Katalytische Abluftreinigung: Verfahrenstechnische Aufgaben und neue Lösungen*

Gerhart Eigenberger und Ulrich Niesen**

Neue Verfahren der katalytischen Abluftreinigung mit im Reaktor integriertem regenerativem Wärmeaustausch erlauben die autotherme Abluftreinigung bis zu Schadstoffkonzentrationen entsprechend einer adiabaten Temperaturerhöhung von weniger als 20 °C. Bei höheren Konzentrationen erlaubt ein Mittenabzug die nahezu vollständige Auskopplung der Verbrennungswärme auf dem höchsten im Reaktor vorliegenden Temperaturniveau. Infolge der Rückkopplung durch den integrierten Wärmeaustausch besitzt der Abluftreaktor ein ungewöhnliches Betriebsverhalten. Wie gezeigt wird, läßt es sich aber über eine Analogie zur Reaktionsführung mit integriertem Gegenstromwärmeaustausch mit einfachen Gleichungen abschätzen. Werden statt herkömmlicher Katalysatorschüttungen Monolithkatalysatoren eingesetzt, so lassen sich Strömungsdruckverluste und/oder Bauvolumen drastisch reduzieren. Auf die dafür maßgebenden Zusammenhänge wird eingegangen.

Catalytic air purification; Challenges and new solutions. The integration of regenerative heat exchange into the catalyst bed allows for the autothermal operation of catalytic air purification with a low content of combustible gas. Concentrations corresponding to an adiabatic temperature rise of less than 20 °C can be processed without an additional heat source; in case of higher concentrations a side stream withdrawal allows for the utilization of the total heat of combustion at the highest reactor temperature. The feedback of heat due to the integrated heat exchange gives rise to an unusual reactor behaviour. An analogy of fixed bed reactor operation with countercurrent heat exchange is used to derive simple equations for reactor design and operation. If conventional catalyst packings are replaced by monolithic catalysts, substantial reduction in pressure loss and/or packed bed volume can be obtained. The corresponding relations are briefly discussed.

1 Einführung

Die Abluftreinigung durch katalytische Oxidation der störenden Begleitstoffe ist für viele Problemstellungen der Praxis die Methode der Wahl. Das Verfahren ist vergleichsweise einfach aufgebaut und arbeitet energetisch günstig; nachstehend beschriebene Varianten erlauben eine fast vollständige Auskopplung der freigesetzten Verbrennungswärme auf hohem Temperaturniveau.

Im Gegensatz zur Ad- und Absorption sowie zu Membrantrennverfahren treten keine Rückstände auf, die weiterverarbeitet oder entsorgt werden müssen. Im Gegensatz zur biologischen Abluftreinigung ergibt sich – neben der Wärmerückgewinnung – ein viel kleineres Bauvolumen und im Gegensatz zur thermischen Verbrennung erlaubt die niedrige Oxidationstemperatur einen günstigeren Energiehaushalt unter Vermeidung von NO_x-Emissionen. Die katalytische Abluftoxidation erweist sich somit als besonders geeignet für solche Luftbegleitstoffe, für die nach der Oxidation keine weitere Abgasbehandlung erforderlich ist und deren Abtrennung und Rückführung zu wirtschaftlichen Bedingungen nicht möglich ist. Wesentliche Voraussetzung für ihren Einsatz ist die Verfügbarkeit eines langzeitstabilen Katalysators. Hier stellen die Katalysator-

hersteller aber ein breites Sortiment für vielfältige Anwendungen zur Verfügung.

Im typischen Anwendungsfall sollen große Luftströme mit niedriger Schadstoffkonzentration und mit möglichst wenig Energieeinsatz sicher auf Konzentrationen deutlich unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte abgereinigt werden. Der benötigte Energieeinsatz ist dabei zum einen gegeben durch den Druckverlust zur Durchströmung des Abgasreaktors, zum anderen durch den Bedarf an Zusatzbrennstoff während Phasen mit zu niedriger Schadstoffkonzentration.

