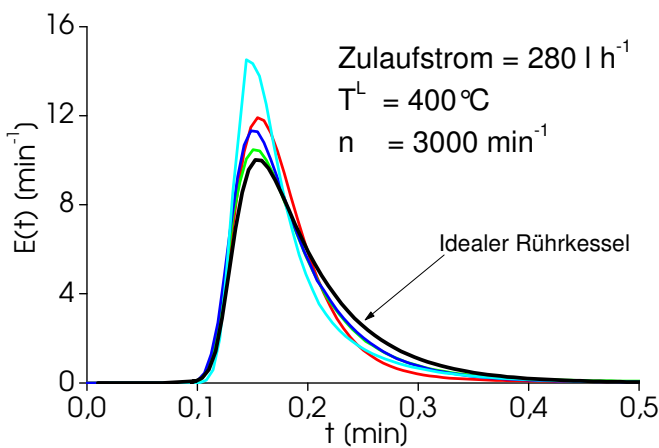


Abb. 6.3.1-9: Ergebnisse der Variation des Zu- und Ablaufes bei 400° , 3000 U/min

(Linienfarbe = Umrandungsfarbe der Zuspeisungsvariante in Abb. 6.3.1-8)

Als beste Zuspeisungsvariante wurde Variante 2 ermittelt, da diese dem Verhalten des Idealen Rührkessels am nächsten kommt.

6.3.2 Versuche mit stofflicher Umsetzung

Aktivitätsverhalten des Katalysators

Ein Langzeittest zur Ermittlung des Aktivitätsverhaltens wurde im MSR über ca. 1 Monat realisiert. In diesem Zeitraum wurden nach einer kurzen Anlaufphase nahezu konstante Bedingungen für Umsatz, Ausbeute und Selektivität ermittelt (s. Abb. 6.3.2.-1).

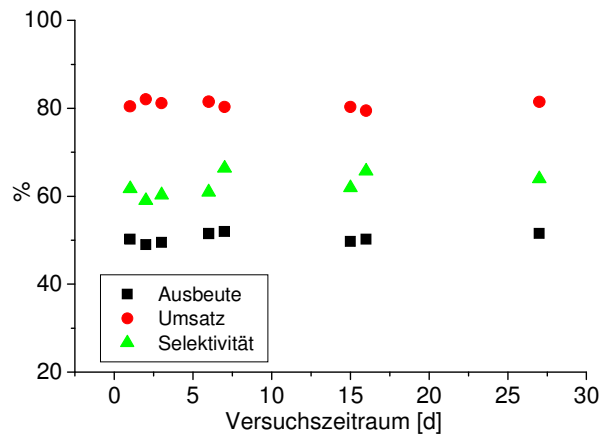


Abb. 6.3.2.-1: Langzeitverhalten des MSR

Gradientenverhalten des Reaktors

Temperatur- und Konzentrationsgradienten

Eine Temperaturerfassung erfolgte in dieser Reaktorvariante im oberen Leerraum und den oberen Katalysatorräumen (innen und außen (s. Abb. 6.3.2-3)). Als Zusp eisungsvariante wurde Variante 2 gewählt. Die im Mehrschichtreaktor gemessenen Temperaturgradienten (s. Abb. 6.3.2-2) weisen ab 5000 U/min einen konstanten Wert auf, aber nur im Katalysatorraum werden sie sehr klein.

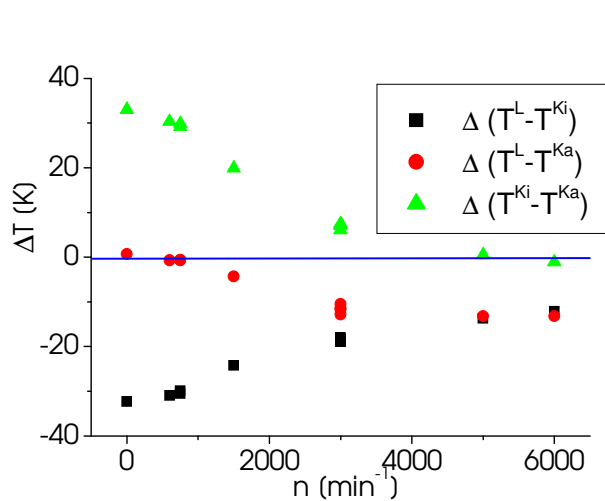


Abb. 6.3.2-2: Temperaturgradienten im MSR

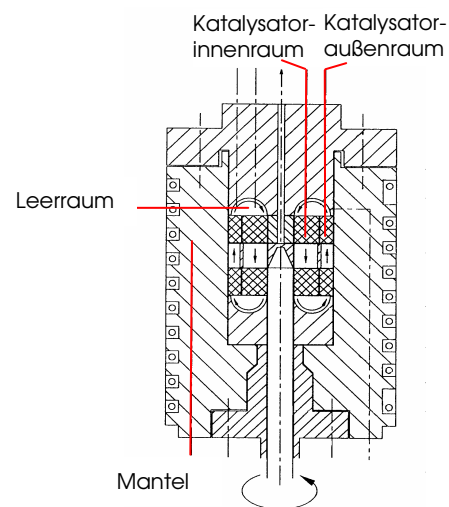


Abb. 6.3.2-3: Temperaturmessstellen

Zwischen Leer- und Katalysatorraum bleiben Gradienten von ca. 12 K trotz sehr hoher Drehzahl bestehen, so dass auch in diesem Reaktor die Zuordnung der Leerraumtemperatur zur Kinetikermittlung zu falschen Ergebnissen führt. Die komplexe Einwirkung der Temperaturgradienten und Rührerdrehzahlen auf das Reaktionsgeschehen zeigt Abb. 6.3.2-4. Konstante Messergebnisse werden nicht erreicht.

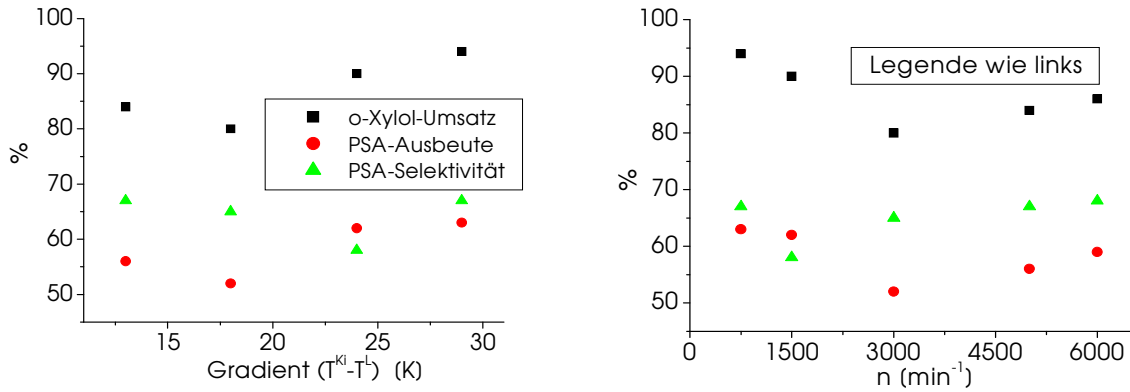


Abb. 6.3.2-4: Umsatz, Ausbeute und Selektivität in Abhängigkeit von der Vermischung

Gewinnung kinetischer Primärdaten

Temperatur- und Belastungsvariation

Auch am Beispiel des MSR wurde der Unterschied verschiedener Anordnungen der Regeltemperaturmessstelle untersucht. Gezeigt werden soll, welchen Einfluss das auf die sich in der Katalysator-schüttung einstellenden Umsätze und Ausbeuten (s. Abb. 6.3.2-5 und -6) hat.

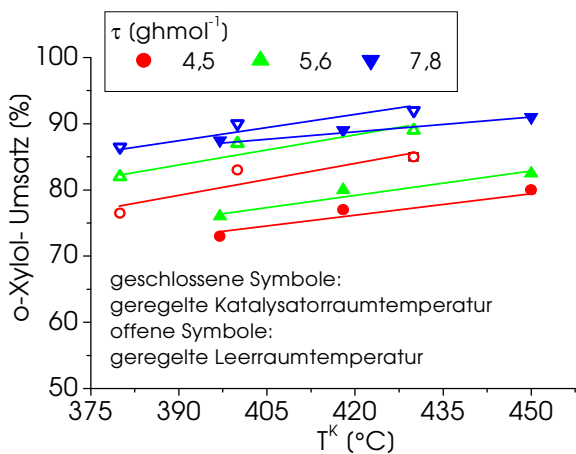


Abb. 6.3.2-5: Umsatz in Abhängigkeit von der Regeltemperatur

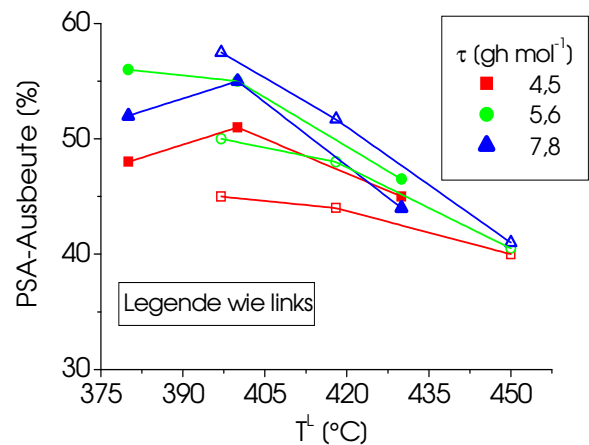


Abb. 6.3.2-6: : PSA-Ausbeute in Abhängigkeit von der Regeltemperatur

Es wird deutlich, dass der Umsatz bei geregelter Leerraumtemperatur höher liegt als bei geregelter Katalysatorraumtemperatur, die PSA-Ausbeute jedoch geringer ist. Außerdem sind deutliche qualitative Unterschiede im Reaktionsverhalten erkennbar.

Blindreaktionsverhalten des Reaktors

Im MSR wurden bei Versuchen ohne Katalysator im Vergleich zu anderen Reaktoren nur ein relativ geringer Blindreaktionsanteil festgestellt (s. Abb. 6.3.2-7 und Abb. 6.3.2-8). Als Nebenprodukte werden hauptsächlich CO₂ und CO gefunden, es wird aber auch PSA gebildet. Die Ursache dafür liegt im geringen Leerraumanteil bei relativ hohem Katalysatorraumanteil, weil so kaum homogene Nebenreaktionen ablaufen können. Das wird auch durch die fallende Tendenz der Zulaufstrom-abhängigkeit bestätigt.

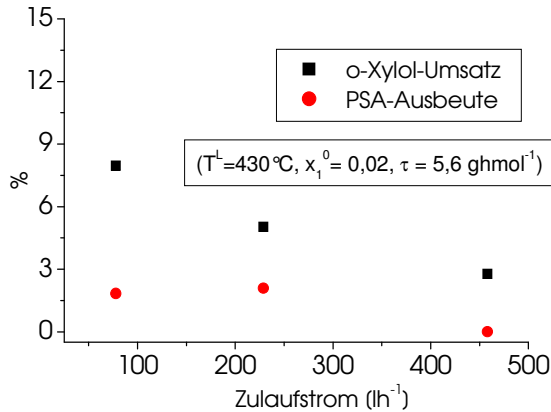


Abb. 6.3.2-7: Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit vom Zulaufstrom

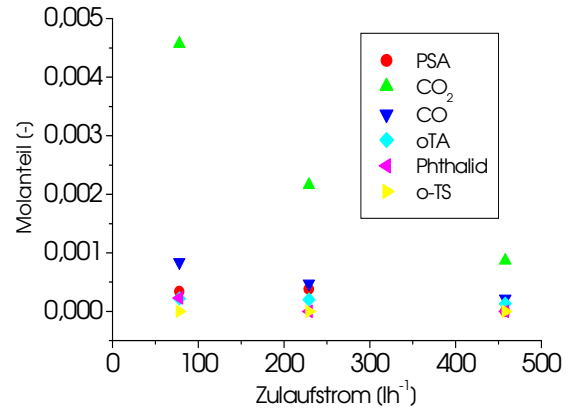


Abb. 6.3.2-8: Molanteile der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Zulaufstrom

Fazit:

- ➔ Der MSR zeigt ein sehr komplexes fluiddynamisches Verhalten, das je nach Wahl der Zuspelungsvariante auch Kurzschlussströmungen aufweisen kann.
- ➔ Bei hoher Versuchstemperatur und hohem Zulaufstrom führt eine Drehzahlsteigerung über 3000 min⁻¹ nicht zu verbesserter Vermischung, so dass die Lagerbeanspruchung reduziert werden kann.
- ➔ Blindreaktionen sind wegen des geringen Leerraumanteils gering.

6.4 Hubkolbenreaktor

6.4.1 Fluiddynamik

Im Hubkolbenreaktor kann auf Grund des Hubkolbenprinzips zur Vermischung Zwangsdurchströmung realisiert werden. Damit ergeben sich zu seiner Charakterisierung folgende Fragestellungen:

- ➔ Wie wirkt sich die Zwangsdurchströmung auf das erreichbare KLV aus?
- ➔ Welche Temperaturgradienten bilden sich in der integralen Katalysatoranordnung in der Katalysatorpatrone aus?

Qualitative Untersuchungen

Einfluss von Zulaufstrom, Temperatur und Hubfrequenz

Ergebnisse der qualitativer Untersuchungen sind für zwei Versuchstemperaturen, verschiedene Zulaufströme mit und ohne Hubmischer sowie mit und ohne Katalysatorfüllung auf den Abb. 6.4.1-1 bis 6.4.1-3 dargestellt.

Abb. 6.4.1-1 zeigt, dass die VZS mit steigendem Zulaufstrom steiler werden, weil die Verweilzeit abnimmt. Ein deutlicher Unterschied beim Vergleich der Verläufe mit und ohne Hubwirkung ist besonders bei geringen Zulaufströmen erkennbar. Zwischen den Hubfrequenzen 4 und 6 s⁻¹ wurden keine Unterschiede im Verweilzeitverhalten ermittelt, deshalb sind lediglich die Ergebnisse bei einer Hubfrequenz 6 s⁻¹ dargestellt. Ohne Katalysatorfüllung (Abb. 6.4.1-2) wirkt sich der Unterschied zwischen ein- und ausgeschaltetem Hub wesentlich deutlicher aus, da eine Katalysatorfüllung die Vermischung verbessert.

Der wichtigste Effekt beim Temperaturvergleich (vgl. Abb. 6.4.1-1 und 6.4.1-3) besteht in der Verschlechterung der Vermischung aufgrund der Dichteverringering bei hoher Temperatur.

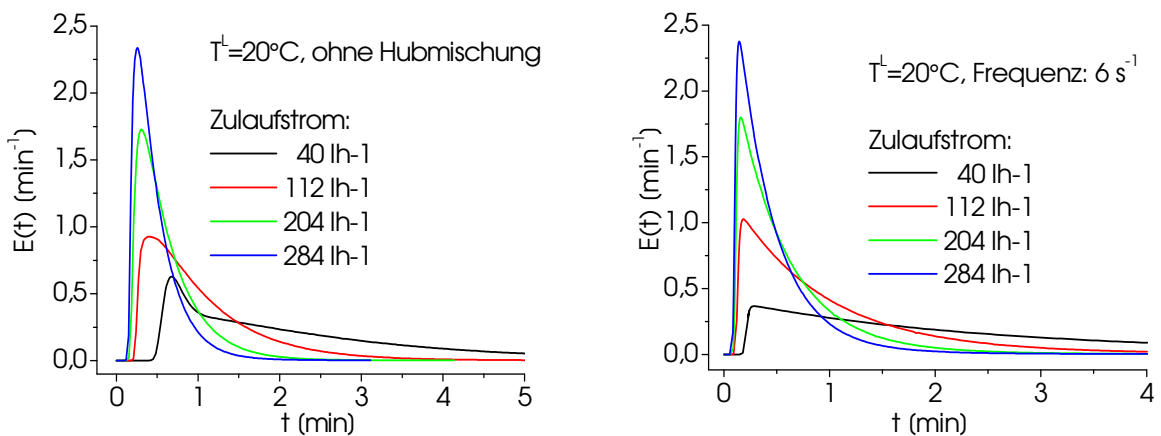


Abb. 6.4.1-1: Zulaufstromvariation bei Raumtemperatur

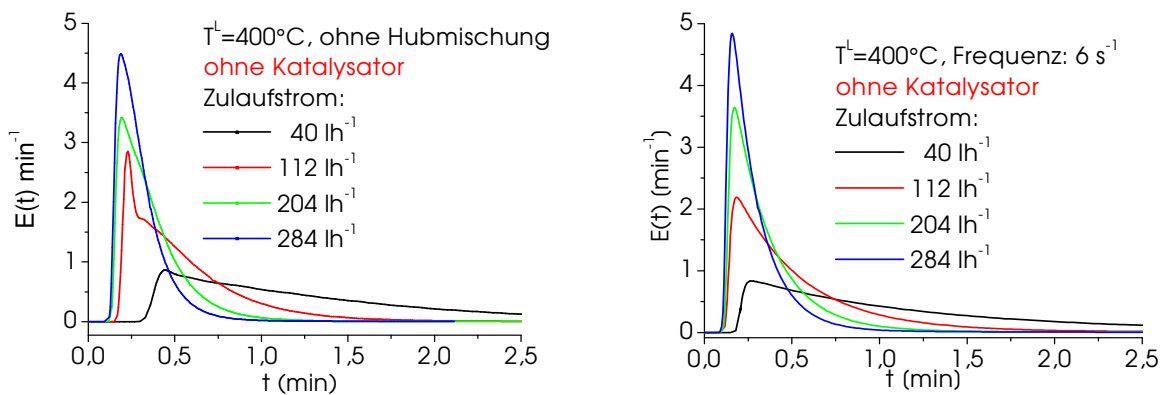


Abb. 6.4.1-2: Zulaufstromvariation bei 400°C – ohne Katalysator

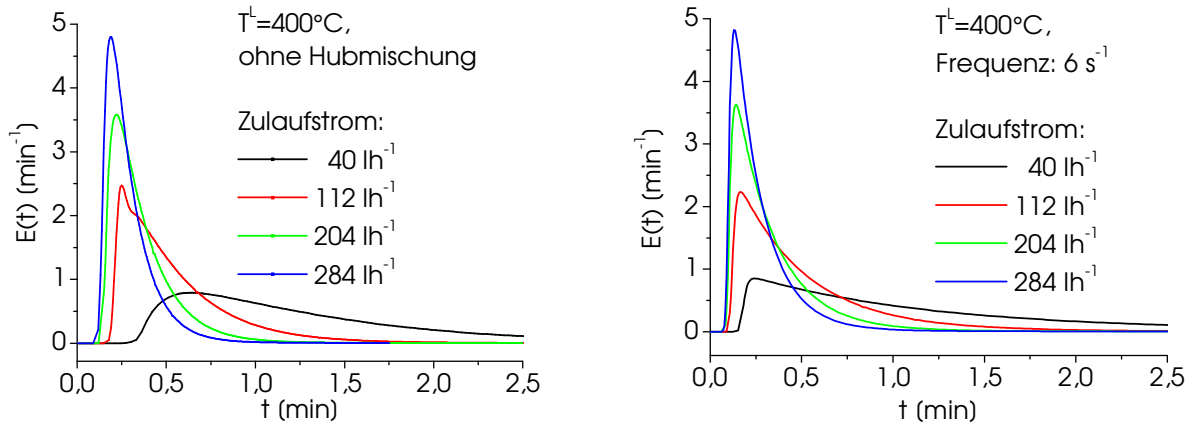


Abb. 6.4.1-3: Zulaufstromvariation bei 400°C – mit Katalysator,

Ersatzschaltungsmodelle und Modellvergleich

Beispiele: - Modellanpassung an die Modelle M1 und M2 bei Variation der Zuspeisung

Im HKR wurde die Anpassung an die Ersatzschaltungsmodelle M1 und M2 für drei verschiedene Zuspeisungsvarianten zur Darstellung ausgewählt, weil in diesem Reaktor aufgrund der Zwangsdurchströmung der Katalysatorschicht gute Vermischung zu erwarten war und damit durch eine Variation der Zuspeisungsvariante interessante Aussagen zu erreichbaren KLV zu erwarten sind. Drei Zuspeisungsvarianten waren möglich:

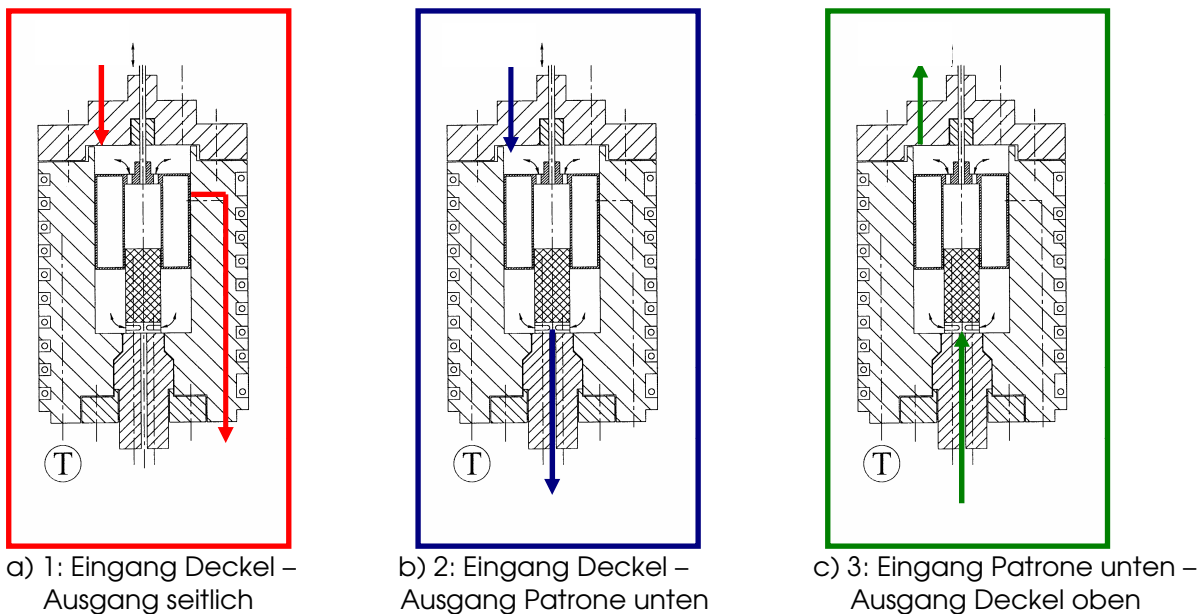


Abb. 6.4.1-4: Zuspeisungsvarianten im HKR

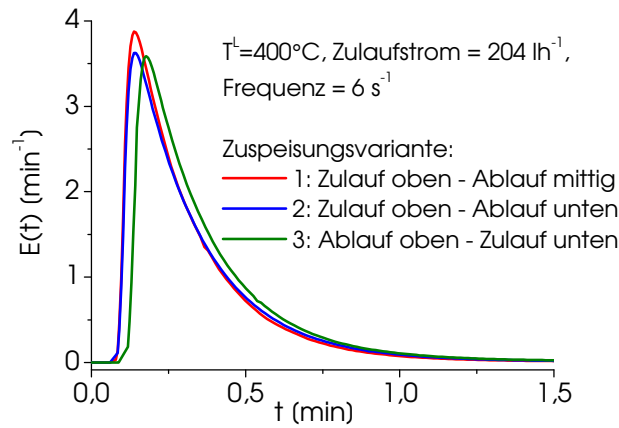


Abb. 6.4.1-5: Verweilzeitverläufe in Abhängigkeit von der Zuspeisung (Linienfarbe = Zuspeisungsvariante)