Zur besseren Vergleichbarkeit erweist es sich im folgenden als zweckmäßig, den Schadstoffgehalt in Form der bei der vollständigen Oxidation auftretenden adiabaten Temperaturerhöhung ΔT_{ad} anzugeben. Die adiabate Temperaturerhöhung errechnet sich aus Schadstoffkonzentration c_G und unterer Verbrennungswärme¹⁾ Δh_v :

$$\Delta T_{ad} = \frac{c_G \Delta h_v}{\rho_{GCpG}} \quad (1)$$

So besitzt Luft mit einem Gehalt von 0,13 Gew.-% Toluol eine adiabate Temperaturerhöhung von 50 °C.

Neue Entwicklungen in der Reaktionsführung haben es möglich gemacht, Abluft mit Schadstoffgehalten entsprechend $\Delta T_{ad} = 10$ bis 20 °C noch autotherm, d.h. ohne Zusatzbrennstoff katalytisch zu oxidieren; neue Katalysa-

* Erweiterte Fassung eines Vortrags von G. Eigenberger auf dem Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure, 3. bis 5. Okt. 1990 in Stuttgart.

** Prof. Dr.-Ing. G. Eigenberger und Dipl.-Ing. U. Niesen, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Böblinger Straße 72, 7000 Stuttgart 1.

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluß des Beitrags.

torstrukturen erlauben im Vergleich zu herkömmlichen Schüttungen eine wesentliche Erniedrigung des Druckverlustes. Darüber und über die mit diesen Entwicklungen verbundenen Besonderheiten wird im folgenden berichtet.

1.1 Einführungsbeispiel

Abb. 1 zeigt zwei herkömmliche Standardschaltungen für einen katalytischen Oxidationsreaktor mit externem Wärmerücktausch. Im autothermen Betrieb (Abb. 1a) reicht

a)

b)

Abb. 1. Konventionelle Schaltung der katalytischen Abluftoxidation mit externem Wärmeaustausch am gegebenen Beispiel; a) für autothermen Betrieb, b) bei 50% Wärmerückgewinn.

die vom Reaktorausstritt auf den Zulauf übertragene Wärmemenge aus, diesen Zulauf auf oder über die Anspringtemperatur der Oxidationsreaktion aufzuheizen. Die Verhältnisse seien am folgenden typischen Beispiel einer Abluftreinigung deutlich gemacht: 10 000 m³/h Toluol-beladene Abluft aus einer Spritzlackieranlage mit einer adiabaten Temperaturerhöhung von 50 °C sollen gereinigt werden. Die Temperatur- und Konzentrationsverläufe für Reaktor und Wärmeaustauscher lassen sich bei bekannter Kinetik und Geometrie mit den entsprechenden Bilanzgleichungen berechnen. Hier sei nur eine grobe Abschätzung gegeben. Sie beruht auf der Annahme, daß oberhalb der Anspringtemperatur des Katalysators die Reaktionsgeschwindigkeit so schnell wird, daß sie nur vom Produkt von äußerem Stoffübergangskoeffizient k_G vom Gas auf die Katalysatoroberfläche und der zur Verfügung stehenden spezifischen Katalysatoroberfläche a_v abhängt. Für gegebene Gasströme ist das benötigte Katalysatorvolumen V_R dann umgekehrt proportional zu ($k_G a_v$).

Wie in Abschnitt 3.2 näher ausgeführt, folgt damit für das obige Beispiel je nach eingesetztem Katalysator ein Volu-

men in der Größenordnung von 1 bis 2 m³. Der zum Aufheizen auf 350 °C Anspringtemperatur erforderliche Wärmestrom liegt bei 1130 kW. Dem steht eine durch Reaktion freigesetzte Wärmemenge von 175 kW gegenüber. Soll die Verbrennung ohne externe Wärmezufuhr durchgeführt werden, so muß für den Wärmerücktausch eine Austauschfläche in der Größenordnung von 1000 m², entsprechend einem Wärmeaustauschervolumen von ca. 20 m³ zur Verfügung gestellt werden. In Abb. 1a sind die Größenverhältnisse und die Temperaturverläufe in den Apparaten skizziert.