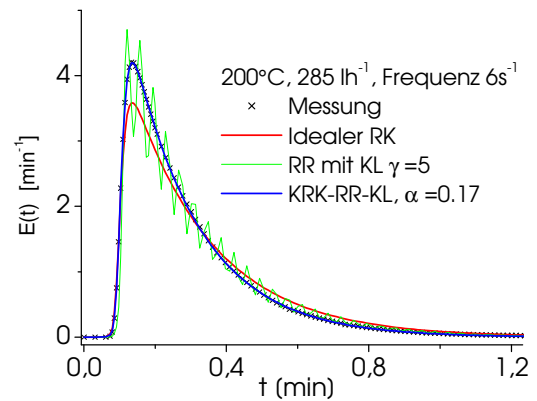
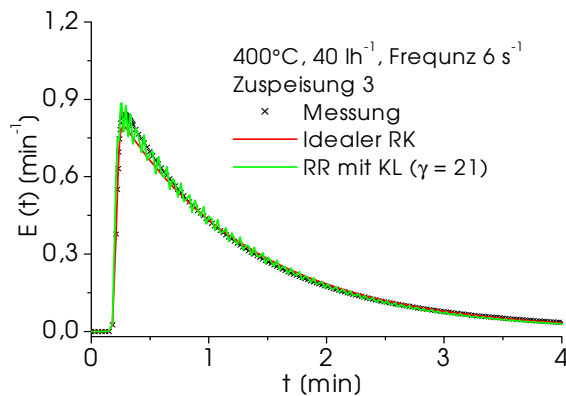
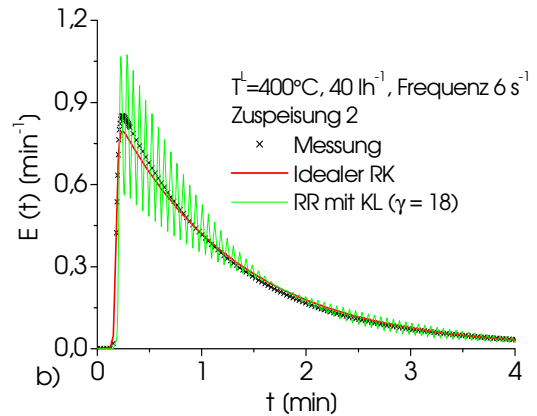
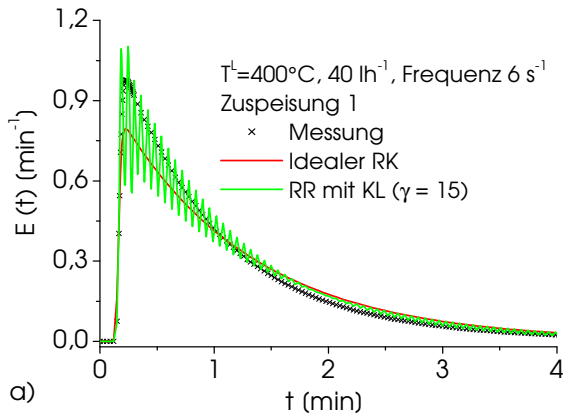


Abb. 6.4.1-6: Beispiele für Anpassungen mit den Modellen M1, M2 und M3 ;
 a) – c) Anpassung an die Modelle M1 und M2 – verschiedene Zuspeisungsvarianten
 d) Anpassung an M3 im Vergleich zu M1 und M2

Abb. 6.4.1-5 zeigt die VZS. Bei Zulaufvariante 1 ist der Verlauf am steilsten, weil dort möglicherweise der Leerraum nicht vollständig durchströmt wird. Zuspeisung 2 und 3 unterscheiden sich durch die Zeitverschiebung, da bei Zuspeisung 2 zuerst der Leerraum und dann die Patrone durchströmt werden. Die Modellanpassung an Experimente mit Variation der Zuspeisung (Abb. 6.4.1-6 a)-c) zeigt, dass Zuspeisung 1 die ungünstigste Art und Weise der Zuführung in Bezug auf Ideale Vermischung darstellt, während sich die Anpassungen bei Zuspeisung 2 und 3 kaum unterscheiden und näher am Idealen Modell M1 liegen. Das wird auch durch das relativ hohe KLV in M2 bestätigt.

Modellanpassung an die Modelle M1, M2 und M3

Am Beispiel eines weiteren Versuches wird analog zu den vorherigen Reaktoren gezeigt, dass die Anpassung an M3 auch hier vollständig gelingt (Abb. 6.4.1-6 d). Auf eine Anpassung an M4 konnte verzichtet werden, da bei genügend hoher Frequenz und katalysatorgefüllter Patrone kein Kurzschlussanteil vorhanden ist.

KLV in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen

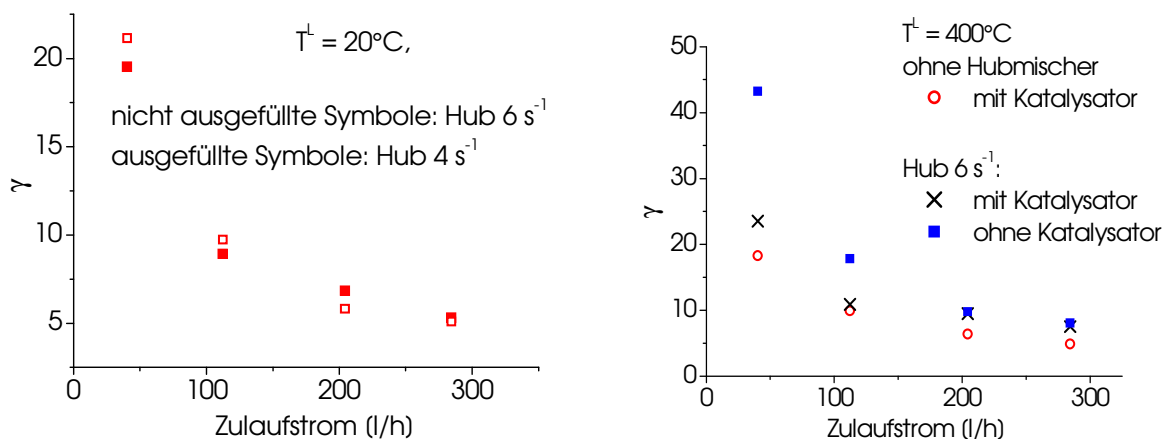


Abb. 6.4.1-7: Kreislaufverhältnisse in Modell 2

Abb. 6.4.1-7 zeigt die im HKR erreichbaren KLV in Abhängigkeit von Temperatur, Frequenz des Hubes und Katalysatorfüllung. Daraus ist erkennbar, dass diese im Vergleich zu den vorher betrachteten Reaktoren insgesamt höher liegen. Die Katalysatorfüllung reduziert das erreichbare KLV besonders im Bereich geringer Zulaufströme deutlich.

6.4.2 Versuche mit stofflicher Umsetzung

Aktivitätsverhalten des Katalysators

Für die Langzeituntersuchungen zum Aktivitätstest des Katalysators wurden, wie in allen anderen Reaktoren Standardbedingungen eingestellt. Abb. 6.4.2-1 zeigt, dass nach einem kurzen Abbau der Spitzenaktivität am frischen Katalysator relativ konstante Bedingungen herrschen.

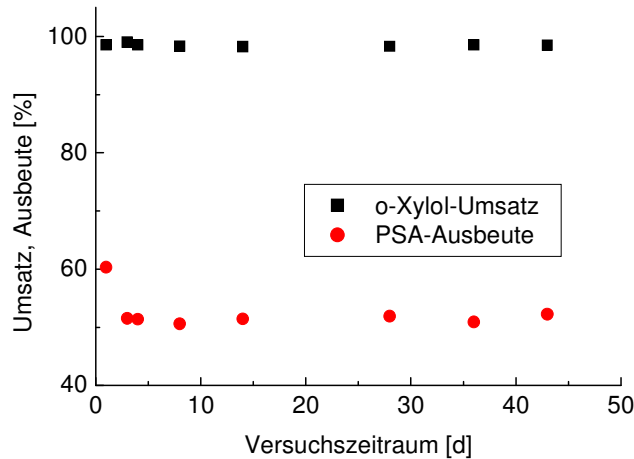


Abb. 6.4.2-1: Aktivitätstest im HKR

Gradientenverhalten des Reaktors

Temperaturgradienten

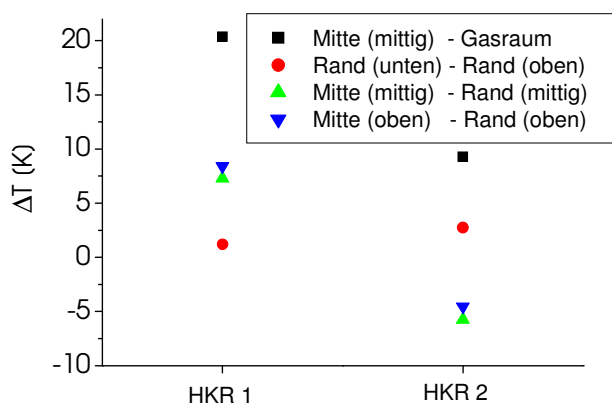


Abb. 6.4.2-2: Temperaturgradienten im HKR

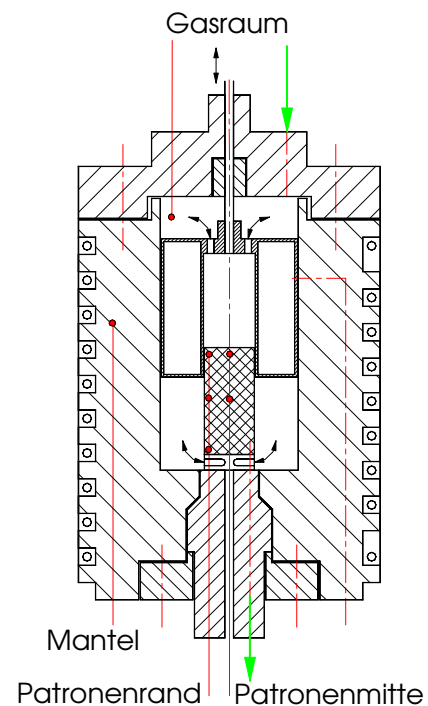


Abb. 6.4.2-3: Temperaturmessstellen im HKR

Ermittlung kinetischer Primärdaten

Temperatur- und Belastungsvariation

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden analog zum MSR mit unterschiedlicher Anordnung des Regelmessfühlers realisiert, da wegen des integralen Katalysatorraumes erhebliche Temperaturgradienten erwartet wurden. Zur Festlegung der Position des Messfühlers zur Temperaturregelung gibt es im Leer- oder Katalysatorraum mehrere Möglichkeiten. Während die Position im Leerraum weniger schwierig zu wählen ist, da dort relativ ausgeglichene Temperaturverhältnisse herrschen, ist der Messort im Katalysatorraum bei großen Gradienten möglicherweise entscheidend für das Ergebnis.

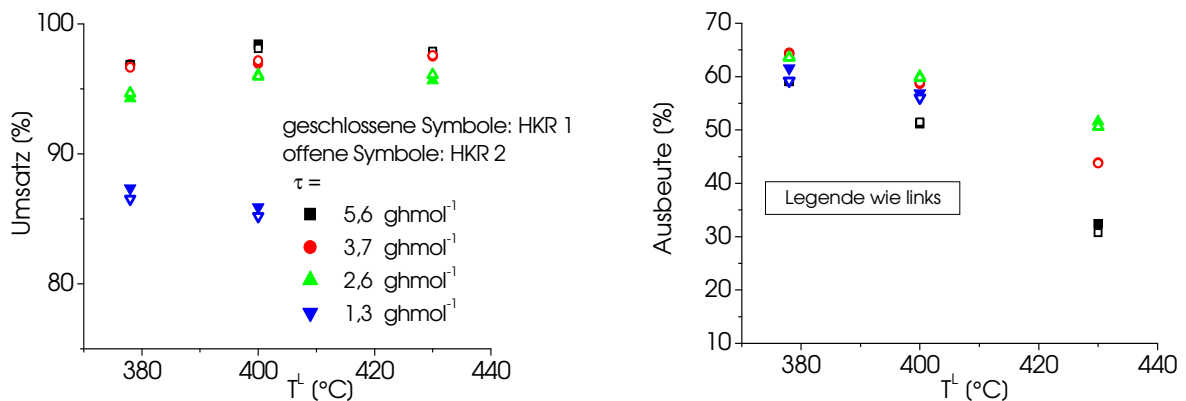


Abb. 6.4.2-4: Temperaturvariation im Hubkolbenreaktor bei verschiedenen reziproken Katalysatorbelastungen – geregelte Gasttemperatur

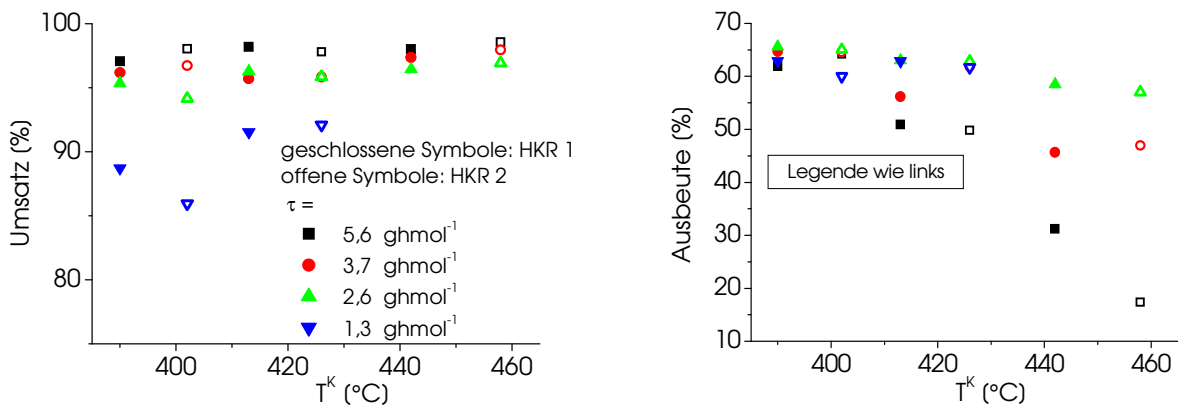


Abb. 6.4.2-5: Temperaturvariation im Hubkolbenreaktor bei verschiedenen reziproken Katalysatorbelastungen – geregelte Katalysatortemperatur

Um den maximalen Unterschied zwischen der Anordnung des Regelthermoelementes im Leer- bzw. Katalysatorraum experimentell zu bestimmen, wurde das Thermoelement im Katalysatorraum axial und radial mittig angeordnet. An dieser Position wurde im HKR 2 die größte Abweichung zum Leerraum gemessen. Um vergleichbare Verhältnisse bei beiden Versuchsserien zu gewährleisten, wurde mit den Messungen bei geregelter Leerraumtemperatur begonnen, um

die zugehörigen Katalysatorraumtemperaturen zu ermitteln. Diese Katalysatorraumtemperaturen wurden dann bei der zweiten Versuchsreihe als Regeltemperatur eingestellt.

Da diese Temperaturen an der mittleren Position nicht identisch waren, wurde für jeden Reaktor aus allen Versuchen bei gleicher Temperatur je ein Mittelwert gebildet und als Regelgröße verwendet. Aus den Ergebnissen (Abbn. 6.4.2-4 bis 6.4.2-7) ist ersichtlich, dass es bezüglich der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse günstiger ist, die Temperatur im Leerraum zu regeln. Die zugehörige Katalysatorraumtemperatur zu definieren und diese dann als repräsentativ zu werten, ist wegen der unsicheren Temperaturverhältnisse nicht zu empfehlen.

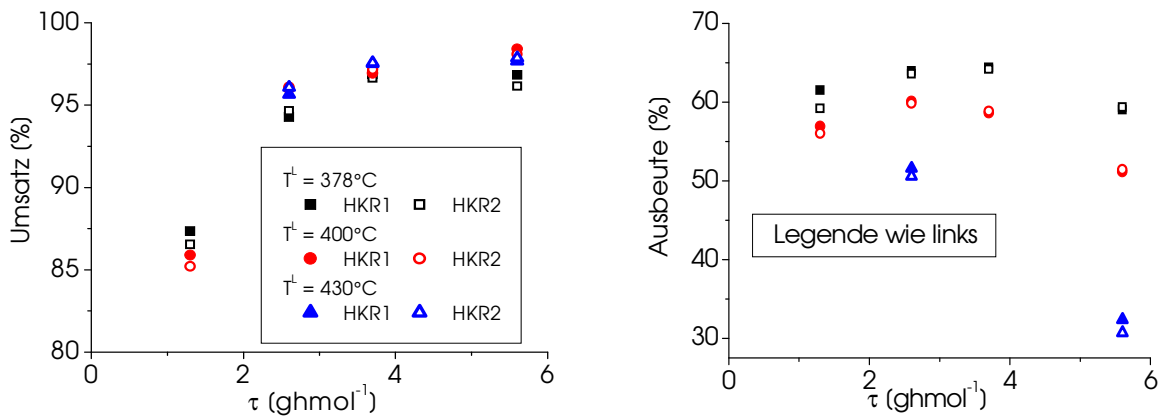


Abb. 6.4.2-6: Umsatz und PSA- Ausbeute in Abhängigkeit von τ – geregelte Gastemperatur

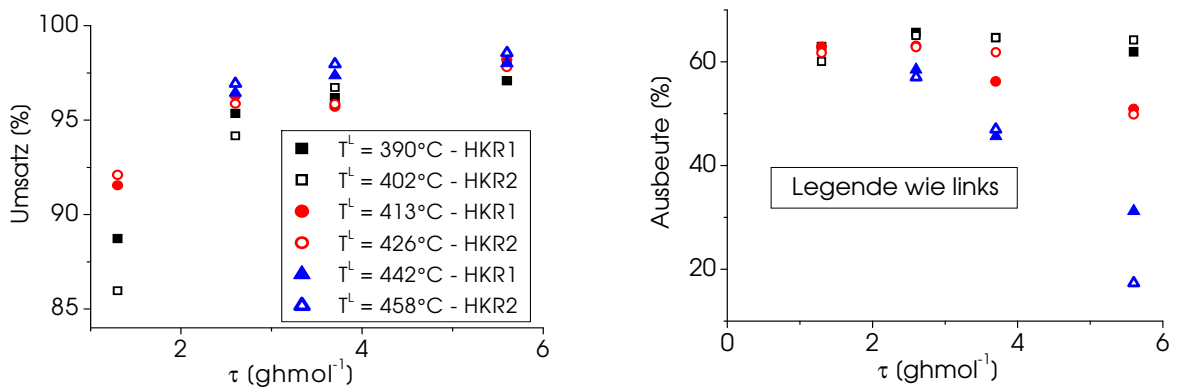


Abb. 6.4.2-7: Umsatz und PSA- Ausbeute in Abhängigkeit von τ – geregelte Katalysatortemperatur

Blindreaktionsverhalten des Reaktors

Ergebnisse der Untersuchungen zum Blindreaktionsverhalten zeigt Abb. 6.4.2-8 a). Es wird deutlich, dass der Anteil der Blindreaktion bei einem maximalen Umsatz von fast 15 % nicht vernachlässigbar ist. Er fällt in Abhängigkeit vom Durchsatz erwartungsgemäß, die Selektivität bezüglich PSA nimmt mit steigendem Durchsatz zu. Das ist ein Hinweis darauf, dass die CO und CO₂-Bildung auch ohne Katalysator als Folgereaktion abläuft (siehe auch b)).

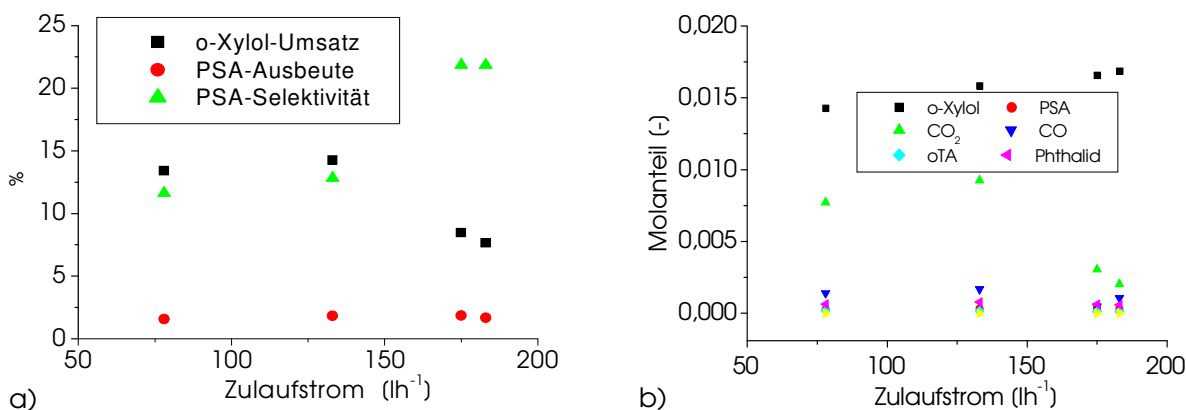


Abb. 6.4.2-8: Blindversuche im Hubkolbenreaktor

Weitere Untersuchungen

Reproduzierbarkeit bei Simultanbetrieb zweier HKR

Abb. 6.4.2-9 und Abb. 6.4.2-10 zeigen Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsuntersuchungen. Die Übereinstimmung der Messergebnisse ist trotz des unterschiedlichen Temperaturverhaltens gut. Das belegt die Vorteile des Wirkprinzips aus fluiddynamischer Sicht.

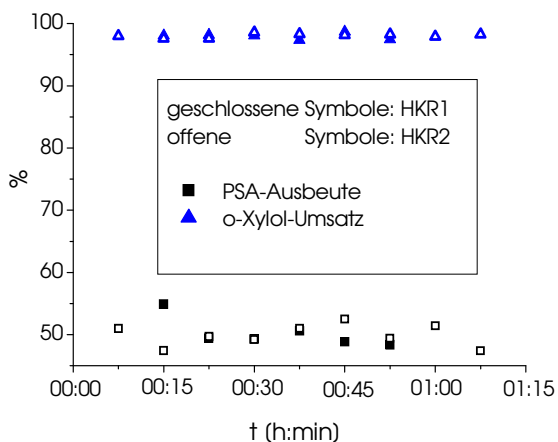


Abb. 6.4.2-9: Umsatz- und Ausbeutevergleich

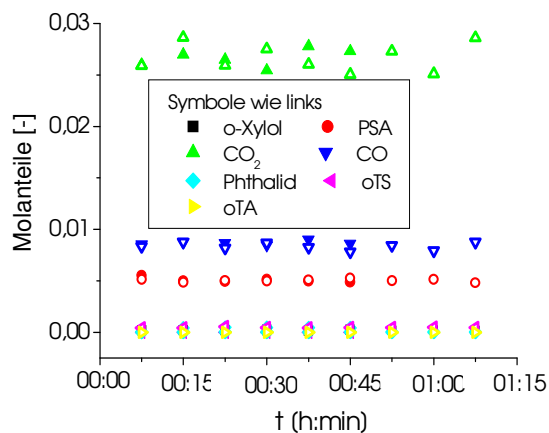


Abb. 6.4.2-10: Vergleich der Molanteile

Fazit:

- Im HKR wird gute Vermischung erreicht, die aus der Zwangsdurchströmung der Katalysatorpatrone resultiert.
- Die integrale Katalysatorfüllung hat keinen negativen Einfluss auf die stoffliche Umsetzung (gute Reproduzierbarkeit), führt aber zur Ausbildung unterschiedlicher Gradienten.
- Der Blindreaktionsanteil ist relativ hoch.

6.5 Modulare Turboreaktoren

Die Modulare Turboreaktoren MTR1 und MTR3 werden an dieser Stelle gemeinsam behandelt, da sie gleich aufgebaut sind und sich nur durch die Rührstufenzahl, die Größe der Wandflächen und die Leerraumvolumina unterscheiden. Das ist gerade ihr Vorteil zur Untersuchung von Blindreaktionen. Schwerpunkte der Untersuchungen sind:

- Hat sich die Neuentwicklung bewährt?
- Können Blindreaktionen in ihre beiden Anteile (Wandkatalyse und Homogenreaktion) durch Anwendung dieses modularen Reaktortyps separiert werden?

Die Herangehensweise bei den fluiddynamischen Untersuchungen in den Modularen Reaktoren unterscheidet sich von den vorangegangenen durch die Erweiterung auf andere Packungsvarianten für den Katalysator. Während in den vorherigen Reaktoren nur Versuche mit halbierten verkeilten Katalysatorpartikeln und teilweise ohne Katalysator realisiert wurden, sollte dieser Reaktor insbesondere auch aus fluiddynamischer Sicht umfassender bezüglich seiner Eignung für kinetische Messungen getestet werden, da es sich um einen neu entwickelten Reaktor handelt. Folgende Versuchsserien wurden konzipiert:

Serie	Katalysatorpackung
MTR1-S1	ungeteilter Katalysator, einstufig
MTR1-S2	geteilter Katalysator, einstufig
MTR1-S3	ohne Katalysator, einstufig
MTR3-S1	ohne Katalysator, dreistufig
MTR3-S2	geteilter Katalysator, dreistufig
MTR3-S3	ohne Katalysator, dreistufig, mit Folie abgedeckter Katalysatorraum

Tabelle 6.5-1: Kennzeichnung der Versuchsserien

6.5.1 Fluiddynamik

Qualitative Untersuchungen

Variation der Rührerdrehzahl und Temperatur

Wegen des geringen Druckverlustes über der Katalysatorschüttung wird bei ungeteiltem Katalysator (Abb. 6.5.1.1) schon bei niedrigen Drehzahlen (ca. 1500 min^{-1}) und beiden Temperaturen eine nahezu Unabhängigkeit des VZS von der Drehzahl erreicht, was auf vollständige Vermischung hinweist. Bemerkenswert ist, dass auch ohne Rühren durch den Treibstrahleffekt eine relativ gute Durchmischung erfolgt. Abb. 6.5.1-2 zeigt, dass erst ab 3000 min^{-1} vollständige Vermischung herrscht, wenn der geteilte Katalysator den Druckverlust erhöht. Im dreistufigen Reaktor sind die Verläufe auf Grund des größeren Reaktorvolumens etwas flacher, zei-

gen aber ebenfalls schon ab 1500 - 3000 min^{-1} keine Drehzahlabhängigkeit mehr (nicht mit dargestellt).

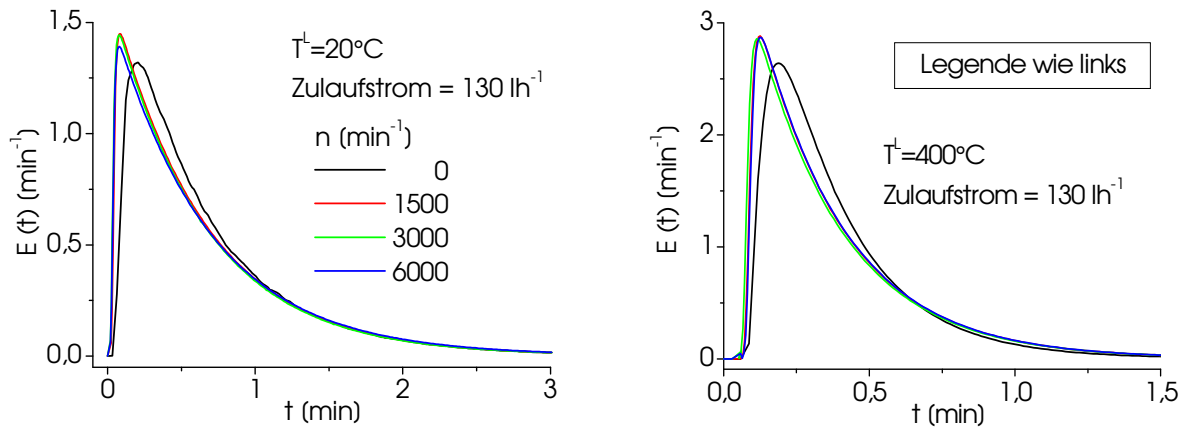


Abb. 6.5.1-1: MTR1-S1: Drehzahlvariation bei Zulaufstrom = 130 l/h (Katalysator ungeteilt)

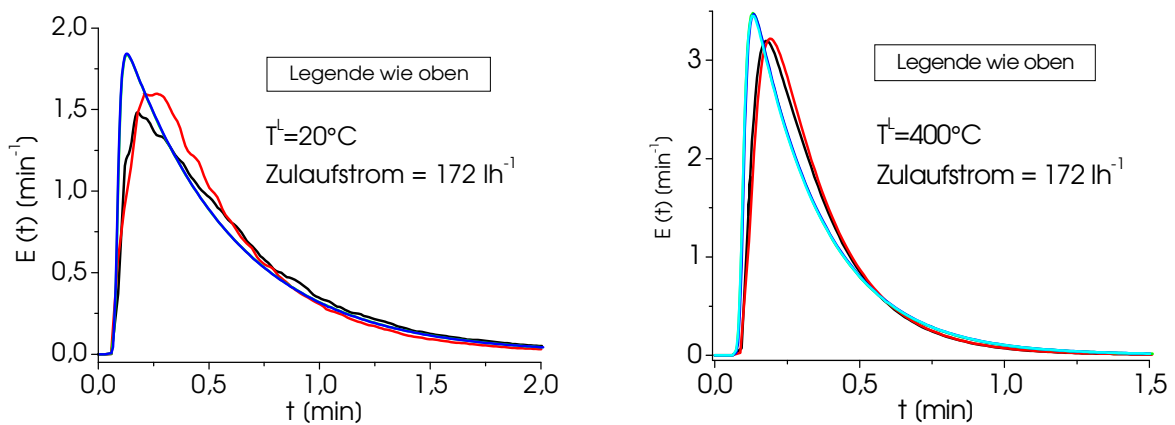


Abb. 6.5.1-2: MTR1-S2: Drehzahlvariation bei Zulaufstrom = 172 l/h (Katalysator geteilt)

Abb. 6.5.1-3 enthält zusätzlich Ergebnisse des dreistufigen Reaktors bei vollständig abgedecktem Katalysatorraum im Vergleich zu geteiltem Katalysator. Das VZS bei abgedecktem Katalysatorraum ist sehr steil, weil sich die Durchmischung auf den Leerraum beschränkt. Deutlich flacher ist das VZS bei Befüllung mit geteiltem Katalysator. Hier wird deutlich, dass der Katalysatorraum gut durchströmt wird. Dieser Reaktor weist demzufolge sehr gutes Vermischungsverhalten auf, welches sich nicht nur auf den Katalysatorraum beschränkt. Die Neukonstruktion hat sich damit aus fluiddynamischer Sicht bewährt. Der Drehzahleinfluss ist gering, weil der Zulaufstrom relativ hoch ist und dieser damit selbst zu guter Vermischung beiträgt.

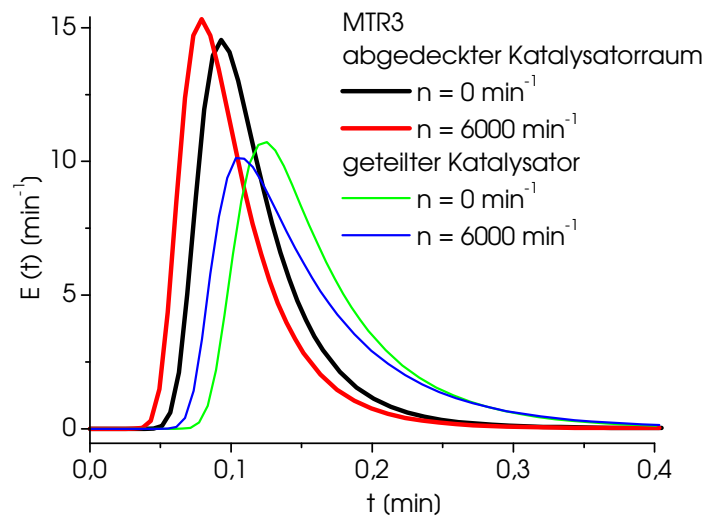


Abb. 6.5.1-3: Einfluss der Packungsdichte (Zulaufstrom 1720 l h^{-1} , $T^L=400^\circ\text{C}$)

Variation des Zulaufstromes und der Temperatur

Abb. 6.5.1-4 zeigt repräsentativ für MTR1 und MTR3 den Temperatureinfluss bei verschiedenen Zulaufströmen. Während bei niedriger Zulaufmenge bei allen Temperaturen Rührkesselverhalten erreicht wird, ist das VZS bei hohem Durchsatz eher dem eines realen Rohrreaktors bei höheren Temperaturen ähnlich.

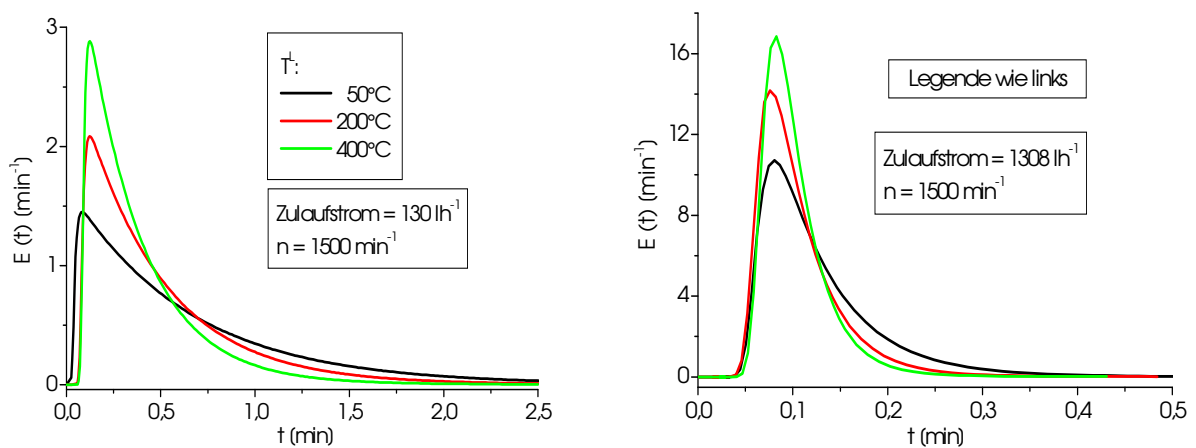


Abb. 6.5.1-4: Serie MTR1-S1 - Temperatureinfluss bei verschiedenen Zulaufströmen (Katalysator ungeteilt)

Ersatzschaltungsmodelle und Modellvergleich

Beispiel für Anpassungsergebnisse an die Modelle M1, M2

Als erstes Beispiel werden Ergebnisse der Anpassung an Versuche im MTR1 und MTR3 mit und ohne Katalysatorfüllung dargestellt.

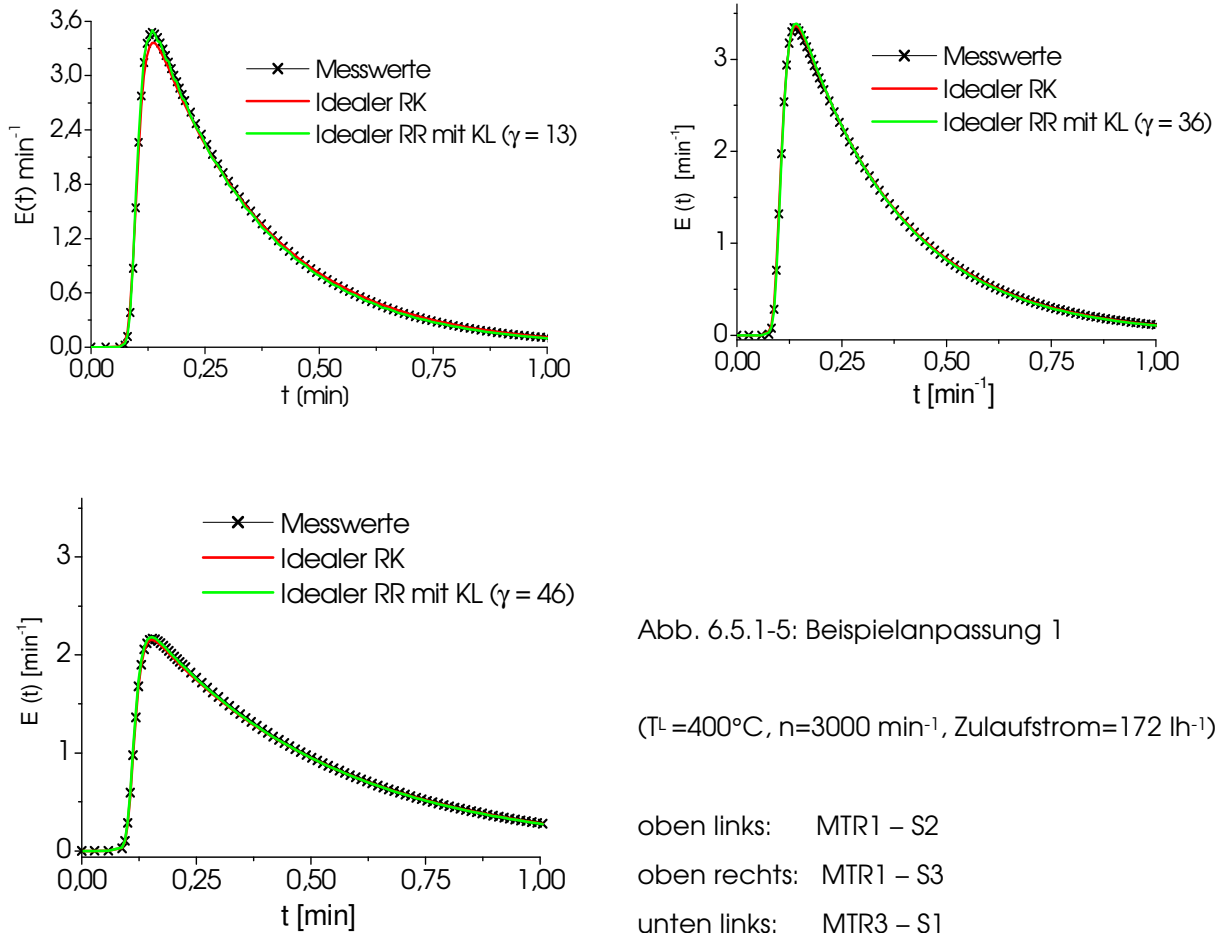


Abb. 6.5.1-5: Beispielanpassung 1

($T^L = 400^\circ\text{C}$, $n = 3000 \text{ min}^{-1}$, Zulaufstrom = 172 lh^{-1})

oben links: MTR1 – S2
 oben rechts: MTR1 – S3
 unten links: MTR3 – S1

Aus Abb. 6.5.1-5 wird deutlich, dass bei den gewählten Beispielen in jedem Fall Rührkesselverhalten erreicht wird. Das kommt durch die gute Übereinstimmung von M1 und M2 mit dem entsprechend hohen KLV zum Ausdruck. Ohne Katalysator sind die erreichbaren KLV höher als mit Füllung, da der Druckverlust der Katalysatorschüttung die Durchmischung behindert. Die Reaktoren weisen damit im Vergleich zu den vorher betrachteten das beste fluiddynamische Verhalten auf.

Beispiel für Anpassungsergebnisse an die Modelle M1, M2, M3 und M5

Als Beispiel für die gute Anpassung an das Modell M3, der Verschaltung von Idealem Rührkessel mit Rohrreaktor im Kreislauf wurde hier ein Versuch bei Raumtemperatur, kleinem Zulaufstrom und hoher Drehzahl im MTR3 gewählt. Bei diesem Beispiel gelang es mit den Modellen M1, M2 und M5 nicht, den Verlauf zu beschreiben.

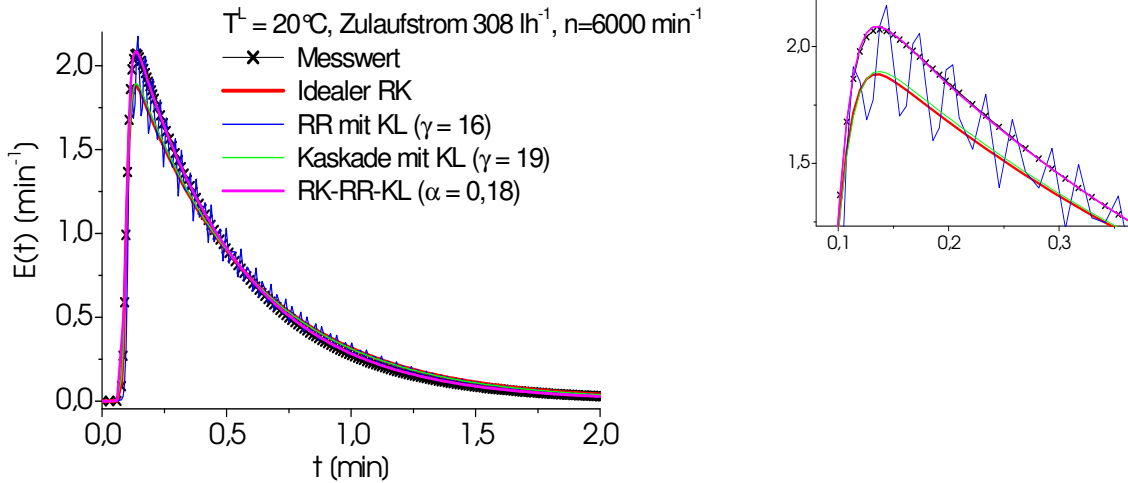


Abb. 6.5.1-6: Beispielanpassung an die Modelle M1bis M3, M5 (rechts: Ausschnitt der Spitze)

KLV in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen

Am Beispiel des MTR3 werden ausgewählte KLV aus Modell M2 in Abb. 6.5.1-7 dargestellt, die qualitativ auch für den MTR1 gelten. Das KLV fällt mit zunehmendem Zulaufstrom. Es ist nur im unteren Zulaufstrombereich von der Drehzahl abhängig. Gering ist auch die Wirkung der Katalysatorfüllung.

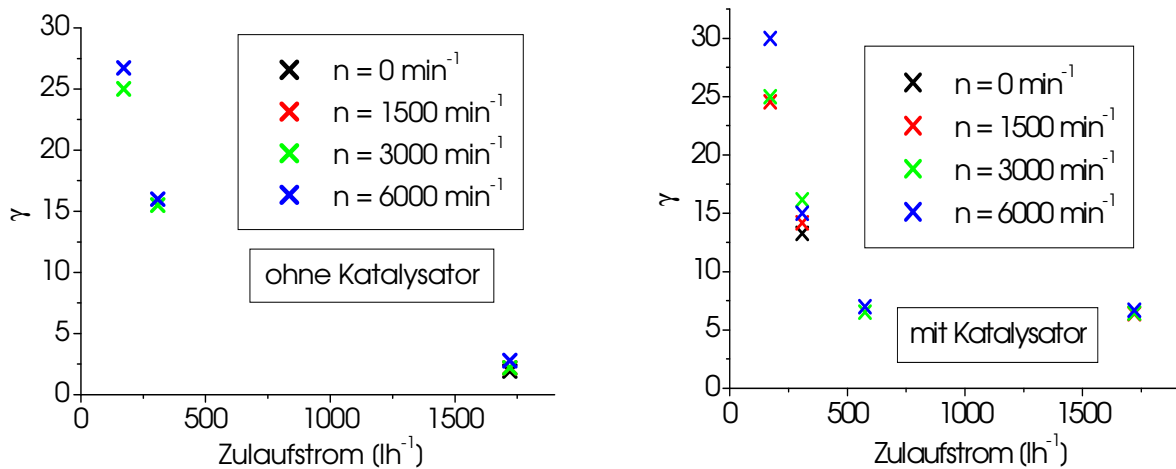


Abb. 6.5.1-7: Ausgewählte KLV in Modell M2 (Serien MTR3-S1 und S2) $T^L=20^\circ\text{C}$

6.5.2 Versuche mit stofflicher Umsetzung

Aktivitätsverhalten des Katalysators

Die Versuchsergebnisse der Langzeittests mit unterschiedlichen Partikelfüllungen bei Standardversuchsbedingungen zeigen entspr. Abb. 6.5.2-1 sehr ähnliche Ergebnisse im stationären Endzustand. Ein Einfluss der Partikeleinlagerung (geteilt oder ungeteilt) wurde nicht festgestellt.

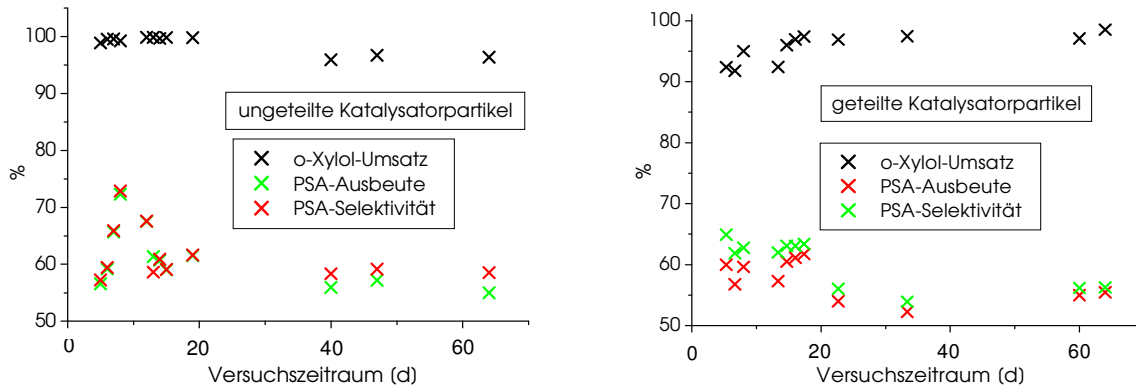


Abb. 6.5.2-1: Langzeittest bei den Serien MTR1-S1 und MTR1-S2

Gradientenverhalten des Reaktors

Temperaturgradienten

Die Temperaturgradienten (s. Abb. 6.5.2-2) wurden im MTR1 mit ungeteiltem und geteiltem Katalysator und im MTR3 mit geteiltem Katalysator in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl untersucht. Um den Einfluss von Wärmetransporteinflüssen zu beurteilen, wurde auch eine Versuchsreihe ohne Reaktion realisiert. Die Ergebnisse zeigen Gradienten unabhängig von der Drehzahl ab ca. 3000 min^{-1} .

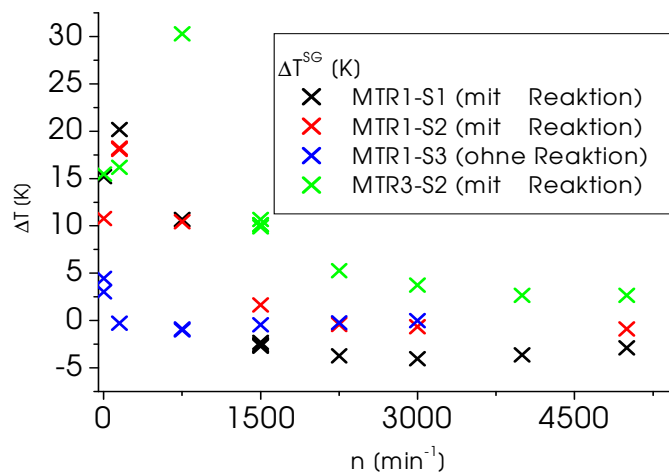


Abb. 6.5.2-2: Temperaturgradienten

Die größten Gradienten wurden im dreistufigen Reaktor gemessen, weil dort die VWZ größer ist als bei gleichem τ im MTR1. Sehr gut werden die Gradienten bei ungeteiltem Katalysator im MTR1 abgebaut. Sie sind schon bei kleinen Drehzahlen (1500 min^{-1}) vernachlässigbar. Gut erkennbar sind auch die guten Wärmeleiteigenschaften des Reaktormaterials. Durch die direkte Anbindung des Katalysatorraumes an die Wand werden ohne Reaktion kaum Gradienten ausgebildet, was auch zum Gradientenausgleich mit Reaktion beiträgt. Erwartungsgemäß sind die Gradienten im MTR1 mit geteilten Partikeln groß, da der erhöhte Druckverlust den Gradientenausgleich behindert.