Die Wärmeübertragungsfläche läßt sich drastisch reduzieren, wenn ein Teil der benötigten Aufheizwärme durch eine Zusatzheizung zugeführt wird. Die in Abb. 1b skizzierten Verhältnisse basieren auf einem 50%igen Wärmerücktausch, d.h. einer Wärmeaustauscherleistung von 565 kW. Das dafür zur Verfügung stehende Temperaturgefälle ist jetzt mehr als viermal so groß, so daß der Wärmeaustauscher auf etwa ein Zehntel der ursprünglichen Größe schrumpft. Dafür sind die fehlenden 565 kW über einen Stützbrenner zuzuführen.

2 Reaktoren mit integriertem Wärmerücktausch

Aus dem diskutierten Beispiel läßt sich ableiten, daß ein autothermer Betrieb einer konventionellen katalytischen Abgasverbrennung mit rekuperativem Wärmeaustausch erst oberhalb von Schadstoffkonzentrationen entsprechend $\Delta T_{ad} = 150$ bis 200 °C technisch sinnvoll ist. Als wesentlich günstiger erweist sich der regenerative Wärmeaustausch, insbesondere dann, wenn er im Reaktor integriert durchgeführt wird.

Eine interessante Kopplung von Regenerativwärmeaustausch mit Festbettreaktion stellt die von Matros und Mitarbeitern entwickelte Reaktionsführung mit periodisch wechselnder Strömungsrichtung dar [1–3]. Abb. 2a zeigt das Schema der Anlage. Wie bei allen autothermen Reaktoren muß der Reaktor mit Hilfe eines Zündbrenners ZB angefahren werden. Dabei wandert eine Temperaturfront in die Schüttung. Ist ein genügender Teil der Schüttung auf Werte oberhalb der Zündtemperatur aufgeheizt, kann der Zündbrenner abgestellt werden. Die Abluft tritt danach kalt in die Schüttung ein und wird durch das heiße Bett aufgeheizt, so daß die katalytische Verbrennung zunächst weiterhin stattfindet. Allerdings führt die Zufuhr der kalten Abluft zu einer fortschreitenden Abkühlung des Bettanfangs und damit zu einer stetigen Verschiebung der Temperaturfront, einer sog. „wandernden Brennzone“. Ohne weiteren Eingriff würde die Temperaturfront nach einer gewissen Zeit aus dem Reaktor herauslaufen und die Reaktion verlöschen. Daher wird durch Ventile oder Klappen die Durchströmungsrichtung des Festbetts periodisch umgekehrt. Der gerade abgekühlte Schüttungsbe- reich wird dann durch die entgegengesetzt wandernde Brennzone wieder aufgeheizt. Die beiden Randbereiche der Schüttung wirken also als Regeneratorwärmeaustauscher.

Nach einer größeren Anzahl von Umschaltungen stellt sich im Festbett ein eingeschwungener Zustand ein, wobei während einer Halbperiode die Reaktionszone ein Stück nach oben, während der nächsten Halbperiode um den gleichen Betrag nach unten läuft (Abb. 2b). Nur dieser eingeschwungene Zustand unmittelbar vor Umschaltung der Strömungsrichtung wird im folgenden näher diskutiert. Da die Reaktion im Festbett adiabatisch abläuft, kann die

Abb. 2. Abluftreaktor mit periodisch wechselnder Strömungsrichtung; a) Schaltungs- und Zulaufschema, b) Ortsprofile im eingeschwungenen Zustand vor Strömungsumkehr, c) Zeitverlauf der Reaktorausstrittstemperatur.

freigesetzte Wärmemenge den Reaktor nur über den jeweiligen Ablauf verlassen. Abb. 2c zeigt das dabei auftretende periodische Ansteigen der Ablufttemperatur über der Zeit t . Aus einer Gesamtenergiebilanz folgt für den Anstieg der Ablufttemperatur T' über die Zulauftemperatur T^0 in einer Halbperiode der Länge τ :

$$\int_0^{\tau} \frac{T'(t) - T^0}{\tau} dt = \Delta T_{ad} \quad (2)$$

Zu beachten ist, daß bei der Schaltung nach Abb. 2a beim Wechsel der Strömungsrichtung die im ehemaligen Zulauf befindliche Luftmenge ungereinigt ausgeschoben wird. Zur Vermeidung dieses kurzfristigen Durchbruchs ist ein Spülzyklus erforderlich, der sich aber nur in einer Mehrreaktoranordnung ohne Unterbrechung des Abluftstroms realisieren läßt.

Eine elegante Möglichkeit zu einem ventillosen kontinuierlichen Betrieb mit integriertem Spülschritt bieten die Anordnungen nach Abb. 3 mit rotierendem Katalysatorbett. In Analogie zum Ljungström-Wärmeaustauscher führt die Rotation des segmentierten Festbetts bei feststehendem Einlauf-, Auslauf- und Spülsegment zu einem periodischen Wechsel in der Durchströmungsrichtung des Bettes. Dabei kann die Durchströmung des Rotors entweder axial oder radial erfolgen, wobei letzteres den Vorteil hat, daß sich dabei der heiße Innenbereich gewissermaßen selbst gegen den Außenbereich isoliert.

Auch ein indirekter (rekuperativer) Wärmeaustauscher läßt sich im Prinzip im Reaktor integrieren. Abb. 4 zeigt eine Lösungsmöglichkeit in Anlehnung an die bei Ammoniak-Synthesereaktoren gebräuchlichen Konstruktionen. Allerdings wäre im eingangs zitierten Beispiel die für einen autothermen Betrieb erforderliche Wärmeaustauschfläche unvermeidbar hoch.

2.1 Reaktorverhalten

Abluftreinigungsaufgaben zeichnen sich häufig durch stark schwankende Schadstoffkonzentrationen aus. Daher besteht die Gefahr, daß der Katalysator sich in Zeiten erhöhter Emission überhitzt und dabei thermisch geschädigt wird, während in Zeiten zu niedriger Konzentration die

Temperatur im Bettinneren unter die Anspringtemperatur absinkt und der Reaktor „verlöscht“. In letztgenanntem Fall bietet die geregelte Zudosierung eines Zusatzbrennstoffs eine notwendige und sinnvolle Lösung. Der Fall der Katalysatorüberhitzung erweist sich als viel schwerer beherrschbar. Die naheliegende Möglichkeit, über eine Veränderung der Periodendauer einzugreifen, führt unter den für die Abluftreinigung typischen Verhältnissen nicht zum Erfolg. Abb. 5 zeigt Simulationsergebnisse zur Variation der Periodendauer zwischen sehr kurzen und den längsten stabil fahrbaren Zeiten für ein konkretes Beispiel. Wie bisher sind nur die Profile im eingeschwungenen Zustand unmittelbar vor Umschaltung der Strömungsrichtung gezeigt. Das Ergebnis, daß die Maximaltemperatur

Abb. 3. Schema der Strömungsführung bei rotierendem Katalysatorbett; a) Axialstromreaktor, b) Radialstromreaktor. Einfach schraffiert sind die jeweiligen Spülsegmente.

Abb. 4. Festbettreaktor mit integriertem Gegenstrom-Wärmeaustausch; a) Rohrstrahlungsreaktor, b) Schema der Strömungsführung, c) Stationäre Temperatur- und Konzentrationsprofile.

Abb. 5. Abhängigkeit der Temperatur- und Konzentrationsprofile von der Periodendauer. Simulationsrechnungen für Propen mit $\Delta T_{\text{ad}} = 25^{\circ}\text{C}$ an edelmetallbeschichtetem Monolithkatalysator, $G_z = 1,3 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$; 1) $\tau \approx 0 \text{ s}$, 2) $\tau = 30 \text{ s}$, 3) $\tau = 60 \text{ s}$, 4) $\tau = 90 \text{ s}$, 5) $\tau = 120 \text{ s}$.

praktisch unabhängig ist von der Periodendauer, ist typisch für solche einfachen, irreversiblen Reaktionen, bei denen die Zulauftemperatur weit unter der Zündtemperatur liegt. Die sich einstellende Maximaltemperatur ist diejenige einer stationär wandernden Brennzone in einem hinreichend langen Festbett [1, 4].