Konzentrationsgradienten

Die Konzentrationsgradienten wurden für die gleichen Versuche ermittelt wie die Temperaturgradienten (nur Versuche mit Reaktion, Abb. 6.5.2-3). Eine Drehzahlabhängigkeit des

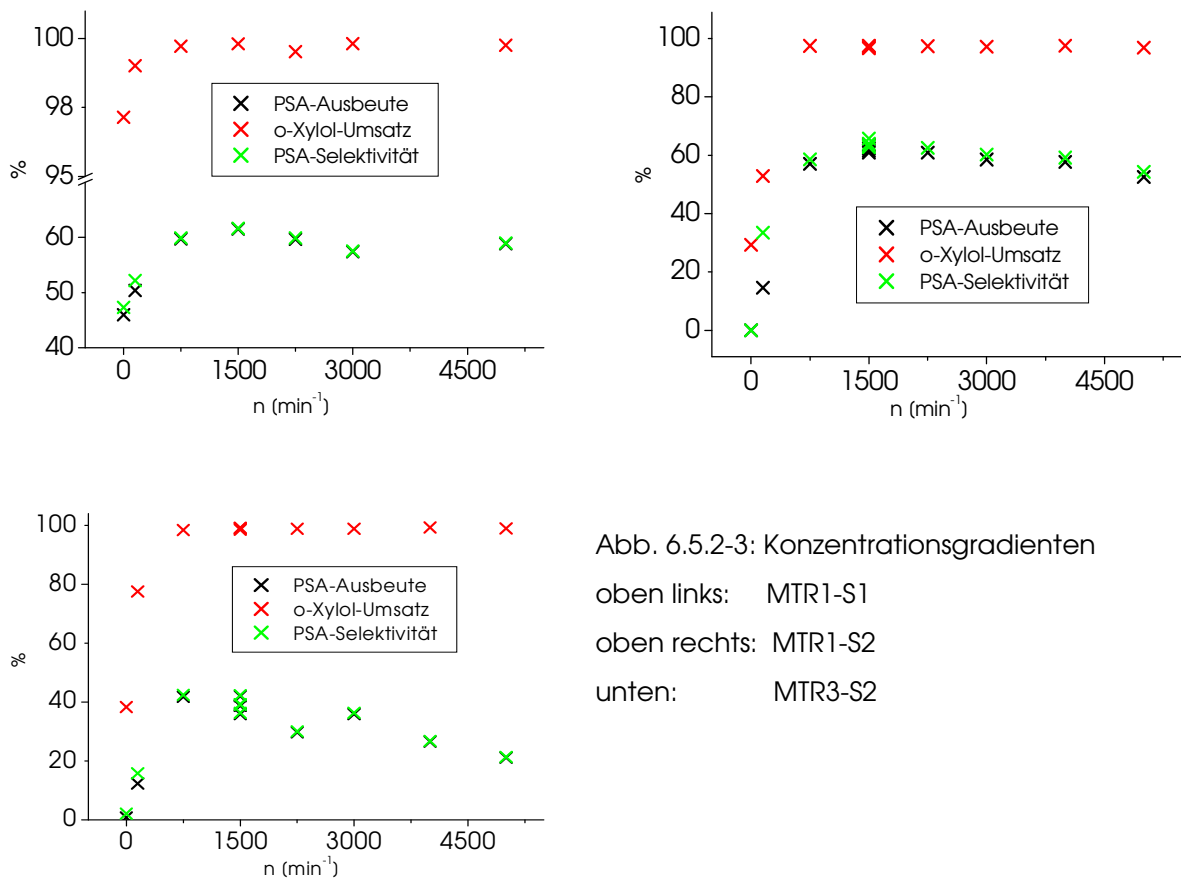


Abb. 6.5.2-3: Konzentrationsgradienten

oben links: MTR1-S1

oben rechts: MTR1-S2

unten: MTR3-S2

Umsatzes ist bei allen drei Versuchsserien ab ca. 1000 min^{-1} nicht mehr vorhanden. Dahingegen bleiben die PSA-Ausbeute und damit auch die Selektivität immer drehzahlabhängig. Hier zeigte sich der oft vernachlässigte Effekt, dass sich eine zu hohe Drehzahl negativ auf das Ausbeute- bzw. Selektivitätsverhalten auswirken kann. Ist die Drehzahl zu groß ($> 1500 \text{ min}^{-1}$), wird das Reaktionsgas zu lange im Kreislauf gehalten und bei einer Folgereaktion sinkt die

Ausbeute des gewünschten Zwischenproduktes. Das wurde bei allen Befüllungsvarianten gefunden, am deutlichsten aber im MTR3. Entsprechend sollte die Drehzahl bei Standardversuchsbedingungen im einstufigen Reaktor bei maximal 3000 min^{-1} , im dreistufigen Reaktor unter 2000 min^{-1} liegen. Hier lohnt sich also die Anwendung der dreistufigen Variante nicht. Es wurden deshalb mit dem MTR3 keine Langzeittests und Belastungsvariationen durchgeführt.

Gewinnung kinetischer Primärdaten

Temperatur- und Belastungsvariation

Ergebnisse der Temperatur- und Belastungsvariation werden beispielhaft an den Serien MTR1-S1 (Abb. 6.5.2-4) und MTR1-S2 (Abb. 6.5.2-5) gezeigt. Ergänzend dazu werden die Gradienten im Katalysatorraum betrachtet, um Aussagen zum Gradientenverhalten treffen zu können.

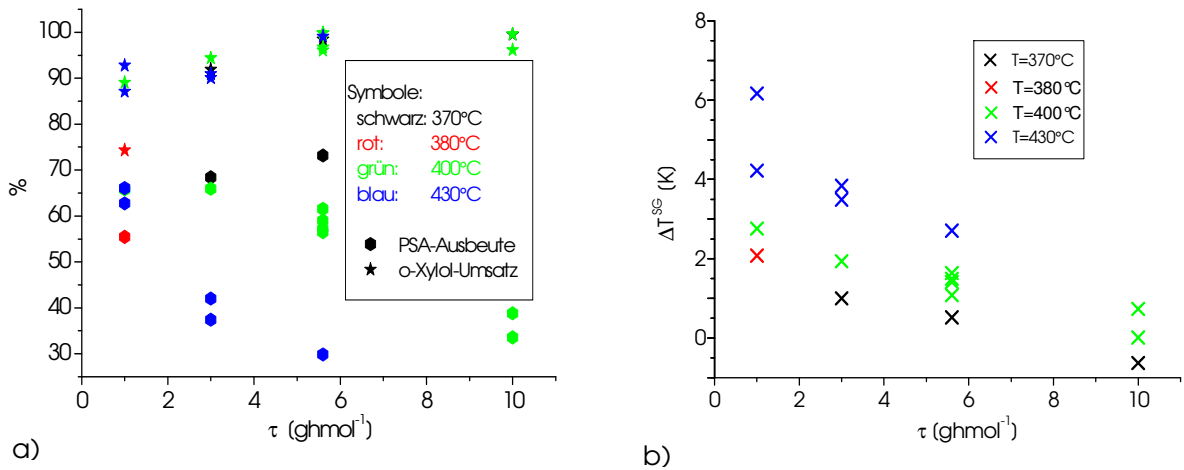


Abb. 6.5.2-4: Temperatur- und Belastungsvariation bei Versuchen der Serie MTR1-S1

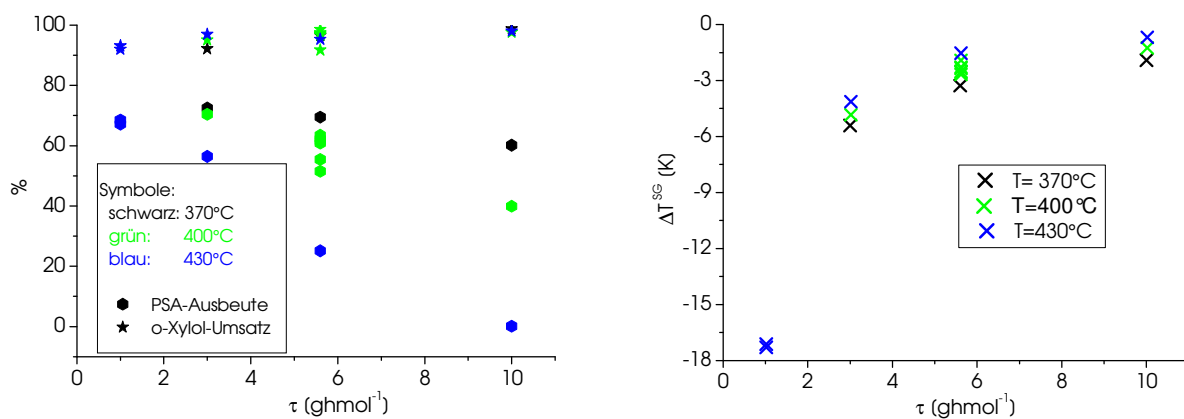


Abb. 6.5.2-5: Temperatur- und Belastungsvariation bei Versuchen der Serie MTR1-S2

MTR1-S1: Bei Verwendung von ungeteiltem Katalysator steigt der von Anfang an sehr hohe Umsatz nur noch leicht an. Die Ausbeute fällt mit steigender reziproker Katalysatorbelastung und steigender Temperatur (Abb. 6.5.2-4 a)). Der Temperaturgradient ΔT^{SG} fällt mit steigendem τ und ist bei höchster Versuchstemperatur am größten. Hier wirkt sich der konvektive Transport stärker aus als die zunehmende Reaktionswärme (Abb. 6.5.2-4 b)).

MTR1-S2 (Abb. 6.5.2-5): Während bei S1 die Temperaturgradienten T^{SG} mit zunehmendem τ fallen, steigen sie aufgrund der dichten Packung der geteilten Partikel und der damit verbundenen schlechteren Wärmeabführung hier an. Außerdem ist der Gasraum bei geteiltem Katalysator (S2) und kleinem τ (und damit hohem Zulaufstrom) sehr viel kälter als der Katalysatorraum, da die Verweilzeit wegen des geringen KLV nicht ausreicht, das Gas auf Reaktionstemperatur zu bringen. Hier hat die Beheizung der Zuleitungen nicht ausgereicht, das Reaktionsgas vor dem Reaktoreintritt auf Reaktionstemperatur zu erwärmen.

Da die reziproke Katalysatorbelastung bei den Serien S1 und S2 aber gleich groß ist, sind Ausbeute und Umsatz auch etwa gleich.

Diese interessanten Ergebnisse belegen die komplexen Wärmetransportverhältnisse in einem DKR, die durch die Anwendung von Abschätzungskriterien (Beschränkung auf den adiabaten Temperatursprung in der Schüttung) nur unzureichend erfasst werden können.

Blindreaktionsverhalten des Reaktors

Das Blindverhalten wurde im MTR1 und MTR3 untersucht, um den Einfluss unterschiedlicher Leerräume und Wandflächen bei sonst gleicher Reaktorkonstruktion und gleichem Werkstoff beurteilen zu können. Sie bilden auch die Grundlage der Modellierung von Blindreaktionen, deren Ergebnisse im Kap. 7.2.3 beschrieben sind. Abb. 6.5.2-6 zeigt den Umsatzverlauf der Blindversuche in Abhängigkeit des Reaktors, der Temperatur und der reziproken Katalysatorbelastung. Der größte Blindumsatz wird bei mittlerer Katalysatorbelastung und niedriger Reaktionstemperatur im MTR3 erzielt.

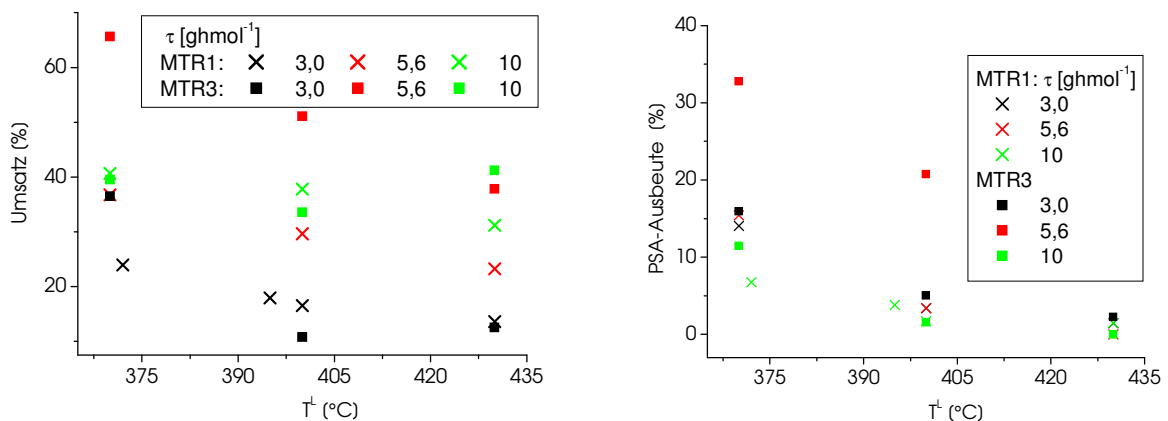


Abb. 6.5.2-6: Blindumsatz und Blindausbeute an PSA in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Ursache dafür liegt offensichtlich im großen Leerraum und den großen Wandflächen im Vergleich zu MTR1, weil dadurch homogene und wandkatalysierte Reaktionen bevorzugt ablaufen. Die PSA-Ausbeute ist ebenfalls bei mittlerem τ und niedrigster Temperatur am höchsten, so dass hiermit gezeigt wird, dass dessen Bildung auch homogen und wandkatalytisch möglich ist. Die τ – Abhängigkeit (Maximum bei mittlerem τ) ist möglicherweise ein Hinweis darauf, dass die Verweilzeit keine so große Rolle spielt, sondern eher der wandkatalytische Effekt.

Vergleich der PSA-Bildung mit und ohne Katalysator im MTR1

Abb. 6.5.2-7 zeigt den Vergleich der Temperatur- und Belastungsvariation bei Versuchen mit und ohne Katalysator im MTR1. Dabei werden ähnliche Abhängigkeiten sichtbar, so z. B. die sinkende Ausbeute mit der Temperatur in beiden Fällen. Abweichend ist die τ – Abhängigkeit mit Katalysator mit steigendem τ fallend, während sie bei den Blindversuchen ein Maximum durchläuft, wie bereits auf der vorherigen Abb. gezeigt wurde.

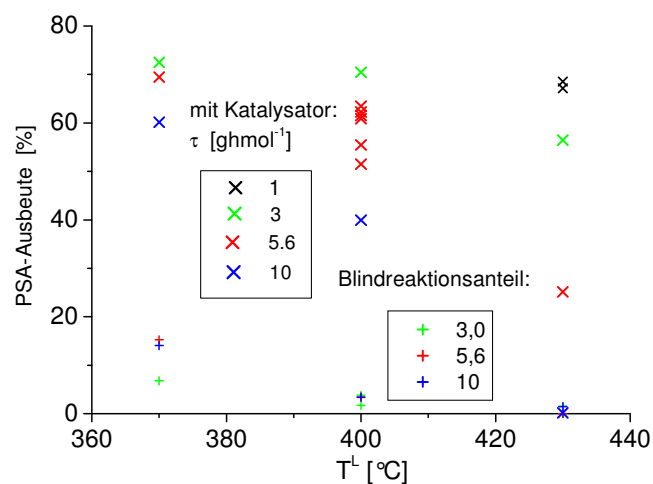


Abb. 6.5.2-7: PSA-Ausbeute mit und ohne Katalysator

Fazit:

- ➔ Die beiden MTR- Varianten weisen sehr gute fluiddynamische Eigenschaften auf, die Vermischung ist in weiten Bereichen der Prozessparameter nahezu ideal.
- ➔ Die Rührerdrehzahl sollte nicht zu hoch gewählt werden, weil das aus fluiddynamischer Sicht nicht erforderlich und bei der stofflichen Umsetzung sogar nachteilig ist.
- ➔ Blindreaktionen können nicht vernachlässigt werden.
- ➔ Im gewählten Bereich der reziproken Katalysatorbelastung von 1-10 ghmol^{-1} hat die dreistufige Ausführung des Modularen Turboreaktors gegenüber der einstufigen keine Vorteile.

6.6 Treibstrahlreaktor

Der Treibstrahlreaktor unterscheidet sich von den vorher genannten hauptsächlich dadurch, dass er keinen bewegten Mischer aufweist. Außerdem ist er unter Normaldruckbedingungen bisher kaum eingesetzt worden. Die sich daraus ergebenden Untersuchungsziele sind:

- ➔ Eignet sich dieser Reaktortyp für kinetische Messungen im Normaldruckbereich?
- ➔ Ergeben sich Unterschiede im Vermischungsverhalten aufgrund des anderen Wirkprinzips des Mixers (Düse)?
- ➔ Können durch variable Katalysatoranordnung Verbesserungen in Bezug auf Fluidodynamik und Gradientenverhalten erzielt werden?

6.6.1 Fluidynamik

Qualitative Untersuchungen

Einfluss von Zulaufstrom, Temperatur und Düsendurchmesser

Bei Variation des Zulaufstromes (s. Abb. 6.6.1-1) zeigen sich beim VZS deutliche Schwingungen, die mit steigendem Zulaufstrom eine steigende Frequenz aufweisen. Der Abstand zwischen 2 Maxima entspricht dabei genau der mittleren Verweilzeit des Tracers. Eine höhere Versuchstemperatur wirkt sich wie eine Zulaufstromerhöhung aus, weil die Gasdichte geringer wird.

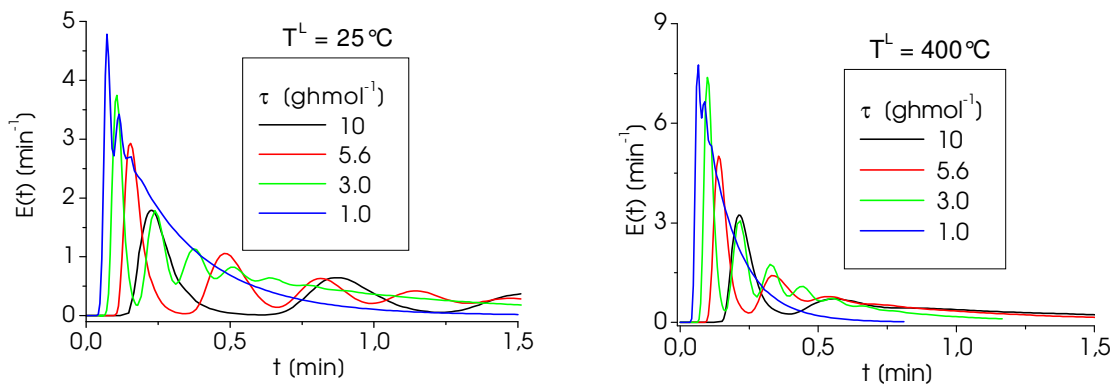


Abb. 6.6.1-1: Variation des Zulaufstromes bei zwei Versuchstemperaturen

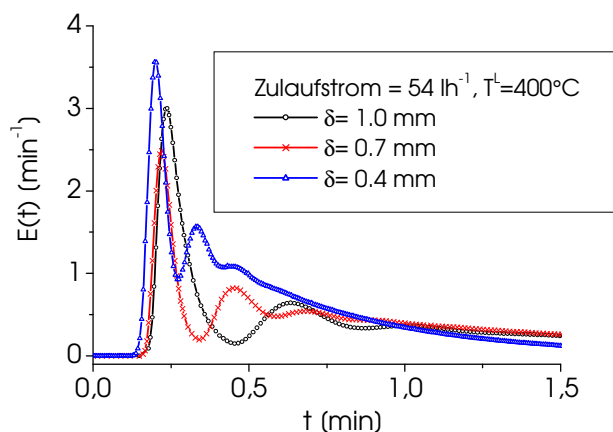


Abb. 6.6.1-2: Einfluss des Düsendurchmessers δ auf die Fluidynamik

Eine Verringerung des Düsendurchmessers erhöht die Gasgeschwindigkeit im Reaktor und damit die Zahl der Kreisläufe (s. Abb. 6.6.1-2).

Ersatzschaltungsmodelle und Modellvergleich

Wie im Kap. 4.1 dargestellt, sind die Modelle M1 und M2 für die Anpassung an die Verweilzeitverläufe des TSR nicht anwendbar, weil sie die auftretenden Schwingungen nicht beschreiben können. Es wird deshalb nur die Anpassung an Modell M3 (KRK-RR-KL) gezeigt und bewertet. Dieses Modell enthält die Parameter γ und α .

Beispielanpassungen:

Ergebnisse der Parameteranpassung an M3 sind beispielhaft in Abb. 6.6.1-3 gezeigt. Die Anpassung ist damit sehr gut gelungen, das Modell ist in der Lage, den gesamten Zulaufstrombereich richtig zu erfassen.

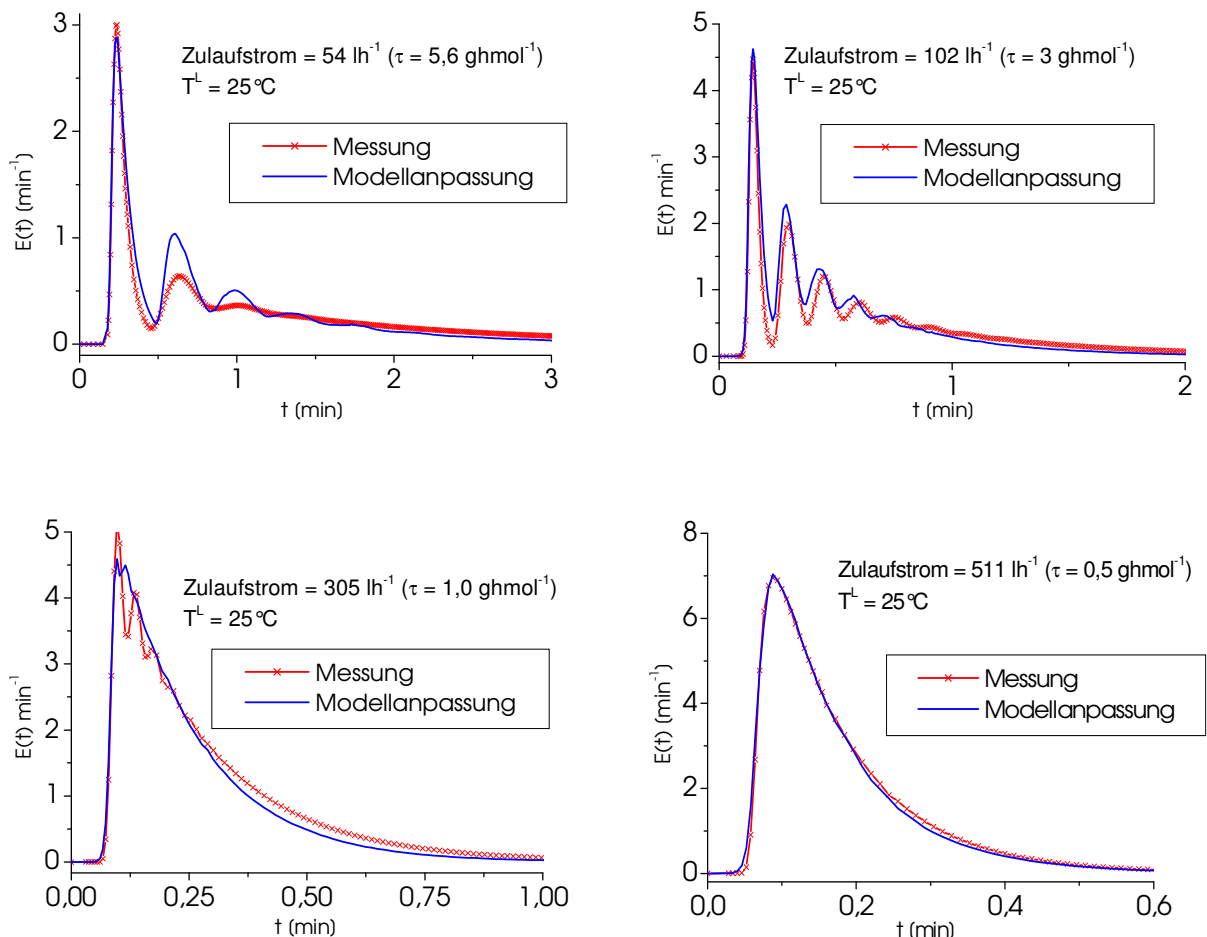


Abb. 6.6.1-3: Anpassung an das Modell M2 für verschiedene Zulaufströme

Die zugehörigen Anpassungsparameter sind in Abb. 6.6.1-4 ersichtlich. Das KLV steigt mit zunehmendem Zulaufstrom und fällt mit zunehmender Temperatur. Dieses Verhalten ist entge-

gegengesetzt dem in allen anderen Reaktorvarianten, die über bewegte Mischer verfügen. Dagegen erniedrigt sich der Volumenaufteilungsfaktor α mit dem Zulaufstrom. Beim höchsten Zulaufstrom (611 l/h^{-1}) und $T^L=400^\circ\text{C}$ beträgt $\alpha=0$, d.h. in der Schaltung existiert nur der Rührkessel. Damit nähert man sich idealer Vermischung an.

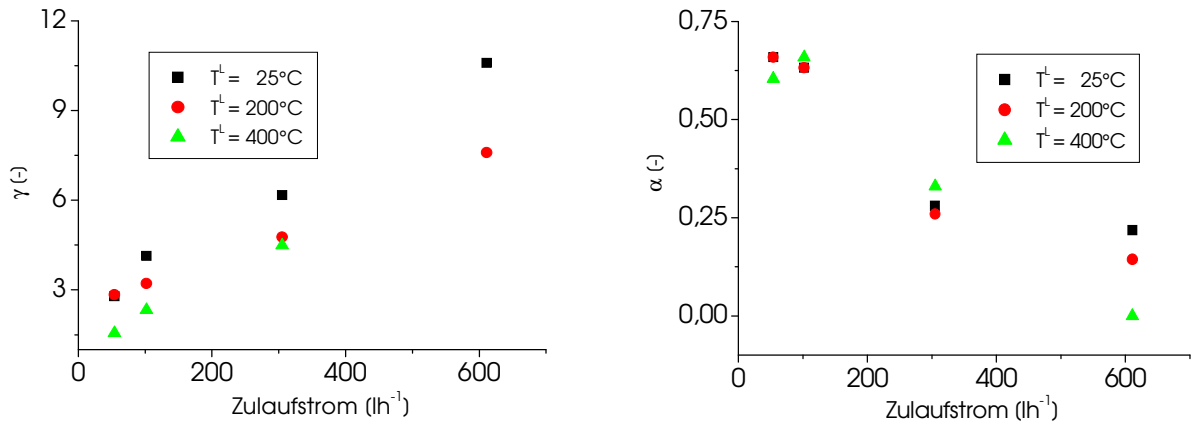


Abb. 6.6.1-4: Parameter der Modellanpassung mit Modell M3 in Abhängigkeit des Zulaufstromes

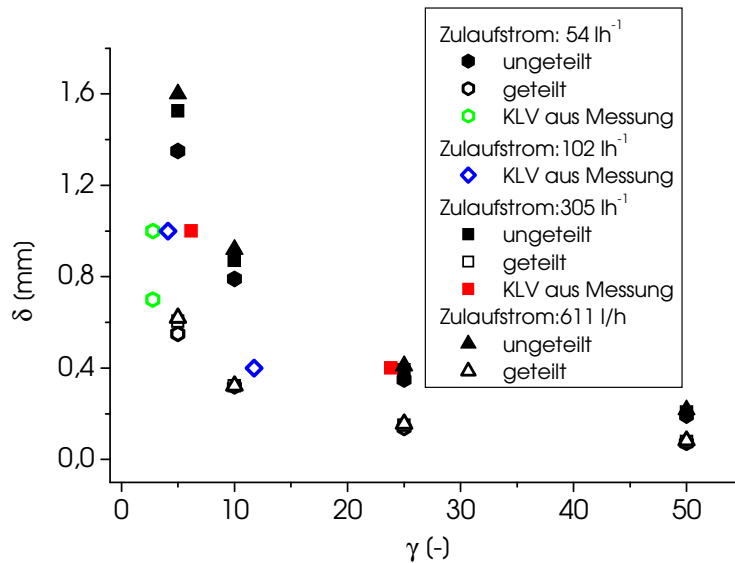


Abb. 6.6.1-5: Vergleich von gemessenen und berechneten KLV in Abhängigkeit von δ

In Abb. 6.6.1-5 werden aus der TSR- Dimensionierungsvorschrift (128) berechnete (schwarze Symbole) und durch Parameterschätzung mit M3 ermittelte KLV (farbige Symbole) für geteilte und ungeteilte Partikel in Abhängigkeit vom Düsendurchmesser dargestellt. Daraus ist erkennbar, dass die durch Parameterschätzung ermittelten KLV im Bereich der Dimensionierungsvorschrift liegen. Düsendurchmesser von 0,4 mm sind zwar bezüglich großer KLV wünschenswert, im vorliegenden Fall aber nicht mehr praktikabel, weil der Vordruck bei hohen Zulaufströmen zu weit anstieg.

Weitere Untersuchungen

Variation der Zuspeisung und Katalysatoranordnung (vgl. Abb. 5.2.5-1)

Beim TSR ist die Zuspeisung der Reaktionspartner nur von oben durch die Düse in das Zentralrohr sinnvoll. Der Austritt kann ebenfalls oben erfolgen (seitlich am Kopf), wird aber meist unten vor der Umlenkung des Gasstromes realisiert. Bei der ersten Variante wird mindestens ein Kreislauf absolviert. Sie ist dann sinnvoll, wenn der Katalysator im Außenraum angeordnet ist, um eine optimale Wärmeanbindung des Katalysatorraumes an die Reaktorwand zu gewährleisten. Beim Austritt am Boden wird die Zwangsdurchströmung des Katalysatorraumes gewährleistet, wenn sich der Katalysator im Zentralrohr befindet. Abb. 6.6.1-6 zeigt, dass bei Austritt am Boden ein großer Teil des Gases bereits beim ersten Durchlauf den Reaktor verlässt. Wird das Gas am Kopf abgezogen, tritt ein kleiner Kurzschlussstrom auf. Der erste Peak ist wegen der zusätzlichen Durchmischung des Außenraumes wesentlich flacher. Wird der Katalysator an der Reaktorwand platziert, können der positive Effekt der Wärmeanbindung an die Reaktorwand und ein geringer Druckverlust beim Durchströmen der Katalysatorschicht kombiniert werden. Das gestattet auch den Einsatz sehr kleiner Partikelabmessungen mit einem sehr hohen Druckverlust (s. Splitt Fraktion 1,4...2mm).

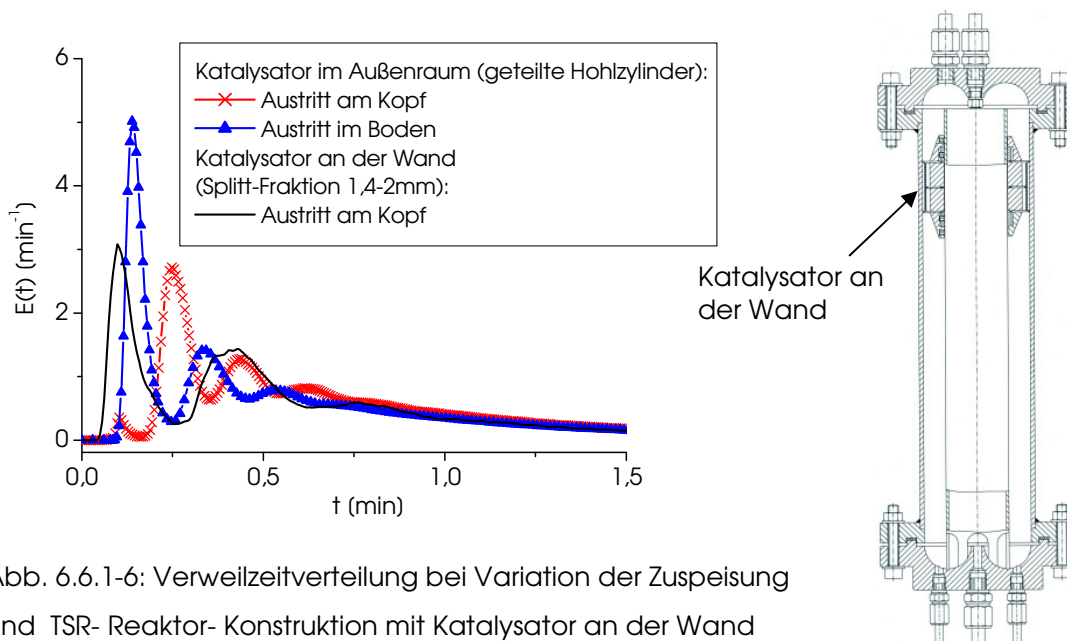


Abb. 6.6.1-6: Verweilzeitverteilung bei Variation der Zuspeisung und TSR-Reaktor-Konstruktion mit Katalysator an der Wand

Variation von Katalysatoranordnung und -partikelgröße

Die Partikelgröße beeinflusst hauptsächlich den Druckverlust über der Katalysatorschüttung. Je geringer er ist, umso mehr Kreisläufe und damit geringere Gradienten sind zu erwarten. Abb. 6.6.1-7 a) zeigt diesen Effekt. Wird geteilter Katalysator verwendet, sinkt das Lückenvolumen von 44 auf 29%. Der Druckverlust steigt an, wodurch das Rührkesselverhalten verschlechtert wird. In Abb. 6.6.1-7 b) wird dargestellt, dass sich das Vermischungsverhalten kaum ändert, wenn das Gas am Reaktorboden abgezogen wird und der Katalysator im In-

nen- bzw. Außenraum platziert wird. Die Auswirkungen eines vollständig abgedeckten Zentralrohres im Vergleich zur Anwendung stark zerkleinerter Partikel und eines leeren Katalysatorraumes wird auf Abb. 6.6.1-7 c) gezeigt. Während der leere Reaktor mit hohem Kreislauf gut vermischt wird, bilden die beiden anderen Verläufe auch rührkesselähnliches Verhalten nach, wobei der Katalysatorraum aber nicht bzw. nur gering durchströmt wird (vorgetäushtes Rührkesselverhalten).

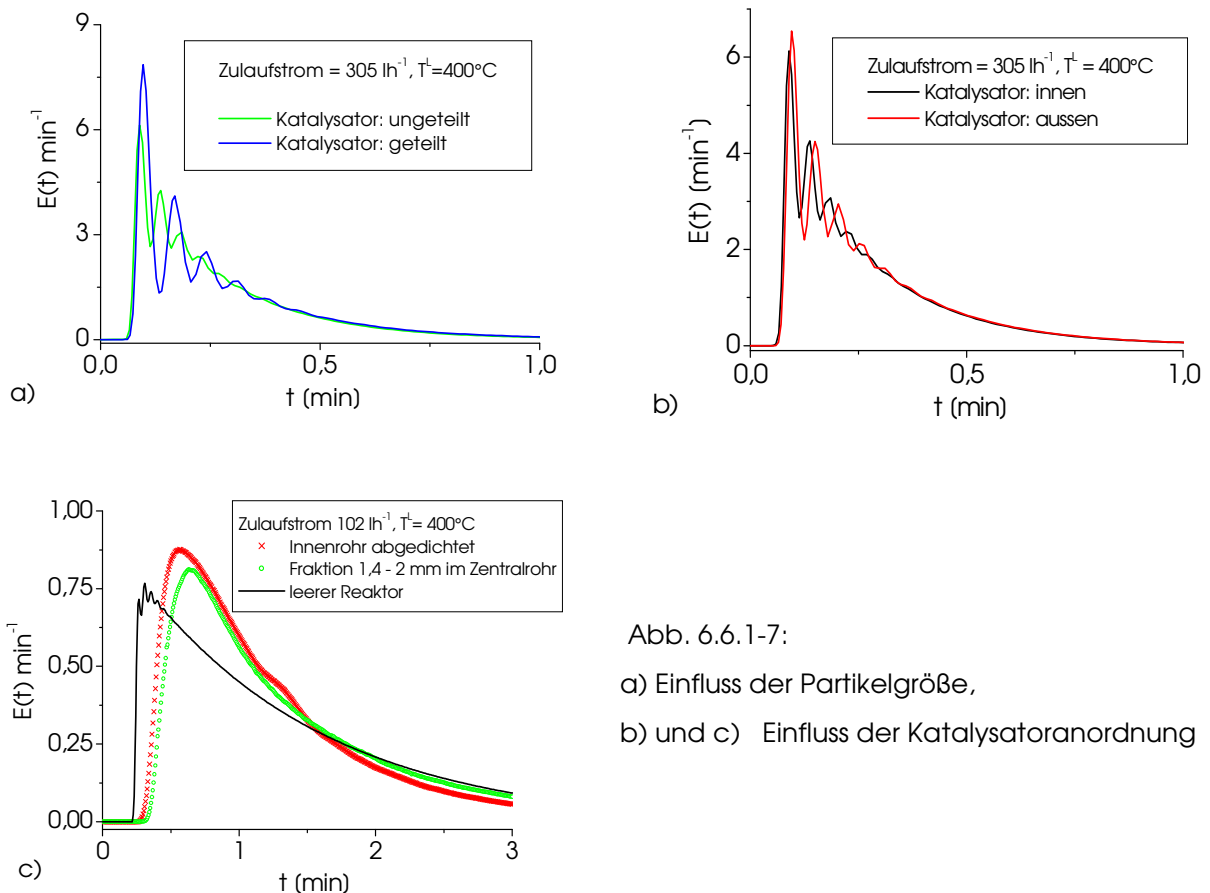


Abb. 6.6.1-7:
a) Einfluss der Partikelgröße,
b) und c) Einfluss der Katalysatoranordnung

6.6.2 Versuche mit stofflicher Umsetzung

Aktivitätsverhalten des Katalysators

Das Aktivitätsverhalten des Katalysators wurde in diesem Reaktortyp nicht untersucht, da genügend Erfahrungen aus vorherigen Experimenten in den anderen Reaktortypen vorlagen und die kinetischen Untersuchungen nach dem Abklingen der Anfangsaktivität des Katalysators in einem sehr kurzen Zeitraum durchgeführt wurden.

Gradientenverhalten des Reaktors

Zur Ermittlung von Temperaturgradienten zwischen dem Katalysatorraum (T^{SG}) und dem Leerraum innen (T^{L}) bzw. außen (T^{a}) wurden Versuche mit stofflicher Umsetzung und Katalysator-

anordnung im Zentralrohr durchgeführt. Repräsentative Ergebnisse sind in den Abb. 6.6.2-1 und 6.6.2-2 zusammengestellt.

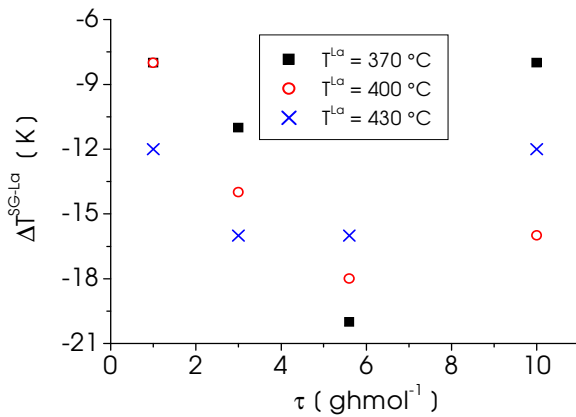


Abb. 6.6.2-1: Gradienten zwischen Katalysator- und Leerraum (außen) bei τ - Variation

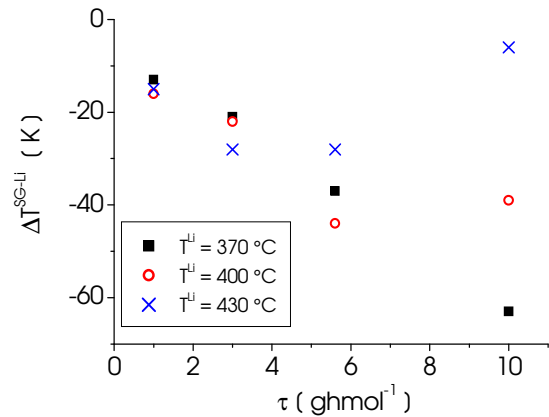


Abb. 6.6.2-2: Gradienten zwischen Katalysator- und Leerraum (innen) bei τ - Variation

Zur Realisierung der größerer KLV wurde eine kleine Düse ($\delta=0,7$ mm) verwendet und der Katalysator ungeteilt angeordnet. Abb. 6.6.2-1 zeigt, dass im Katalysatorraum im Vergleich zum Leeraußenraum die Temperaturen trotz Ablauf der exothermen Reaktion wesentlich niedriger liegen und sich bei mittleren τ -Werten ein Minimum ausbildet. Dieses Temperaturverhalten resultiert aus dem Zusammenspiel

- der elektrischen Beheizung und Isolierung, die zur Reduzierung des Gradienteneintrages vollständig um den gesamten Reaktor erfolgten,
- mit dem Betrag der *integralen* Reaktionswärme, die im Gegensatz zur *differenziellen* Reaktionswärme beim einmaligem Durchlauf des Katalysatorraumes nur vom Durchsatz und der Umsetzung und nicht vom KLV abhängt sowie
- der Temperaturabsenkung, die aus der adiabaten Entspannung des Treibstrahles resultiert.

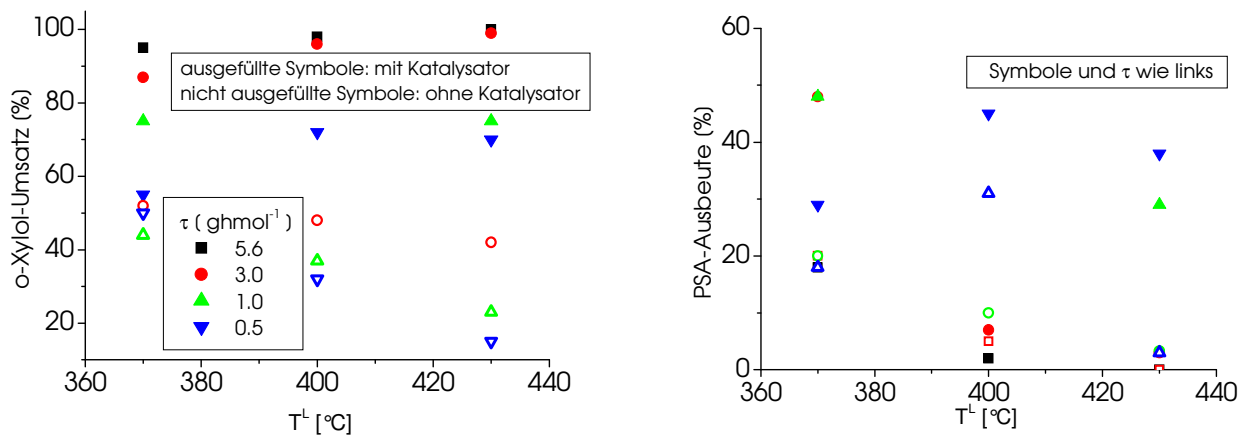
Letztere ist ebenfalls durchsatzabhängig und beträgt beispielsweise bei 611 h^{-1} , 400°C Reaktoreintrittstemperatur und $\delta = 0,7$ mm 97K . Durch diesen Effekt wird auch erklärbar, dass gemäß Abb. 6.6.2-2 die Temperaturunterschiede zwischen Katalysatorraum und Zentralrohr noch wesentlich größer sind, weil hier die Durchmischung des kälteren Treibstrahles mit dem durch die Reaktion und die temperierte Außenwand aufgeheizten Schlepplstrahl erfolgt. Der Einfluss der integralen Reaktionswärme kann ebenfalls nachvollzogen werden. Sie nimmt mit steigender Temperatur zu, während sich in Abhängigkeit vom Durchsatz und der Umsetzung bei konstanter Reaktionstemperatur ein Maximum ausbilden kann. Daraus resultiert beispielsweise die beträchtliche Gradientenverkleinerung in Abb. 6.6.2-2 bei $T^{Li} = 430^\circ\text{C}$ und $\tau = 10$ ghmol^{-1} . Bei diesen Bedingungen ist die adiabate Temperaturabsenkung wegen des geringen Durchsatzes kleiner, während der o-Xylol-Umsatz und der Anteil der überoxidierten Reak-

tionsprodukte die Reaktionswärme, bei allerdings kleinerem Durchsatzbeitrag, erhöht. Das ist ein erneuter Beleg für das komplexe Zusammenspiel der unterschiedlichen Wärmetransportvorgänge.

Ermittlung kinetischer Primärdaten und Blindreaktionsverhalten des Reaktors

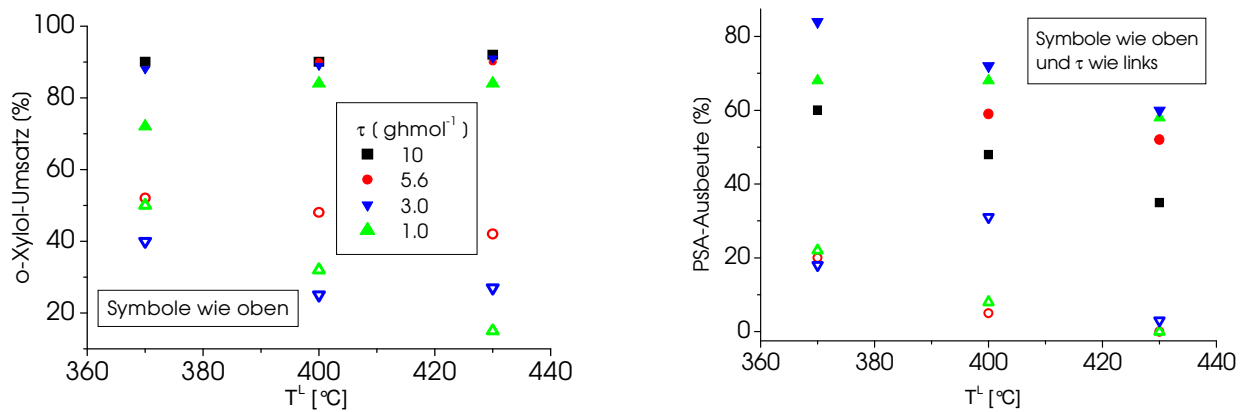
Temperatur- und Belastungsvariation mit und ohne Katalysator

Die Temperatur- und Belastungsvariation wurde mit und ohne Katalysator und für zwei Varianten der Katalysatoranordnung getestet.



a) Katalysator im Innenraum – Umsatz

b) Katalysator im Innenraum – PSA-Ausbeute



c) Katalysator im Außenraum – Umsatz

d) Katalysator im Außenraum – PSA-Ausbeute

Abb. 6.6.2-3: Umsatz- und Ausbeuteverhalten im TSR mit und ohne Katalysator in Abhängigkeit von der Leerraumaußentemperatur

In der ersten Serie wurde der Katalysator in der üblichen Weise im Zentralrohr untergebracht. Im Vergleich dazu wurde er in einer zweiten Serie im Außenraum platziert, wodurch ein direkter Kontakt zur Wandfläche und damit zur Beheizung zustande kam. Wie der vorherige Abschnitt gezeigt hat, waren die Unterschiede in den Gradienten erheblich, so dass auch Unterschiede im Reaktionsverhalten zu erwarten waren.

Das Umsatz- und Ausbeuteverhalten wird in Abb. 6.6.2-3 charakterisiert. Ergänzend dazu erfolgt die Quantifizierung des Anteils der Blindreaktionen. Es zeigte sich, dass dieser Anteil sehr hoch ist, was den prinzipiellen Nachteil von TSR für diese Reaktionsklasse nachweist. Solche verfälschten Daten sind für die Kinetikmodellierung der katalytischen Reaktion aber nicht nur deswegen unbrauchbar, weil der Anteil der im Leerraum homogen und an den Wänden des Reaktors wandkatalysiert ablaufenden Reaktionen fälschlicherweise dem Katalysator zugeordnet werden. Der verfälschende Einfluss der Temperatur- und Konzentrationsgradienten wirkt sich noch zusätzlich aus. Regelt man die Reaktortemperatur wie üblich nach der Leerraumtemperatur (hier T^{L}) und erfasst nicht die Temperatur des Katalysatorraumes, sind die tatsächlichen Reaktionstemperaturen bei einer „Belastungsisotherme“ im Gegensatz zu T^{L} nicht konstant, wie das aus Abb. 6.6.2-3 hervorgeht.