2.1.1 Näherungsmodell

Seit der ersten detaillierten Untersuchung durch *Wicke* und *Vortmeyer* [5] war das Phänomen der wandernden Brennzone Inhalt zahlreicher Veröffentlichungen. Neben Arbeiten von *Gilles* und Mitarbeitern [6–8] sind in jüngster Zeit insbesondere die Ergebnisse der Arbeitsgruppen von *Matros* [1, 4] und *Luss* [9–11] zu nennen. In beiden Gruppen wurden Korrelationen entwickelt, um Temperaturhub und Wanderungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der System- und Betriebsparameter zu bestimmen. Ist der Temperaturhub ΔT bekannt, so lässt sich die Wanderungsgeschwindigkeit w aus der zuerst von *Wicke* und *Vortmeyer* [5] angegebenen Gesamtenergiebilanz um eine wandernde

Brennzone bestimmen. Mit den hier benutzten Bezeichnungen lautet sie [12]:

$$\Delta T = \frac{v - w}{v - \left(1 + \frac{(1 - \epsilon) \rho_s c_s}{\epsilon \rho_G c_{pG}}\right) w} \Delta T_{\text{ad}} \quad .$$

Daraus folgt für w :

$$w = \frac{\left(1 - \frac{\Delta T_{\text{ad}}}{\Delta T}\right) \epsilon \rho_G c_{pG} v}{\left(1 - \frac{\Delta T_{\text{ad}}}{\Delta T}\right) \epsilon \rho_G c_{pG} + (1 - \epsilon) \rho_s c_s} \quad . \quad (3)$$

Für Reaktionen bei Normaldruck und kleiner adiabater Temperaturerhöhung (im Vergleich zum Gesamthub ΔT) liegt die Wanderungsgeschwindigkeit bei der einer Temperaturfront ohne Reaktion

$$w \approx \frac{\epsilon \rho_G c_{pG}}{\epsilon \rho_G c_{pG} + (1 - \epsilon) \rho_s c_s} v \quad . \quad (4)$$

Für die Abschätzung des Temperaturhubs ΔT lässt sich besonders einfach eine Analogie zwischen dem autothermen Reaktor mit periodisch wechselnder Strömungsrichtung und dem autothermen Reaktor mit indirektem Gegenstromwärmetausch heranziehen [14]. Dazu sei der bereits in Abb. 5 gezeigte (theoretische) Grenzfall beliebig schneller Umschaltung für einen Reaktor nach Abb. 6a betrachtet. Zur genaueren Analyse wird dabei zwischen

Abb. 6. Zur Äquivalenz der Betriebsweise mit periodisch wechselnder Strömungsrichtung und integriertem Gegenstrom-Wärmeaustausch; a) Matros-Reaktor; b) Temperaturprofile im Matros-Reaktor bei schneller Umschaltung, c) Gegenstromreaktor; d) schematischer Umsatz- und Temperaturverlauf.

Gas- und Katalysatortemperatur unterschieden. Bei sehr schneller Umschaltung bleibt die Katalysatortemperatur wegen der ca. 700fach größeren Wärmekapazität der Schüttung im Vergleich zum Gas praktisch konstant, während sich die Gastemperatur im Vergleich zur Schüttungstemperatur quasistationär einstellt und damit – je nach Strömungsrichtung – etwas unterhalb oder oberhalb der Schüttungstemperatur verläuft. Zur Verdeutlichung sind die prinzipiellen Temperaturverläufe in Abb. 6b übermäßig gespreizt dargestellt. Diese Verhältnisse sind offensichtlich völlig äquivalent zum (stationären) Verhalten eines Gegenstromwärmetauscherreaktors, bei dem die wärmeaustauschende Trennwand mit Katalysator beschichtet ist (Abb. 6c).

Da das stationäre Verhalten des Gegenstromreaktors viel einfacher zu berechnen ist, als der eingeschwungene Zustand des Matros-Reaktors, bietet sich das Äquivalenzmodell für schnelle Parameterstudien an. Darüber hinaus erlaubt es eine einfache Abschätzung und Interpretation des zunächst etwas ungewöhnlichen Betriebsverhaltens der betrachteten autothermen Reaktoren. Dazu sei das dem Temperaturverlauf entsprechende Konzentrationsprofil in Abb. 6d betrachtet. Man erkennt das für die Abluftoxidation typische Anspringen der Reaktion bei einer „Zündtemperatur“ und den schnellen vollständigen Umsatz auf einem sehr kurzen Teilstück. Daher kann in erster Näherung angenommen werden, daß sich der Temperaturhub ΔT aus Zündtemperatur T_I und adiabater Temperaturerhöhung ΔT_{ad} ergibt:

$$\Delta T = T_I + \Delta T_{ad} - T^0 \quad (5)$$

Eine detaillierte Analyse zeigt [14], daß man für genauere Abschätzungen auch den Wärmeaustausch im Bereich der Reaktionszone mitberücksichtigen muß. Für die folgende Diskussion soll deshalb die Zündtemperatur etwas pragmatisch als diejenige Temperatur bezeichnet werden, die um ΔT_{ad} unter der Maximaltemperatur liegt.

Die Steigung der Temperaturverläufe unterhalb der Zündtemperatur läßt sich aus den Bedingungen des Gegenstromwärmeaustauschs mit axialer Wärmeleitung ableiten zu [14]:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{U_w a_v \varepsilon \rho_G c_{pG} v}{2 U_w a_v \lambda_{eff} + 4 (\varepsilon \rho_G c_{pG} v)^2} \Delta T_{ad} \quad (6)$$

Damit ist eine einfache graphische Interpretation des Einflusses der Betriebsparameter auf das Reaktorverhalten möglich. Das sei zunächst an Abb. 7 diskutiert und anschließend anhand von Versuchsergebnissen und Simulationsrechnungen erläutert.

Abb. 7a zeigt die Veränderung der Temperatur- und Konzentrationsprofile bei hinreichend schneller Umschaltung bzw. im Gegenstrombetrieb für Schadstoffe mit unterschiedlicher Zündtemperatur. Die Schadstoffkonzentration seien jeweils so gewählt, daß die gleiche adiabate Temperaturerhöhung auftritt. Man erkennt, wie der Plateaubereich mit steigender Zündtemperatur immer schmaler wird. Liegt die Zündtemperatur über dem Schnittpunkt T_s der beiden Flankengeraden, so ist offensichtlich kein Betrieb im gezündeten Zustand möglich. Je schmaler also der Plateaubereich der Maximaltemperatur, desto näher befindet sich der Betriebspunkt an der Stabilitätsgrenze; je breiter die Maximaltemperaturschulter, desto stabiler ist der Betrieb.

In diesem Zusammenhang läßt sich auch der Einfluß einer Katalysatordesaktivierung verdeutlichen. Desaktivierung

Abb. 7. Zum prinzipiellen Einfluß der Betriebsparameter auf das Reaktorverhalten; a) und b) Einfluß von Zündtemperatur T_I und adiabater Temperaturerhöhung ΔT_{ad} auf die Profile bei schneller Umschaltung bzw. Gegenstromaustausch; c) zur Abschätzung der maximalen Periodendauer (Gl. (7)).

bedeutet Anstieg der Zündtemperatur. Hier zeigt der autotherme Betrieb zum einen eine erfreuliche Tendenz zur Selbststabilisierung: die Maximaltemperatur paßt sich quasi automatisch der steigenden Zündtemperatur an, so daß Vollumsatz über einen großen Aktivitätsbereich gewährleistet ist. Bemerkenswert ist, daß bei zu niedriger Katalysatoraktivität das Verlöschen vom Zustand mit höchster Maximaltemperatur ziemlich abrupt erfolgt. Im Falle einer Temperaturschädigung des Katalysators führt die Selbststabilisierung allerdings zu einem circulus vitiosus: je höher die Maximaltemperatur, desto größer die Desaktivierung, desto höher die Maximaltemperatur . . .

Abb. 7b zeigt den Einfluß der Zulaufkonzentration in Form der adiabaten Temperaturerhöhung auf das Temperaturprofil im eingeschwungenen Zustand. Vergrößerung von ΔT_{ad} verbreitert (gemäß Gl. (6)) das Temperaturprofil und erhöht die Maximaltemperatur. Wie man sieht, steigt die Maximaltemperatur, aber nur um den gleichen Betrag wie die adiabate Temperaturerhöhung.