Die integral ausgewiesene Umsetzung kann gemäß Abb. 6.6.2-3 a) und c) mit steigender Temperatur dadurch und durch den Blindreaktionsanteil völlig unsinnig auch fallen (s. $\tau = 1,0$ ghmol⁻¹) bzw. ein schwaches Minimum ausbilden (s. $\tau = 10$ ghmol⁻¹). Die Tatsache, dass die Ausbeute an PSA ohne Katalysator gemäß Abb. 6.6.2-3 d) nur wenig von der reziproken Katalysatorbelastung abhängt, weist auf den höheren Anteil der wandkatalytischen Reaktionen bezüglich dieser Komponente hin. Wie die Untersuchungen zeigen, können in Abhängigkeit von den Strukturveränderungen bzw. Passivierungen des Reaktorwerkstoffes auch noch zusätzlich zeitlich veränderliche Blindreaktionen auftreten.

Fazit:

- Das fluiddynamische Verhalten des TSR unterscheidet sich deutlich von dem der Reaktorvarianten mit bewegtem Mischer dahingehend, dass das KLV mit zunehmendem Zulaufstrom ansteigt.
- Eine zufrieden stellende Beschreibung des Rektors mit dem Literaturmodell M2 gelingt erst bei sehr hohen Zulaufströmen.
- Zur modellmäßigen Beschreibung der Vermischung im unteren und mittleren Zulaufstrombereich wurde ein Ersatzschaltungsmodell entwickelt, welches eine Verschaltung beider Idealreakortypen und zwei Anpassungsparameter enthält. Mit diesem Modell ist man in der Lage alle VZS des TSR gut zu beschreiben.
- Die Untersuchungen mit und ohne Katalysator wiesen unbefriedigende Ergebnisse auf, die die Eignung des Reaktors für kinetische Untersuchungen im untersuchten Normaldruckbereich in Frage stellen.
- Blindreaktionen traten besonders bei niedriger Versuchstemperatur auf.

7 Zusammenfassende Bewertung der Reaktoren

7.1 Fluiddynamik

Zur Untersuchung der Fluiddynamik sind Verweilzeitmessungen unverzichtbar, wenn man das KLV über den Volumenstrom nicht messen kann, wie es bei Reaktoren mit innerem Kreislauf die Regel ist. Ein Nachteil dieser Methode besteht jedoch darin, dass Rührkesselverhalten vorgetäuscht wird, wenn der Katalysatorraum gar nicht oder nur unzureichend durchströmt wird und sich die Vermischung demzufolge auf den Leerraum beschränkt. Ein solches Verhalten erkennt man aus dem Vergleich der Verweilzeitspektren ohne und mit abgedecktem Katalysatorraum (z. B. Kap. 6.5 für den MTR3 und Kap. 6.6 für den TSR). Wird der Katalysatorraum durchströmt, können Leckverluste und Toträume über eine adäquate Ersatzschaltung, wie bereits ausgeführt, eingerechnet werden. Ein weiterer, relativ scharfer Test ist die Überprüfung der Unabhängigkeit der Zusammensetzung vom Ort der Probenahme, wie er beispielhaft für den MSR in Kap. 6.3.1 oder für den HKR im Kap. 6.4. 1 veranschaulicht wurde.

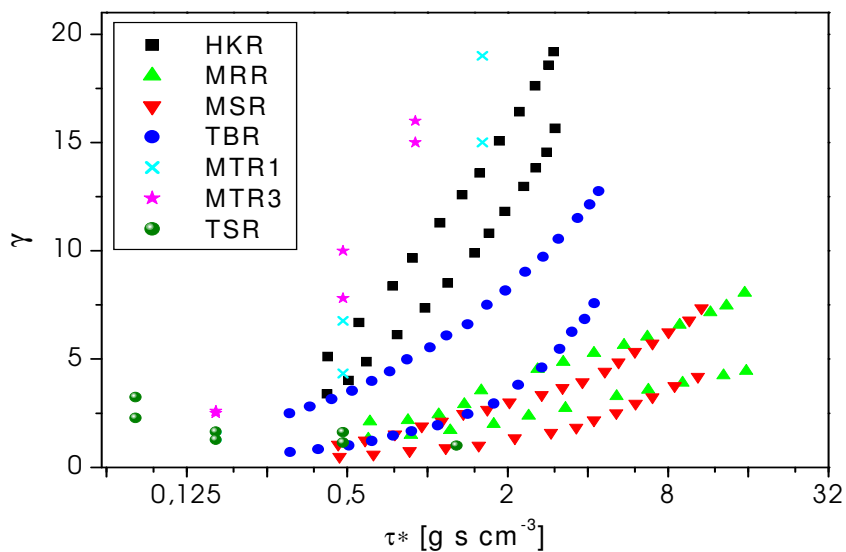


Abbildung 7.1-1: Bereiche der erreichbaren KLV in den getesteten Reaktoren in Abhängigkeit von der modifizierten reziproken Katalysatorbelastung τ^* bei Standardbedingungen

In Abb. 7.1-1 sind die Ergebnisse zum fluiddynamischen Verhalten aller Versuchsreaktoren für den kritischen Normaldruckbereich zusammengefasst. Die Ermittlung der KLV erfolgte durch Anpassung an die gemessenen Verweilzeitspektren mit dem klassischen Ersatzschaltungsmodell M2. Das war erforderlich, um die Vergleichbarkeit der Reaktoren untereinander herzustellen. Die experimentellen Versuchsbedingungen wurden so gewählt, dass auch für die verwendeten Katalysatorpartikeln in Originalgröße (7x7 mm Hohlzylinder) analog zu Versuchen mit Reaktion erhebliche Druckverluste in der Schüttung auftraten. Daraus resultieren die relativ geringen KLV, die zur Herausarbeitung der Unterschiede aber so benötigt wurden. Charak-

teristisch ist die Zunahme des KLV mit Verkleinerung des Zulaufstromes (Zunahme von τ^*) bei allen Reaktoren mit Rotations- bzw. Hubantrieb (MRR, HKR, TBR, MSR, MTR1 und MTR3). Dabei erfolgte die Festlegung der Zulaufströme im Bereich der reziproken Katalysatorbelastungen der Versuche mit Reaktion. Beim TSR ist die entgegengesetzte Tendenz charakteristisch, die aus seinem Wirkprinzip resultiert. Beste Ergebnisse erzielt man mit den neu entwickelten Varianten MTR1 und MTR3, die sogar den HKR mit seiner Zwangsdurchströmung der Katalysatorpatrone übertreffen. Im MSR liegen die KLV aufgrund der vier hintereinander zu durchströmenden Katalysatorräume relativ niedrig. Im MRR resultieren die niedrigen KLV aus dem geringen Leerraum. Die ebenfalls sehr niedrigen KLV beim TSR sind auf die geringe Förderleistung des Treibstrahles bei Normaldruck zurückzuführen.

7.2 Versuche mit stofflicher Umsetzung

7.2.1 Gradientenverhalten

Gradienten können intrapartikulär, zwischen den Phasen, und zwischen den unterschiedlichen Räumen und Wänden auftreten. Intrapartikuläre Gradienten sind vermeidbar, wenn die Partikeln genügend zerkleinert werden. Dabei darf die Korngröße nicht zu klein sein, um noch ausreichende KLV zu gewährleisten. Untersuchungen mit zerkleinertem Korn führen zu Problemen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Man vermeidet sie nach Möglichkeit, weil die Übertragung auf das technische Korn nach dem derzeitigen Wissensstand noch schwierig ist. Sie lassen sich reduzieren, wenn man den im großtechnischen Reaktor verwendeten Katalysator in Originalgröße einsetzt. Das aus solchen Daten gewonnene Kinetikmodell ist dann allerdings als *makrokinetisch* zu bewerten.

Interphasengradienten treten in der Regel nur in vernachlässigbar kleiner Größe auf, weil die Turbulenz stagnierende Grenzschichten im Katalysatorraum weitgehend zerstört. Allerdings kann ein messtechnischer Nachweis in der Regel nicht geführt werden.

Konzentrationsgradienten im Reaktor können zwar nicht gemessen werden, wirken sich aber integral auf das Umsatzvermögen aus und werden dadurch zugänglich. Dagegen können und sollten Temperaturgradienten bei geeigneter Reaktorkonstruktion zwar nicht phasendefiniert, aber integral vermessen werden. Sie hängen wesentlich vom Wirkprinzip und der Reaktorkonstruktion ab und sind durch die im Kap. 2.1.2 diskutierten Abschätzungskriterien nur sehr grob vorausberechenbar.

Wie die Ausführungen zum Gradientenverhalten der Einzelreaktoren gezeigt haben, können die Gradienten zwischen den Katalysatorräumen bei hoher Drehzahl zwar verschwinden, zwischen Katalysator- und Gasraum aber nicht. Sie nähern sich einem Grenzwert von etwa 13 K an (Bsp. MSR). Eine Vergrößerung des KLV verkleinert diesen Gradienten nicht weiter. Die Kinetikmodellierung mit den Gasraumtemperaturen wäre demzufolge mit großen Fehlern verbunden. Die Regelung des Reaktors müsste nach den Temperaturen der Katalysatorräume

erfolgen, um eine reproduzierbare Reaktionstemperatur einstellen zu können, die dann auch zur Modellierung verwendet wird. Dazu wurden im Kap. 6.2.2 Lösungsansätze dargestellt. Am Beispiel des HKR wurden im Kap. 6.4.2 die Temperaturgradienten charakterisiert, die bei der Katalysatoranordnung in Form eines kurzen Integralreaktors auftreten. Außerdem kann man mit dieser Anordnung auch die Anisotropie der Schüttung unregelmäßig geformter Partikeln (ineinander verkeilte, halbierte Hohlzylinder) nachweisen, die sich auf die Temperaturgradienten auswirkt. Dazu wurden zwei baugleiche Reaktoren bei gleichen Reaktionsbedingungen, aber unterschiedlich gepackten Schüttungen betrieben. Misst man die Gradienten nur oben und unten, wird ein relativ kleiner Wert vorgetäuscht. Viel größere treten zwischen Gasraum und Patronenmitte auf. Durch radiale Wärmeleitung sind auch die Gradienten zwischen Zentralzone und Patronenrand deutlich ausgeprägt. Die Temperaturverhältnisse zwischen beiden Reaktoren können nicht reproduziert werden. Die Gradientenbildung mit und ohne Reaktion wurde in Abhängigkeit von der eingestellten Drehzahl ausführlich im TBR und in beiden Modulen Turboreaktoren untersucht. Dabei zeigte sich besonders in den MTR, dass die PSA-Ausbeute bei zu hoher Drehzahl sinkt, weil die Reaktanden zu lange im Kreislauf gehalten und damit die Totaloxidation gefördert wurde.

7.2.2 Temperatur- und Belastungsvariation

Der letztlich entscheidende Test ergibt sich aus Versuchen mit Reaktion auf Reproduzierbarkeit unter Einwirkung aller auftretenden Nichtidealitäten. Die sehr aufwändigen Untersuchungen wurden unter zwei Aspekten bei standardisierten Reaktionsbedingungen konzipiert: Reproduzierbarkeit zwischen zwei baugleichen Reaktoren und den Reaktoren untereinander. Dazu standen uns nur die Reaktoren TBR, MRR, MSR, HKR und MTR1 in zweifacher Ausfertigung zur Verfügung. Bei dem TSR und MTR3 wurden keine Doppelversuche durchgeführt.

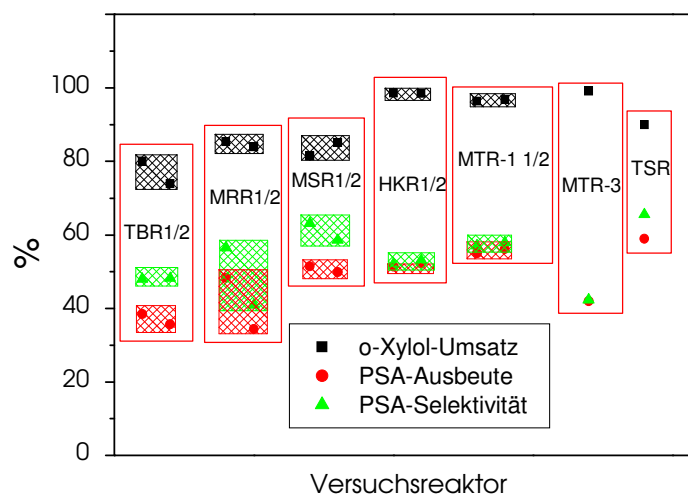


Abb. 7.2.2-1: Reproduzierbarkeit zwischen den unterschiedlichen Reaktoren

Im Idealfall müssten die Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit vom Apparat unabhängig sein. Abb. 7.2.2-1 zeigt, dass das nicht der Fall ist. Die Reproduzierbarkeit baugleicher Reaktoren ist bei den Reaktoren mit großem KLV am besten (HKR 1/2, MTR1 1/2). Eine Reproduzierbarkeit der unterschiedlichen Reaktoren ist nicht vorhanden. Hier wirken sich die großen Anteile der Blindreaktionen, die unterschiedlichen fluiddynamischen Verhältnisse, die Gradienten und die Temperaturregelung apparatespezifisch aus. Letztere wurde nach den Gasraumtemperaturen durchgeführt, weil z. B. beim MRR keine Temperaturmessung im Katalysatorraum möglich ist und insbesondere auch der verfälschende Einfluss der nichtrepräsentativen Temperaturzuordnung mit erfasst werden sollte. Modelliert man im TSR nach der Gasraumtemperatur, treten die größten Probleme auf, weil hier zusätzlich noch adiabate Entspannung verfälscht.

Sicherlich ist das resultierende Ergebnis gemäß Abb. 7.2.2-1 überzeichnet, was aus der bewusst gewählten, anspruchsvollen Modellreaktion und der Versuchsstrategie zur Erkennung von Nichtidealitäten resultiert. Nur wenn solche verstärkt auftreten, können sie auch untersucht werden.

Eine Korrektur von Messdaten, die allein durch zu geringe KLV verfälscht sind, ist durch Anwendung von Korrekturfaktoren bei Vorgabe der Reaktionskinetik möglich (s. Kap. 4.2.1). Diese können komponentenbezogen auch für komplexe Kinetikmodelle formuliert werden. Die Anwendung dieser Korrekturfaktoren für den o-Xylol-Umsatz und die PSA-Ausbeute führte bei vier Reaktoren zu guten Ergebnissen. Einschränkungen der Anwendbarkeit sind dann gegeben, wenn der gemessene Umsatz schon sehr hoch ist oder andere verfälschende Wirkungen wie z.B. Blindreaktionen verstärkt auftreten.

7.2.3 Blindreaktionen

Blindreaktionen können wandkatalytisch initiiert sein oder homogen im Leerraum des Reaktors auftreten. Da DKR konstruktionsbedingt über große Leerräume und Wandflächen verfügen, ist mit dem Auftreten von Blindreaktionen stets zu rechnen. In vielen Fällen ist der DKR aus diesem Grund für kinetische Messungen ungeeignet. Zur Quantifizierung der Blindreaktionen sind Vorversuche ohne Katalysator, aber mit Reaktanden im für die kinetischen Versuche repräsentativen Parameterbereich durchzuführen. Dabei sollten geometrisch gleiche Inertpartikeln (nicht katalytisch wirksam) im Katalysatorraum analog zu den kinetischen Versuchen angeordnet werden. Nur so kann man fluiddynamisch gleiche Bedingungen gewährleisten.

Die Problematik der Blindreaktionen ist für die ausgewählte Modellreaktion in den Abbn. 7.2.3-1 bis 7.2.3-3 anhand experimenteller Ergebnisse für die getesteten Versuchsreaktoren veranschaulicht. Abb. 7.2.3-1 zeigt einen sehr hohen o-Xylol-Verbrauch besonders im MTR3 und TSR und sehr niedrige Werte für MSR und MRR. Wie Tabelle 7.2.3-1 zeigt, ist der Leerraum im MTR3 sehr groß und in MSR und MRR sehr klein. Eine Ursache der Blindreaktionen sind demnach große Leerräume und entsprechend hohe Verweilzeiten, weil sie den Ablauf homogener Ne-

benreaktionen begünstigen. Unerwartet ist die negative Temperaturabhängigkeit der o-Xylo-
Umsetzung bei allen Reaktoren außer dem TBR und MRR, die nicht erklärt werden kann.

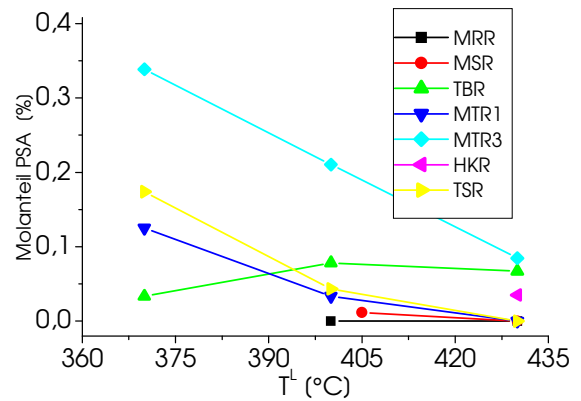
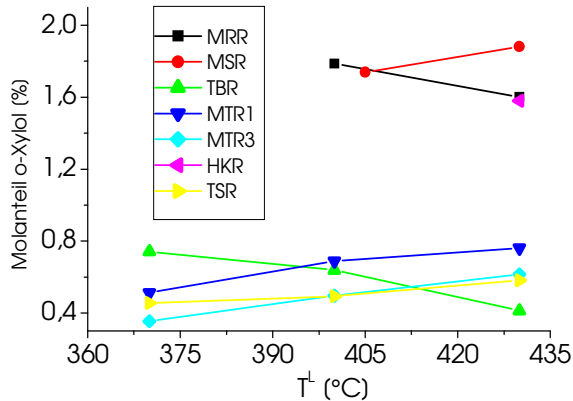


Abb. 7.2.3-1: Temperaturverhalten der Reaktoren für o-Xylo bei $\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$

Abb. 7.2.3-2: Temperaturverhalten der Reaktoren für PSA bei $\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$

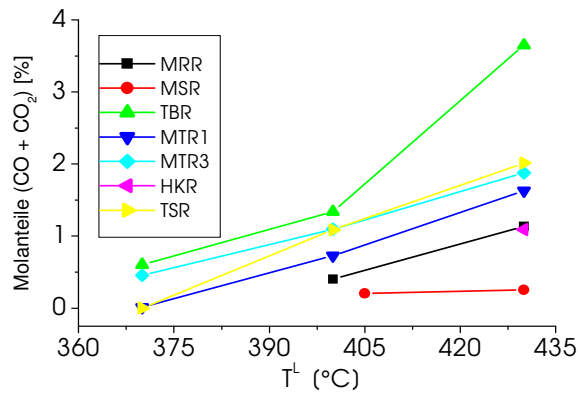


Abb. 7.2.3-3: Temperaturverhalten der Reaktoren für CO und CO₂ bei $\tau = 5,6 \text{ ghmol}^{-1}$

Reaktor	LKV	V ^L (cm ³)	V ^P (cm ³)	A ^W (cm ²)	Reaktorwerkstoff
MRR	2,36	52	22	290	V ₂ A
MSR	3,51	309	88	850	V ₂ A
TBR	10,32	547	53	380	unlegierter Stahl
MTR 1	10,63	850	80	1494	CuNi ₂ Si
MTR 3	16,88	1350	80	3231	CuNi ₂ Si
HKR	19,93	877	44	680	V ₂ A
TSR	72,80	1820	25	3122	V ₂ A

Tabelle 7.2.3-1: Charakteristische Kenngrößen der Reaktoren

Das Reaktormaterial des TBR unterscheidet sich zwar von denen der anderen Reaktoren, das führt aber sicher nicht zu den beobachteten Effekten. Die PSA-Bildung (s. Abb. 7.2.3-2, Tabelle 7.2.3-1) ist besonders in Reaktoren mit großem Leerraum und großen Wandflächen ausgeprägt (MTR3 und TSR). Der TSR liegt trotz größerem Leerraum unter dem MTR3, weil die Tempe-

ratur im Zentralrohr des TSR aufgrund der adiabaten Entspannung des Treibstrahles niedriger ist als die mittlere Leerraumtemperatur. Die meisten Nebenprodukte (CO und CO₂) wurden im TBR gemessen (s. Abb. 7.2.3-3). Das resultiert aus der undefinierten Durchströmung des Katalysatorraumes und aus der Wahl des Wandmaterials.

Ergebnisse der Separierung von wandkatalytischem und homogenem Anteil der Blindreaktionen

Zur Separierung wurde die in Kap. 4.2.3 dargestellte Methode der Berücksichtigung von Blindreaktionen durch Einrechnung geprüft. Dabei wird vorausgesetzt, dass homogener und wandkatalytischer Anteil der Blindreaktionen separierbar sind:

$$\Delta \dot{n}_i^B = \Delta \dot{n}_i^W + \Delta \dot{n}_i^H \quad (\text{s. Gl. 4.2.3-6})$$

Zur Ermittlung von Wand- und Homogenanteil der Blindreaktionen wurden zunächst Versuche ohne Katalysator im ein- und dreistufigen MTR durchgeführt. Da sich beide Reaktoren nur durch die Größe der Wandflächen und Leerräume, aber nicht durch den Werkstoff unterscheiden, war es hier besonders gut möglich, diese beiden Anteile zu quantifizieren.

Bei sonst konstanten Bedingungen ($T^L = 370^\circ\text{C}$ und 430°C , $p = 150 \text{ kPa}$, $x_{\text{ox}}^0 = 0,02$) wurde der Zulaufstrom variiert. Aus den dabei gemessenen o-Xylol- Umsätzen infolge Blindreaktion konnten die kinetischen Konstanten (entspr. Gl. 4.2.3-13) in Abhängigkeit von V^L und A^W durch Parameterschätzung ermittelt werden:

$$\underbrace{U_1^B \cdot \dot{n}_1^Z}_{\text{Blindreaktion-Messwert}} = \underbrace{A^W \cdot \frac{k_1 \cdot p_1}{1 + K \cdot p_1}}_{\text{Wandkatalyse}} + \underbrace{V^H (k_2 p_1 - k_{-2} \cdot p_{\Sigma \text{OP}})}_{\text{Homogenkatalyse}} \quad (7.2.3-1)$$

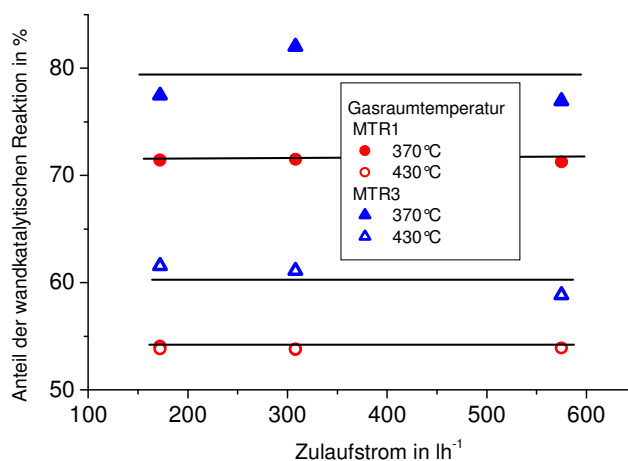


Abb. 7.2.3-4: Ergebnisse der Modellanpassung bei Separierung von homogenem und wandkatalytischem Anteil am Gesamtblindumsatz – Anteil der wandkatalytischen Reaktion in Abhängigkeit vom Zulaufstrom

Die Ergebnisse sind in Abb. 7.2.3-4 dargestellt. Sie zeigt den prozentualen Anteil der wandkatalytischen Reaktion an der gesamten Blindreaktion in Abhängigkeit von Zulaufstrom und Temperatur. Dabei wird deutlich, dass die Wandkatalyse mit zunehmender Leerraumtemperatur sinkt und mit steigender Wandfläche zunimmt. Beide Blindreaktionsanteile sind nahezu unabhängig vom Zulaufstrom und damit von der scheinbaren Verweilzeit. Die „wahre“ Reaktionszeit hängt von dem reaktorspezifischen Verweilzeitspektrum ab, das in komplexer Weise durch die Fluidodynamik und weniger vom Zulaufstrom beeinflusst wird. Kompliziert wird die Separierung dadurch, dass die den Wandflächen zuzuordnenden Temperaturen nicht bekannt sind. Näherungsweise wurde hier den Wänden auch die Gasraumtemperatur zugeordnet.

Anwendung der Methode auf zwei weitere Reaktoren

Abb. 7.2.3-5 zeigt den Anteil der Homogenreaktionen an den Gesamtblindreaktionen in Abhängigkeit von der Gasraumtemperatur für den TSR und den TBR, die aufgrund ihrer komplizierten Strömungsverhältnisse für die Untersuchung ausgewählt wurden. Entsprechend dem wesentlich größeren Leerraum im TSR ist dort der Homogenreaktionsanteil auch größer als im TBR. Wie kompliziert der Ablauf von Blindreaktionen sein kann, zeigt das ausgeprägte Maximum, welches sich in nicht vorhersehbarem Einfluss von wahrer Verweilzeit, vagabundierenden Strömungen und Temperaturen (T^H , T^W , T^P) in Abhängigkeit von den gewählten Zulaufbedingungen ergibt.

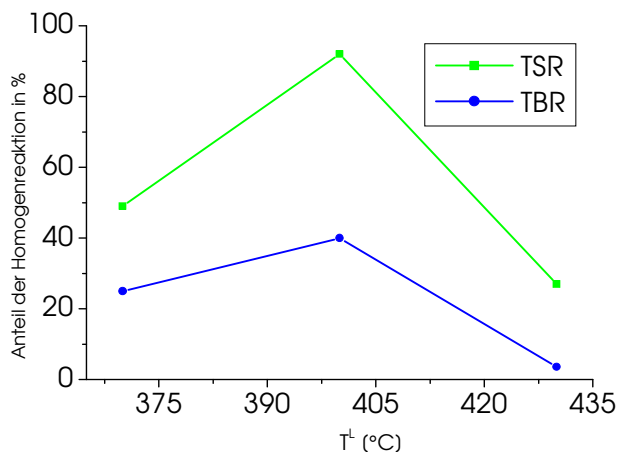


Abb. 7.2.3-5: Ergebnisse der Modellanpassung bei Separierung von homogenem und wandkatalytischem Anteil am Gesamtblindumsatz – Anteil der Homogenreaktion für Versuche im TSR und TBR in Abhängigkeit von der Leerraumtemperatur

Fazit:

Mit dem Auftreten von Blindreaktionen muss bei Verwendung von DKR immer gerechnet werden. Durch kleine Leerräume und möglichst geringe katalytisch wirkende Wandflächen lassen sich solche Blindreaktionen bei zwar höheren Temperaturen minimieren. Durch zu *kleine* Leerräume wird jedoch das fluiddynamische Verhalten der Reaktoren *negativ* beeinflusst. Die Modellierung von Blindreaktionen, wie hier beispielhaft gezeigt, stellt einen unvermeidbar hohen Aufwand dar. Sie gelingt bei komplexen Reaktionen nur qualitativ und eignet sich nicht zur Korrektur der Kinetikdaten aller beteiligten Komponenten. Bei Reaktoren mit einem

sehr hohen Blindreaktionsanteil, wie hier für den MTR1, MTR3, TBR und TSR gezeigt, empfiehlt sich der Einsatz eines Integralreaktors, in dem aber wieder andere Verfälschungen zu Problemen führen können.

Als Fazit aus *allen* durchgeführten experimentellen Untersuchungen und theoretischen Studien werden im Folgenden Anforderungen an DKR zur Untersuchung heterogen- gaskatalytischer Reaktionen formuliert.

7.3 Anforderungen an einen DKR für gaskatalytische Reaktionen an körnigen Partikeln

Wie die experimentellen Untersuchungen gezeigt haben, resultieren die Anforderungen an einen DKR einerseits aus der Notwendigkeit, reaktionskinetische Daten möglichst *gradientenfrei* bei den unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen zu gewinnen und andererseits aus der Vermeidung von *Blindreaktionen*. Ein weiterer Aspekt ist die rationelle Durchführung von Vorversuchen zur Einschätzung der Eignung des Versuchsreaktors. Nicht zuletzt ist die *Anwenderfreundlichkeit* ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Reaktorentwicklung. Daraus resultieren nachfolgend zusammengestellte Anforderungen, die teilweise gegenläufig sind. Sie können deshalb nicht in ihrer Gesamtheit in einer Ausführungsvariante realisiert werden, sondern sind als Checkliste zu verstehen, um die wichtigsten Erfordernisse im Reaktorkonzept für die Untersuchung der konkreten Reaktion im Sinne eines günstigen Kompromisses auszuwählen.

7.3.1 Reaktionsspezifische Anforderungen

Reaktionstemperatur

- Temperaturstabilität des Versuchsreaktors bis ca. 1000°C.

Nach eigenen Erfahrungen sind DKR mit innerem Kreislauf und bewegten Mischern bis 550°C Versuchstemperatur geeignet. Darüber hinaus sind DKR mit äußerem Kreislauf bzw. Treibstrahlreaktoren bevorzugt.

- Einstellung bzw. Zuordnung einer für die Katalyse *repräsentativen* Temperatur.

Darunter ist die Temperatur zu verstehen, die der Modellierung der Kinetik zugrunde gelegt werden kann, wie u. a. im Kap. 6.2.2. u. a. dargestellt ist. Das sollte stets die im Katalysatorraum, bei mehren oder großen Räumen auch die möglichst an mehreren Stellen gemessene Mischtemperatur zwischen Gas- und Katalysatorphase sein, wobei der Ort der Messung genau definiert sein muss. In Reaktoren mit bewegtem Katalysatorraum können diese Forderungen nicht erfüllt werden. Erhebliche Temperaturunterschiede wurden aber besonders zwischen Leer- und Katalysatorraum festgestellt, wobei diese in Abhängigkeit von der Reaktorvariante auch ortsabhängig sein können. Wählt man eine Temperaturmessung im Leerraum (noch schlechter in der Reaktorwand) ungünstig aus, kann im Katalysatorraum keine Temperatur definiert eingestellt und der Kinetikmodellierung zugeordnet werden. Es ist deshalb von der Anwendung von Versuchsreaktoren ohne Messbarkeit der Katalysatorraumtemperatur abzuraten.

Reaktionsdruck

- Konstruktive Lösungen sollten abgestuft in Druckbereichen realisiert werden.

Sinnvolle Druckabstufungen sind 1 bis 5 bar (Normaldruckbereich), 5 bis 70 bar (Mitteldruckbereich) und größer 70 bar (Hochdruckbereich).

Ein Reaktor für Hochdruckreaktionen eignet sich nur bedingt für Untersuchungen im Normaldruckbereich. Dieser ist stets kritisch, weil hier die Gasdichte, insbesondere bei hohen Temperaturen, gering ist. In Kombination mit kleinen Partikeln, beispielsweise bei der Untersuchung des intrapartikulären Transportes mit zerkleinertem Korn, gelingt es wegen des hohen Druckverlustes der Schüttung nur unzureichend, Gradienten zu vermeiden. Dem muss durch ein sehr leistungsfähiges, möglichst wahlweise abgestuftes Förderaggregat Rechnung getragen werden bzw. es ist eine spezielle Reaktorentwicklung erforderlich.

Die Ausführung mit einem stoffbuchsenlosen elektromagnetischen Antrieb beschränkt sich in der Regel auf den Normal- und Mitteldruckbereich, weil im Hochdruckbereich wegen der dann erforderlichen größeren Materialstärken die Übertragung der Magnetkraft für einen leistungsfähigen Antrieb nachlässt. Dagegen sind Treibstrahlreaktoren für Hochdruckreaktionen besonders vorteilhaft.

Reaktorwerkstoff

- Vermeidung von Blindreaktionen und Korrosion, Druck- und Temperaturstabilität.

Zur Vermeidung von Korrosion und wandkatalytischen Reaktionen eignen sich unter Beachtung der nachteiligen sicherheitstechnischen Belange Glas und Keramik in verschiedenen Modifikationen. Weitere Anforderungen resultieren aus der selbstverständlich erforderlichen Druck- und Temperaturstabilität. Metallische Werkstoffe sollten warmfest sein und sich für reaktionsspezifische Passivierungen eignen. Dadurch können im günstigsten Fall allerdings nur wandkatalytische und keine homogenen Blindreaktionen ausgeschaltet werden. Kritisch ist es auch, dass sich bei einigen Werkstoffen und Passivierungen die Materialeigenschaften im Versuchsverlauf, insbesondere auch nach Abstellungen, verändern. Solche Effekte werden kaum erkannt, können die Messdaten aber verfälschen.

Katalysatorraum / Partikeln

- Katalysatorraumgestaltung, Partikelanzahl, -größe und -form

Der Katalysatorgesamttraum (aufgeteilt in ein oder mehrere Räume) sollte so dimensioniert werden, dass eine repräsentativ große Anzahl von Partikeln technischer Abmessung eingesetzt werden kann. Durch Vorversuche ist zu testen, dass die Kinetik bei identischen Betriebsbedingungen nicht von der Partikelanzahl abhängt. Vorteilhaft ist ein in gewissen Grenzen variables Volumen im Bereich von etwa 20 bis 100 cm³, wobei sich die Partikelabmessungen auf ca. 3 bis etwa 10 mm beschränken sollten. Man kann das konstruktiv vorgegebene Gesamtvolumen verkleinern, indem nichtkatalytische Partikeln eingelagert werden. Dadurch wird allerdings auch der Ablauf von Blindreaktionen im Katalysatorraum vergrößert. Die inerten Partikeln sollten aus fluiddynamischen Gründen die gleiche Gestalt wie die Katalysator-

partikeln aufweisen. Will man kleinere Korngrößen einsetzen, gelingt das wegen der bereits angesprochenen Druckverlustproblematik nur mit speziell dafür entwickelten Reaktorvarianten (z. B. BERTY-Mikroreaktor). Der Katalysatorraum beschränkt sich dann auf etwa 10 cm^3 , wobei die Partikelabmessungen $0,5 \text{ mm}$ nicht unterschreiten sollten.

7.3.2 Anforderungen zur Minimierung von stofflichen Gradienten

Optimale Vermischung

Eine möglichst vollständige Vermischung im Leerraum trägt zum Gradientenausgleich im Gasraum bei. Dieser kann realisiert sein, ohne das dadurch auch die Gradienten im Katalysatorraum verschwinden (Rührkesselverhalten wird vorgetäuscht).

Ein möglichst großes Kreislaufverhältnis mit Zwangsdurchströmung der Katalysatorschichten trägt zur Gradientenminimierung auch im Katalysatorraum bei. Dabei ist es wichtig, dass das Gasgemisch bei größerem Druckverlust durch Leckverluste nicht an den Partikellagen vorbei strömt bzw. das Mischorgan "leerläuft". Eine solche Gefahr besteht beispielsweise bei sehr großen Rührerdrehzahlen, die sich nach eigenen Erfahrungen im Bereich über 6000 min^{-1} bezüglich einer wesentlichen Vergrößerung des Kreislaufverhältnisses nicht mehr auszahlen.

Kreislaufverhältnis und Zulaufstrom

Das Kreislaufverhältnis sollte unabhängig vom Zulaufstrom sein, damit die fluiddynamischen Verhältnisse auch bei unterschiedlichen Katalysatorbelastungen etwa vergleichbar sind. Das bedeutet in der Praxis, dass man bei Erhöhung des Zulaufstromes auch den Kreislaufstrom um den gleichen Betrag vergrößern sollte bzw. das Kreislaufverhältnis bei allen Belastungseinstellungen sehr groß ist.

Katalysatorschütthöhe

Die Forderung nach geringen Schütthöhen resultiert aus der Notwendigkeit, axiale Gradienten und den Druckverlust klein zu halten. Unter diesem Aspekt ist eine einzelne Partikellage am günstigsten. Diese Forderung steht aber einer kompakten Bauweise entgegen. Eine Partikellage führt auch zu relativ geringen Gasgeschwindigkeiten um die Partikeln und damit zur Vergrößerung der Interphasengradienten Korn-Gas. Letzterer Aspekt kann vernachlässigt werden, wenn das Kreislaufverhältnis groß ist.

Zuspeisung der Reaktanden

Wichtig ist eine fein verteilte Einspeisung des Zulaufstromes möglichst in Richtung des Kreislaufgases, damit die Konzentrationsunterschiede zwischen Eintritts- und Kreislaufgas noch vor dem Passieren der Katalysatorschicht ausgeglichen werden und sich die Axialanteile der Geschwindigkeitsvektoren beider Ströme in Bezug auf die Strömungsrichtung additiv überlagern. Bei der Dosierung flüssiger Reaktionspartner ist auf eine stetige Verdampfung vor dem Reaktoreintritt zu achten, was bei den relativ kleinen Mengen nicht einfach zu realisieren ist. Z. B. ist eine pulsierende Verdampfung kaum zu vermeiden, wenn wie oft üblich, die Verdampfung

im temperierten Reaktormantel erfolgt. Auch sollte die homogene Vermischung der Reaktionspartner möglichst effektiv vor dem Reaktoreintritt erfolgen.

Reaktionsraumgestaltung

Die Zuführung der Reaktanden sollte so erfolgen, dass eine möglichst gleichmäßige An- und Umströmung der Partikeln realisiert wird. Abdeckungen, beispielsweise durch Halterungen und grobe Siebe, sind zu vermeiden. Im Reaktor sollten keine Toträume und Kondensations- bzw. Sublimationsflächen auftreten. Toträume kann man effektiv vermeiden, wenn sie mit einzelnen Reaktanden durchströmt werden. Kondensations- und Sublimationsflächen kann man durch eine effektive, in der Regel elektrische, Beheizung und Isolierung vermeiden. Das trifft aber nicht auf Lager und Wellendurchführungen zu, wenn diese zur Realisierung von langen Laufzeiten der Antriebe in den kalten Bereich des Reaktors positioniert werden müssen.

7.3.3 Anforderungen zur Minimierung von Temperaturgradienten

- Die Summation von Temperaturgradienten durch die Hintereinanderschaltung von Partikellagen ist analog zu stofflichen Gradienten zu vermeiden (möglichst kein Integralreaktoranteil).
- Eine rotationssymmetrische Anordnung der Partikeln sollte angestrebt werden, damit keine fluiddynamischen und wärmetechnischen Inhomogenitäten auftreten.
- Da die Wärmeströme (Temperierung, Reaktion) *konvektiv* über den Gasstrom in den bzw. aus dem Reaktor und an die bzw. von den Reaktorwänden und Einbauten transportiert werden oder dieser Vorgang durch *Wärmeleitung* erfolgt, ist konstruktiv dafür Sorge zu tragen, dass beide Mechanismen effektiv stattfinden. Dazu tragen im gesamten Reaktor hohe Strömungsgeschwindigkeiten und möglichst viele Wärmebrücken bei.

Unter diesem Aspekt wirkt sich eine direkte Anbindung der Partikeln an die temperierte Reaktorwand günstig aus. Gleiches gilt für breite Stege und Halterungen. Damit wird auch Kornüberhitzungen bei stark exothermen Reaktionen entgegengewirkt. Stagnierende Grenzschichten sind nach Möglichkeit im gesamten Reaktor zu vermeiden.

- Der Eintrag von Gradienten durch Reaktorkomponenten (z. B. Rührerlagerung im kalten Bereich) bzw. durch die Reaktionspartner sollte minimiert werden. Dazu können Dichtungen, Spalte oder die automatisierte Aufheizung der Reaktionspartner auf Reaktionstemperatur genutzt werden.

7.3.4 Anforderungen zur Minimierung von unerwünschten Reaktionen

Leerraum / Katalysatorraumverhältnis

Bezüglich der Blindreaktionsproblematik ist der DKR im Vergleich zum Integralreaktor stets im Nachteil, weil der Katalysator nicht den gesamten Reaktionsraum ausfüllen kann. Unter diesem Gesichtspunkt ist ein möglichst nahe an Eins liegendes Verhältnis günstig, was allerdings große fluiddynamische Nachteile hat.

- Katalytisch wirkende Wandflächen sind zu minimieren bzw., wie bereits ausgeführt, durch geeignete Materialien einzugrenzen. Das Gleiche gilt für heiße und kalte Toträume in denen verfälschende Reaktionen durch überlagerte Diffusionsvorgänge bzw. Kondensation und Sublimation ablaufen können.
- Verfälschend wirkt sich auch Feststoffabrieb durch flatternde Katalysatorpartikeln aus. Er kann die effektive Katalysatormasse verkleinern, sich an schlecht durchströmten Stellen ablagern und dadurch später Versuchsergebnisse verfälschen.
- Eine Katalysatordesaktivierung oder Veränderung der katalytischen Eigenschaften kann durch den Eintrag von Schmiermittel bzw. deren Dämpfe hervorgerufen werden.
- Durch die Behandlung des Katalysators vor den eigentlichen Kinetikversuchen dürfen keine Formierungsabprodukte im Reaktor verbleiben.

7.3.5 Anforderungen aus der Anwenderfreundlichkeit

- Der Reaktor muss so konstruiert sein, dass der Katalysatorwechsel einfach und schnell möglich ist, d. h. der Montageaufwand ist auf ein Mindestmaß zu begrenzen.
- Der Reaktor sollte bei Reaktionsbedingungen über einen möglichst langen Zeitraum, auch nach thermischen Wechselbeanspruchungen und Abstellungen, zuverlässig laufen. Die Zielgröße sind mindestens 2500 Betriebsstunden.

Diese Forderung erfüllen DKR mit bewegten Mischern mehr oder weniger gut. Meistens versagen bei Rotationsmischern die Lager und bei Axialmotoren die Federn. Deshalb muss ein Wechsel dieser Verschleißteile einfach und kostengünstig möglich sein.

Die Konstruktion der Lagerung, des Antriebes und Mischers beinhalten die anspruchsvollsten Entwicklungsaufgaben bei Reaktoren mit bewegten Einbauten. Sie entfallen bei Treibstrahlreaktoren, die aber die diskutierten Nachteile, insbesondere bei Normaldruckreaktionen, aufweisen. Bei geschmierten Lagern sind die Dauerlaufeigenschaften günstiger als bei Trockenlagern. Das erfordert aber die gekapselte Anordnung im kalten Wellenbereich (Verhinderung von Schmiermitteleintrag), was nur über frei fliegende Wellen mit ihren bekannten Problemen realisierbar ist. Bevorzugt sind ungeschmierte Lager mit Graphit- oder Keramikugeln bei befriedigenden Dauerlaufeigenschaften, die auch im temperierten Reaktorbereich platziert werden können. Man vermeidet dadurch frei fliegende Wellen weitgehend. Ihr Einsatz führt aber, nach eigenen Erfahrungen, zu begrenzten Drehzahlen und extremen Lärmbelästigungen (Keramiklager). Auf die maschinentechnischen Probleme bezüglich der Antriebe, Magnetkupplungen und Dichtungen kann hier nicht eingegangen werden. Grundsätzlich gilt, dass möglichst wenig Dichtflächen eine Reaktorkonstruktion auszeichnen und die günstige Wahl des Materials sowie die konstruktive Ausführung für einen stoffverlustfreien Betrieb eine entscheidende Voraussetzung sind.

- Der Montageaufwand zum Dichtungswechsel sollte minimiert werden.

- Zur Gewährleistung des schnellen Einstellens des stationären Betriebes bei einer kontinuierlichen Betriebsweise und unter dem Aspekt der Automatisierungsfreundlichkeit sind:
 - geringe Reaktormassen (Wärmekapazitäten),
 - eine effektive, gleichmäßige Temperierung sowie
 - kleine Leerraumvolumina

günstig. Unter diesem Aspekt kann eine Temperierung mit einem flüssigen Wärmeträger einer elektrischen Beheizung überlegen sein.

- Der Reaktor sollte über genügend Stutzen zur Realisierung der Reaktandenzu- und -abfuhr sowie zur Einbringung von Thermoelementen für die Temperatur- und Druckmessung verfügen.
- Der Thermoelementeinbau an verschiedenen Orten in den Reaktionsräumen sollte in einfacher Weise möglich sein. Temperaturmessungen in der Reaktorwand sind ebenfalls wünschenswert.
- Die Isolierung ist professionell, wieder verwendbar und vollständig auszuführen. Die oft anzutreffenden Provisorien führen zu unterschiedlichen Temperaturverhältnissen im Wandbereich, die sich wiederum auf die Reaktorinnentemperatur auswirken können.

8 Zusammenfassung

Ausgehend von der Tatsache, dass DKR als am besten geeignet für kinetische Untersuchungen (z. B. Messdatengewinnung für die mathematische Modellierung oder Katalysatorrestung) gelten, wurde deren Einsatzmöglichkeiten für eine repräsentative Modellreaktion anhand sieben verschiedener Ausführungen in Bezug auf

- Fluiddynamik,
- Aktivitäts- und Gradientenverhalten und
- Blindreaktionsverhalten

untersucht.

Dazu wurde die Literatur bezüglich bekannter Abschätzkriterien zur Gradientenermittlung, zu verschiedenen Wirkprinzipien und Konstruktionen von DKR mit ihren Vor- und Nachteilen und zu erreichbaren Kreislaufverhältnissen ausgewertet sowie der Wissensstand dargestellt. Zur Beurteilung des realen Verhaltens von DKR wurde eine Theorie erarbeitet, die die o.g. Aspekte umfasst.

Für die mathematische Beschreibung des fluiddynamischen Verhaltens wurden verschiedene Ersatzschaltungsmodelle entworfen und Modellstudien durchgeführt. Zur Erfassung und Charakterisierung von Messwertverfälschungen infolge ungenügender Vermischung oder durch das Auftreten von Blindreaktionen erfolgte die Entwicklung von Korrekturmöglichkeiten und deren Test anhand von Beispielen. Dabei erwies sich die Einbeziehung von Blindreaktionen mit ihren Anteilen Wand- und Homogenreaktion als besonders kompliziert, da nach erfolgreicher Separierung eine Einrechnung der Bindreaktionseffekte für jede Komponente durchgeführt werden muss. Demgegenüber ist es besser gelungen, das für ideale Vermischung erforderliche KLV in Abhängigkeit von einer beliebig einzusetzenden Kinetik zu bestimmen, so dass der Versuchreaktor entsprechend konfiguriert und die Versuchsbedingungen so eingestellt werden können, dass man eine bezüglich der Fluiddynamik unverfälschte Kinetik ermitteln kann.

Schwerpunkt der *experimentellen* Untersuchungen bildete die Testung von sieben verschiedenen Aufbauvarianten von Differenzialkreislaufreaktoren. Sie unterscheiden sich durch die Art des Antriebes (Rotationsmischer, Hubantrieb und Treibstrahlantrieb), durch die Anordnung des Katalysatorraumes (fest, bewegt, Innen- bzw. Außenraum im Treibstrahlreaktor) sowie durch die Größe von Leer-, Katalysatorraum und Wandflächen. Das war insbesondere zur Untersuchung von Blindreaktionen und deren Separierung in wand- und homogenkatalytischen Anteil erforderlich. Neben vier Reaktoren, die teilweise Bestandteil eines in den 80-er Jahren des vorigen Jahrhunderts entwickelten Baukastensystems waren (Minimalraumreaktor, Mehrschichtreaktor, Hubkolbenreaktor, Turboreaktor) kam ein in unserer Arbeitsgruppe selbst entwickelter ein- und dreistufig aufgebauter Modularer Turboreaktor zum Einsatz und ein für diese Arbeit ausgelegter Treibstrahlreaktor.

Die Fluidodynamik wurde im Temperaturbereich von 20 – 400°C untersucht, während sich die Untersuchungen mit Reaktion an dem der als Modellreaktion verwendeten o-Xylooxidation zu PSA typischen Temperaturbereich von 360-460°C orientierten. Der Druck wurde ebenfalls in Anlehnung an die Modellreaktion mit 150 kPa gewählt. Demzufolge war der kritische Normaldruckbereich Gegenstand der Untersuchungen. Als Katalysator wurde ein Film-auf-Träger Kontakt mit V_2O_5 -TiO₂ als Aktivkomponente in seinen technischen Abmessung(en 7X7 mm Hohlzylinder) verwendet.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen zum fluidodynamischen Verhalten stand die Bewertung der erreichbaren Kreislaufverhältnisse. Zum Vergleich der Reaktoren untereinander wurden die gemessenen Verweilzeitverläufe an das sog. Literaturmodell „Idealer Rohrreaktor mit Kreislauf“ durch Parameterschätzung angepasst, wobei das Kreislaufverhältnis den freien Parameter darstellte. Im Ergebnis dieser Untersuchungen stellten sich die Modularen Turboreaktoren als die mit der besten Vermischung heraus. Sie zeigen jedoch erhebliche Nachteile wegen ihres Blindreaktionsverhaltens, besonders in der dreistufigen Variante, weil dieser sehr große Wandflächen und Leerräume aufweist. Da nicht alle in den Versuchsreaktoren gemessenen Verweilzeitspektren befriedigend an das Literaturmodell angepasst werden konnten, diese auch nicht zwischen Leer- und Katalysatorraum unterscheiden sowie Kurzschlussströme und Toträume nicht erfassen können, wurden weitere Ersatzschaltungsmodelle entworfen und an die Experimente angepasst. Damit konnte die mathematische Beschreibung der gemessenen Verweilzeitspektren wesentlich verbessert werden.

Das Gradientenverhalten der Reaktoren mit und ohne Reaktion bildete einen weiteren Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen. Dabei wurde festgestellt, dass auch sehr hohe Rührerdrehzahlen bei den Rotationsmischer nicht in jedem Fall zum vollständigen Gradientenabbau führen und zu hohe Drehzahlen das Ausbeuteverhalten negativ beeinflussen, weil das gewünschte Zwischenprodukt PSA zu lange im Kreislauf gehalten wird und dann überoxidiert. In Bezug auf die Wahl des Ortes zur Platzierung des Regeltemperatur-Thermoelementes wurden je nach Reaktor unterschiedliche Ergebnisse gefunden. Sind die Durchströmungsverhältnisse im Katalysatorraum undefiniert, sollte im Leerraum geregelt werden. Sonst ist eine mittlere Katalysatorraumtemperatur als Regeltemperatur zu wählen, um die für die Kinetikermittlung repräsentative Temperatur reproduzierbar einstellen zu können.

Das Auftreten von Blindreaktionen stellte ein weiteres zentrales Problem bei der Messdatengewinnung in DKR dar. Nur durch kleine Leerräume und möglichst geringe katalytisch wirkende Wandflächen lassen sich solche Blindreaktionen bei höheren Temperaturen minimieren. Durch zu kleine Leerräume wird jedoch das fluidodynamische Verhalten der Reaktoren negativ beeinflusst.

Bei den experimentellen Untersuchungen der Reaktoren auf ihr Blindreaktionsverhalten wurden besonders im MTR1, MTR3, TBR und TSR sehr hohe Anteile gefunden. Auch stellt die Modellierung von Blindreaktionen, einen unvermeidbar hohen Aufwand dar. Sie gelingt bei komplexen Reaktionen nur qualitativ und eignet sich nicht zur Korrektur der Kinetikdaten aller be-

teiligten Komponenten. Grundsätzlich ist festzustellen, dass der wandkatalytische Anteil von Blindreaktionen durch passivierte Flächen zwar minimierbar ist, damit aber keine Leerraumreaktionen ausgeschlossen werden. Diese treten verfälschend insbesondere bei höheren Leerraumtemperaturen auf, so dass hier der Einsatz von DKR kritisch zu hinterfragen ist. Werden zu hohe Blindumsätze ermittelt, sollte auf die Verwendung eines Integralreaktors ausgewichen werden, wobei dann wieder mit anderen Verfälschungen (beispielsweise höheren Gradienten) zu rechnen ist.

Die Anwendung von DKR ist ohne die Durchführung von Vorversuchen zum Test ihrer Eignung nicht zu empfehlen, da die Messdaten je nach Vermischungsprinzip, Leerraumanteil und Wandmaterial unterschiedlich stark verfälscht sein können. Von der Anwendung rotierender Katalysatorräume sollte Abstand genommen werden, da die zur Kinetikermittlung erforderliche Temperatur nicht zuverlässig bestimmt werden kann.

Treibstrahlreaktoren sind im Normaldruckbereich nicht geeignet, da die Vermischung nur bei sehr kleinem Düsendurchmesser ausreichend ist, dann aber keine hohen Durchsätze mehr zu realisieren sind und Sublimationsgefahr besteht.

Einen universell einsetzbaren DKR gibt es nicht. Ein zukünftiger Anwender kann jedoch aus dieser Arbeit Schlussfolgerungen bezüglich der Eignung eines bestimmten Versuchsreaktor-typs für sein Stoffsystem ziehen. Er ist zukünftig nicht mehr auf eine sehr umfangreiche Literaturrecherche angewiesen und kann sich hier einen Überblick über alle gängigen DKR sowie ihre Vor- und Nachteile verschaffen, wodurch ihm die Auswahl wesentlich erleichtert wird.

Bei Experimenten ist immer davon auszugehen, dass Messwertverfälschungen auftreten können. Ihre Quantifizierung bestimmt die Güte der gewonnenen Messdaten.

9 Literaturverzeichnis

- (1) K. Noweck "Katalyse – mehr als Katalysator",
www.klaus.noweck.com
- (2) T. Hennig *Dissertation* „Zur Problematik der Schätzung von Modellparametern aus Versuchsdaten des Integralreaktors am Beispiel der partiellen o-Xylol-Oxidation“, Uni Halle–Wittenberg, **2004**
- (3) A. Grah *Dissertation* „Entwicklung und Anwendung modularer Software zur Simulation und Parameterschätzung in gaskatalytischen Festbettreaktoren“, Uni Halle–Wittenberg, **2004**
- (4) A. Löwe, E. Bilgesü *Chem. Eng. Sci.* **1980**, 35, 1307.
- (5) K. Hedden, A. Löwe *Chem. Ing. Tech.* **1966**, 38, 846.
- (6) O. Levenspiel *J. Catal.* **1972**, 25, 265.
- (7) A. Löwe *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1980**, 19, 160.
- (8) A. Löwe *Chem. Ing. Tech.* **1980**, 52, 777.
- (9) J. Thies *Dissertation* „Konzentrationsgeregelter Versuchsführung: eine Anwendungsstudie am Beispiel der partiellen Oxidation von Methanol an einem Fe-Mo-Kontakt“, TU Cottbus **2000**.
- (10) E. J. Kopp *Dissertation* „Reaktionstechnische Untersuchungen zur partiellen Oxidation von Ethylen an verschiedenen Trägerkatalysatoren mit einem konzentrationsgeregelter Kreislaufreaktor“, TU München **1996**.
- (11) R. Abel *Dissertation* „Kinetische Untersuchungen zur Katalysatordesaktivierung bei der Vinylacetatsynthese mit einem konzentrationsgeregelter Kreislaufreaktor“, TU München **1992**.
- (12) K. Georgakopoulos *Dissertation* „Anwendung des konzentrationsgeregelter Kreislaufreaktors für kinetische Untersuchungen komplexer Reaktionen am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Isobutyraldehyd zu Methacrolein“, Uni Erlangen-Nürnberg **1987**.
- (13) R. Broucek *Dissertation* „Rechnergesteuerter, konzentrationsgeregelter Kreislaufreaktor zur kinetischen Untersuchung heterogen-katalytischer Reaktionen“, Uni Erlangen-Nürnberg **1984**.

- (14) A. Löwe, K. Schnitzlein *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 57.
- (15) C. Liebner, D. Wolf, B. Baerns
Vortrag „Einsatz einer schnellen Methode zur Ermittlung der Kinetik einer katalytischen Gasphasenreaktion am Beispiel der NH₃-Synthese“, 34. Fachtreffen Deutscher Katalytiker und Fachtreffen Reaktionstechnik, März **2001**, Weimar
- (16) M. Kolkowski, F. J. Keil
Vortrag „Bestimmung kinetischer Parameter aus Messungen an einem instationär und polytrop betriebenen Festbettrohrreaktor (TS-Reaktor) am Beispiel der NH₃-Synthese“, Tagung s. (15)
- (17) B. Hesselbarth, R. Adler *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76, 914.
- (18) D. W. Rippin *I & EC Fundamentals* **1967**, 6, 488.
- (19) J. M. Berty
Experiments in Catalytic Reaction Engineering, Studies in Surface Science and Catalysis (Herausgeber: B. Delman and J. T. Yates), 124, ELSEVIER, Amsterdam-Lausanne, **1999**
- (20) P. V. Danckwerts *Chem. Eng. Sci* **1958**, 8, 93.
- (21) G. Luft, H.-A. Herbertz *Chem. Ing. Tech.* **1969**, 41, 667.
- (22) K. Hertwig
Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 5: Chemische Reaktoren, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1987**, Kap. 6.5.3.2, 98.
- (23) Adler, R. (Federf.) u.a.
Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil 5, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1987**, Kap. 12.1.4
- (24) J. Nelles, F. Mey, R. Adler *Chem. Techn.* **1987**, 39, 47.
- (25) J. Nelles, F. Mey, R. Adler *Chem. Techn.* **1987**, 39, 237.
- (26) J. Nelles, F. Mey, R. Adler *Chem. Techn.* **1987**, 39, 328.
- (27) J. Nelles, F. Mey, R. Adler *Chem. Techn.* **1987**, 39, 154.
- (28) R. Römer
Dissertation „Anwendung der Kreislaufapparatur zur kinetischen Untersuchung heterogen-katalytischer Gasreaktionen am Beispiel der PSA-Synthese“, TH Darmstadt, **1974**
- (29) L. Forni *Chim. Ind.* **1981**, 63, 13.
- (30) G. Luft, R. Römer, H. Röder *Chem. Ing. Tech.* **1973**, 45, 596.
- (31) J. Nelles, H. Jankowski, R. Adler, B. Kubias, Ch. Salzer *Chem. Techn.* **1978**, 30, 555.
- (32) V. W. Weekman *AIChE J.* **1974**, 20, 833.
- (33) H. Jankowski, J. Nelles, R. Adler, B. Kubias, Ch. Salzer *Chem. Techn.* **1978**, 30, 441.

- (34) J. M. Berty *Chem. Eng. Progress* **1974**, 70, 78.
- (35) H. Livbjerg, J. Villadsen *Chem. Eng. Sci.* **1971**, 26, 1495.
- (36) J. J. Carberry *Catal. Rev.* **1970**, 5, 82.
- (37) *Produktkatalog: Autoclave Engineers (USA) bzw. REAK GmbH (Deutschland)* AE, 2930 West 22nd Street, Erie, Pennsylvania, 16406-2302, USA, bzw. Kathagen 52, D-45239 Essen
- (38) B. Hesselbarth, R. Adler *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76, 1096.
- (39) B. Egerer, U. Hoffmann, H. Hofmann *Verfahrenstechnik* **1977**, 11, 150.
- (40) H. Blenke, K. Bohner, S. Schuster *Chem. Ing. Tech.* **1971**, 43, 10.
- (41) O. Schermuly, G. Luff *Chem. Ing. Tech.* **1977**, 49, 907.
- (42) W. Stein *Chem. Ing. Tech.* **1968**, 40, 829.
- (43) K. Georgakopoulos, R. Broucek *Chem. Ing. Tech.* **1988**, 60, 553.
- (44) K. Lucas, W. Flock, K. Hertwig *Wiss. Zeitschr. TH-Merseburg* **1969**, 11, 332.
- (45) K. Roethe, A. Roethe, B. Rosahl, D. Gelbin *Chem. Ing. Tech.* **1970**, 42, 805.
- (46) U. Setzermann *Chem. Tech.* **1972**, 24, 204.
- (47) K. Wohlfahrt, H. Hofmann *Chem. Ing. Tech.* **1980**, 52, 811.
- (48) T. Perkins, H. Rase *AIChE J.* **1958**, 4, 351.
- (49) H. Bremer, U. Werner *Chem. Techn.* **1969**, 21, 353.
- (50) A. Roethe, K. P. Roethe, D. Gelbin *Chem. Techn.* **1971**, 23, 13.
- (51) P. F. Korbach, W. E. Stewart *I & EC Fundamentals* **1964**, 3, 24.
- (52) M. Otto *Dissertation „Untersuchungen zum instationären Verhalten von Kreislaufreaktoren bei komplexen heterogen-gaskatalytischen Reaktionen“*, TU Hannover **1976**.
- (53) E. Bilgesü *Dissertation „Ermittlung kinetischer Parameter im Kreislaufreaktor mit kontrollierten Gaskonzentrationen“*, TU München **1978**.
- (54) A. R. Garayhi *Dissertation „Charakterisierung heterogen-katalytischer Reaktionen mit Hilfe dynamischer Methoden“*, TU Hamburg-Harburg, **2000**
- (55) S. Fuchs, T. Hahn *Chem. Eng. Proc.* **1993**, 32, 225.
- (56) W. Weisweiler, W. Schäfer *Chem. Ing. Tech.* **1988**, 60, 146.
- (57) C. O. Bennett, M. B. Cutlip *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 2255.

- (58) H. Arnold, S. Göbel, D. Reining, J. Gaube *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 727.
- (59) H. Blenke, K. Bohner, S. Schuster *Chem. Ing. Tech.* **1965**, 37, 289.
- (60) D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel *Chem. Ing. Tech.* **2002**, 74, 81.
- (61) D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel, I. Lappas, H. Fueß *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 377.
- (62) D. Dreyer, G. Luft *Chemie-Technik* **1982**, 11, 1061.
- (63) D. Dreyer, G. Luft *Chemie-Technik* **1984**, 13, 123.
- (64) G. Luft *Patent* DE 2808366 A1 **1979**.
- (65) O. Schermuly *Dissertation „Untersuchung der Niederdruck-Methanolsynthese im Treibstrahlreaktor“*, TH Darmstadt **1978**.
- (66) O. Schermuly, G. Luft *Ger. Chem. Eng.* **1978**, 1, 222.
- (67) D. G. Tajbl, J. B. Simons, J. Carberry *I & EC Fundamentals* **1966**, 5, 171.
- (68) D. G. Tajbl *I & EC Process Design & Dev.* **1969**, 8, 364.
- (69) P. Sunderland *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **1976**, 54, 135.
- (70) K. Klusacek, P. Schneider *Chem. Eng. Sci.* **1982**, 37, 1523.
- (71) F. Haeusser *Chem. Ing. Tech.* **1980**, 52, 155.
- (72) E. Klemm, G. Emig *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52, 4329.
- (73) P. Kripylo, F. Turek *Chem. Techn.* **1975**, 27, 605.
- (74) R. Lakshmanan, D. Rouleau *J. of Appl. Chem.* **1970**, 20, 312.
- (75) F. E. Ford, D. D. Perlmutter *Chem. Eng. Sci.* **1964**, 19, 371.
- (76) D. L. Relyea, D. D. Perlmutter *I&EC Process Design Dev.* **1968**, 7, 261.
- (77) Z. Kricsfalussy, G. Stammann, H. Waldmann *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 832.
- (78) R. Broucek, G. Emig, H. Hofmann *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 236.
- (79) R. Broucek, G. Emig, H. Hofmann *Chem. Eng. Sci.* **1986**, 41, 2901.
- (89) I. F. Boag, D. W. Bacon, J. Downie *J. of Catalysis* **1975**, 38, 375.
- (81) L. Beld, M. C. Ven, K.R. Westerterp *Chem. Eng. and Proc.* **1995**, 34, 469.
- (82) R. Christoph, M. Baerns *Chem. Ing. Tech.* **1985**, 57, 775.
- (83) H. P. Calis, O. L. Oudshoorn, A. W. Gerritsen u.a. *Chem. Ing. Tech.* **1995**, 67, 777.

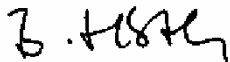
- (84) G. Emig, A. Schraut, H. Sie-
gert *Chem. Ing. Tech.* **1988**, 60, 1061.
- (85) W. D. Fitzharris, J. R. Katzer *I&EC Fundamentals* **1978**, 17, 130.
- (86) B. Garanin *Kinetika i Katalys* **1966**, 701.
- (87) H. Hannoun, J. R. Regalbuto *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1288.
- (88) W. Keim, F. Kienert *Chem. Ing. Tech.* **1993**, 65, 1508.
- (89) B. Müller, M. Baerns *Chem. Ing. Tech.* **1980**, 52, 826.
- (90) R. Römer, G. Luft *Chem. Ing. Tech.* **1974**, 46, 111.
- (91) B. Schenkel *Dissertation* „Instationäre Untersuchungen zur katalytischen Dehydratisierung von Methanol an γ -Al₂O₃ im Kreislaufreaktor“, TU München **1989**.
- (92) B. Schenkel, G. Prauser,
K. Dialer *Chem. Ing. Tech.* **1989**, 61, 547.
- (93) E. P. Schouten, P. C. Bor-
man, K. R. Westerterp *Chem. Eng. Processing* **1996**, 35, 43.
- (94) N. Schödel *Dissertation* „Zur dynamischen Prozessführung der Methanoldehydratisierung an γ -Al₂O₃ in einem Kreislaufreaktor“, TU München **1990**.
- (95) S. Sattelberger *Dissertation* „Aufbau, Inbetriebnahme und Erprobung eines gradientenlosen Kreislaufreaktors mit Innenkreislauf“, Uni Erlangen-Nürnberg **1980**.
- (96) R. W. Jäger *Dissertation* „Kinetische Untersuchung der katalytischen Dehydrierung von Cyclohexanol an Zinkoxid in einem gradientenlosen Reaktor“, ETH Zürich **1980**.
- (97) P. H. Calderbank, K. Chan-
drasekharan, C. Fumagalli *Chem. Eng. Sci.* **1977**, 32, 1435.
- (98) J. N. Papageorgiou, M.C.
Abelo, G. F. Froment *Appl. Catalysis A: General*, **1994**, 120, 17.
- (99) J. Skrzypek, M. Grzesik, M.
Galantowicz, J. Solinski *Chem. Eng. Sci.* **1985**, 40, 611.
- (100) K. Hertwig *Dissertation* „Reaktionstechnische Untersuchungen im DKR am Beispiel der katalytischen Gasphasenoxidation von o-Xylol“, TH-Merseburg **1970**
- (101) Li, Dongxing *Dissertation* „Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid in einem strukturierten Festbettreaktor“ Uni Karlsruhe, **1990**
- (102) A. Gawdzik, W. Krajewski, J.
Skrzypek, *Inz. Chem.* **1976**, 6(4), 795.

- (103) M. G. Nobbenhuis, P. Barnikel, A. Wokaun, A. Baiker *Chem. Eng. Technol.* **18**, **1995**, 17.
- (104) G. F. Froment *Ind. Eng. Chem.* **1967**, *59*, 18.
- (105) YU. I. Pyatnitskii, V. M. Borotyntsev, G. I. Golodets *Internat. Chem. Eng.* **1975**, *15*, 733.
- (106) J. Herten, G. F. Froment *I&EC Process Design and Dev.* **1968**, *7*, 516.
- (107) D. J. Berets, H. Clark *Advances in Catalysis*, **1957**, *9*, 204.
- (108) G. L. Simard, J. F. Steger, R. J. Arnold, L. A. Siegel *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 1424.
- (109) E. C. Novella, A. E. Benloch *Anales de Fisica y Chimica*, **1963**, 669.
- (110) P. Mars, D. W. van Krevelen *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.* **1954**, *3*, 41.
- (111) R. Y. Saleh, I. E. Wachs *Appl. Catalysis* **1987**, *31*, 87.
- (112) A. G. Lyubarskii, O. Y. Polotnyuk *Khim. Prom.*, **1981**, *12*, 722.
- (113) A. Ivanov, A. A. Yabrov, L. M. Karnatovskaya, N. A. Petukhova, S. P. Chaikovskii „O-Xylene oxidation to phthalic anhydride over unsteady state catalysts“, *Reaction kinetics and catalysis letters*, **1997**, *61*, 75.
- (114) K. Chandrasekharan, P.-H. Calderbank *Chem. Eng. Sci.* **1980**, *5*, 1523.
- (115) K. Hertwig *Habilitationsschrift „Beitrag zur Untersuchung der Prozesskinetik katalytischer Reaktionen und deren Anwendung zur Modellierung technischer Reaktoren bei der Lösung von Rationalisierungsaufgaben“* TH Merseburg, **1975**
- (116) Fa. Wacker Sicherheitsdatenblatt des Katalysators
- (117) Anderssen, J. White *Chem. Eng. Sci.* **1970**, *25*, 1015.
- (118) C. Kiesner, H. Reuter *Chem. Ing. Tech.* **1988**, *60*, 142.
- (119) F. Otillinger, E. Blaß *Chem. Ing. Tech.* **1985**, *57*, 796.
- (120) H. Judat *Chem. Ing. Tech.* **1986**, *58*, 612.
- (121) T. Haas *Dissertation „Untersuchung der selektiven Hydrierung von 1.3-Cyclooctadien an einem Pd/Al₂O₃ Katalysator im System Katalysator/Gas“*, TH Darmstadt **1988**
- (122) N. Pernicone *Appl. Catalysis*, **1985**, *15*, 17
- (123) W. Grünert, B. Kubias, W. Saffert *Chem. Techn.* **1984**, *36*, 147.
- (124) W. Grünert, B. Kubias, W. Saffert *Chem. Techn.* **1984**, *36*, 492.

- (125) G. Reisener, M. Schreier, R. Adler *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 1192 bzw. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, 24, 629.
- (126) G. Reisener, M. Schreier, B. Hesselbarth, R. Adler *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 584, bzw. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, 24, 129.
- (127) R. Adler, F. Schröder, B. Platzer *Patent, Offenlegungsschrift, DE 101 04 849 A1*, **2001**
- (128) E. Just, J. Wermann *Chem. Ing. Tech.* **1968**, 20, 449.
- (129) G. Sonntag *Chem. Ing. Tech.* **1960**, 32, 317.
- (130) H. Katzer *Programmsystem „PESI“ Anwenderhandbuch, Internes Arbeitsmaterial der TH-Merseburg*, **1992**
- (131) P. Deuffhard *Newton Methods for Nonlinear Problems. -Affine Invariance and Adaptive Algorithms, Series Computational Mathematics 35*, Springer **2004**
- (132) Matlab Works Inc. *Matlab Version 7*, Three Apple Hill Drive Natick, MA 01760-2098, USA **2002**
- (133) B. Hesselbarth, R. Adler *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76, 726.
- (134) A. I. Anastasov *Chem. Engin. and Process.* **2003**, 42, 449.
- (135) M. F. Hughes, R.T. Adams *The Journal of Phys. Chem.* **1960**, 64, 781.
- (136) C. N. Satterfield, J. Loftus *I&EC Proc. Des. Dev.* **1965**, 4, 102.
- (137) G. Froment, K. B. Bischoff *Chemical Reactor Analysis and Design*, J. Wiley & Sons. 2nd ed. **1990**, 407.
- (138) B. Hesselbarth, R. Adler *Chem. Ing. Tech.* **2003**, 75, 521. bzw. *Chem. Eng. Technol.* **2004**, 27, 383.
- (139) M. Baerns *Lehrbuch "Chemische Reaktionstechnik"*, VCH **1999**, ISBN: 3-13-687503-6
- (140) M. L. Brisk, B. E. Day, M. Jones, J. Warren *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **1968**, 46, T3.
- (141) P. H. Calderbank, G. I. Watt, S. N. Ellis *Chem. React. Eng.* **1972**, 1.
- (142) G. Böttger *Dissertation „Kinetische Untersuchungen im Integralreaktor am Beispiel der katalytischen Gasphasenoxidation von o-Xylol“*, TH-Merseburg **1970**
- (143) Dormand, J. R. , P. J. Prince "A family of embedded Runge-Kutta formulae," *J. Comp. Appl. Math.*, **1980**, 6, 19.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Barbara Hesselbarth, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel habe ich nicht verwendet. Den benutzten Werken entnommene Zitate oder inhaltlich entnommene Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.



Barbara Hesselbarth

Halle, den 20.12. 2004