Die bisherigen Abschätzungen bezogen sich auf den Grenzfall sehr schneller Umschaltung der Strömungsrichtung. Mit Hilfe von Gl. (3) für die Wanderungsgeschwindigkeit

Abb. 8. Versuchsanlage.

der Temperaturfront läßt sich aber auch der Einfluß der Periodendauer einfach abschätzen. Für einen stabilen, gezündeten Betrieb ist es notwendig, daß während der gesamten Periode die Maximaltemperatur und damit Vollumsatz erreicht wird. Eine Halbperiode darf nur so lang sein, daß das Temperaturprofil nach dem Umschalten auf die in Gl. (6) gegebene Steigung einschwingt, ohne daß die Zündtemperatur unterschritten wird. Somit ergibt sich als eine konservative Abschätzung der maximalen Halbperiodendauer $\tau_{\max}$:

$$\tau_{\max} = \frac{\Delta l_{\max}}{w} \quad \text{mit} \quad \Delta l_{\max} = L - 2(T_I - T^0) \frac{dz}{dT} \quad (7)$$

Mit der Katalysatorbettlänge L sowie w , ΔT und dT/dz aus den Gln. (3), (5) und (6).

Mit den angegebenen Gln. läßt sich das prinzipielle Verhalten von autothermer Verbrennungsreaktoren mit periodisch wechselnder Strömungsrichtung oder integriertem Gegenstromwärmeaustausch abschätzen. Das soll im folgenden durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen und einigen Simulationsrechnungen bestätigt werden. Systematische Simulationsrechnungen zum Parametereinfluß sind zusammen mit Angaben zu den benutzten Modellen in [13, 15] zu finden.

2.1.2 Experimentelle Ergebnisse

Die verwendete Versuchsanlage ist schematisch in Abb. 8 dargestellt. Anstelle eines Festbetts wurden Keramik-Autoabgaskatalysatoren von 5 cm Außendurchmesser der Fa. Degussa eingesetzt. Die gesamte Bettlänge beträgt 84 cm. Eine Begleitheizung kompensiert die bei diesen Abmessungen unvermeidlichen Wärmeverluste.

Abb. 9 zeigt den Einfluß der Zündtemperatur. Bei Zulaufkonzentrationen, die gleicher adiabater Temperaturerhöhung

Abb. 9. Einfluß der Zündtemperatur T_1 auf den Temperaturverlauf in eingeschwungenem Zustand bei gleichem Durchsatz und gleicher adiabater Temperaturerhöhung am Beispiel Propan ($T_1 \approx 190^\circ\text{C}$) und Propan ($T_1 \approx 450^\circ\text{C}$).

ung entsprechen, sind Versuchsergebnisse mit den Luftbegleitstoffen Propan und Propan bei gleichem Luftdurchsatz gegenübergestellt. In Übereinstimmung mit der graphischen Interpretation von Abb. 8a führt die leichter oxidierbare Komponente Propan (Zündtemperatur um 190°C) zu einem niedrigeren, Propan (Zündtemperatur um 450°C) zu einem deutlich höheren Temperaturprofil. Die Flankensteigung ist gemäß Gl. (6) in beiden Fällen etwa gleich. Methan als thermisch stabiler Kohlenwasserstoff (Zündtemperatur an Edelmetallkatalysator um 600°C) führt zu noch höherer Maximaltemperatur.

Da die Randzonen des Katalysatorbetts nur als Speicher material für den Regenerativwärmeaustausch dienen, können sie auch aus Inertmaterial bestehen. Abb. 10 zeigt Simulationsrechnungen zum Einfluß unterschiedlich großer inerte Randzonen. Sofern es sich um Inertmaterial im strengen Sinne des Wortes handelt, kann die Reaktion erst zu Beginn des aktiven Katalysators starten, so daß die Zündtemperatur zu scheinbar höheren Werten verschoben wird. Dies geschieht, sobald die inerten Randzonen eine gewisse Länge überschreiten. Die gezeigten Simulationsergebnisse sind aber insofern akademisch, als bei der Abluftoxidation bereits bei Temperaturen oberhalb 500°C eine spürbare homogene Verbrennung auftritt und somit in den inerten Randzonen eine spürbare Reaktion stattfindet.

Abb. 10. Temperatur- und Umsatzprofile mit und ohne inerte Randzonen (Profile unmittelbar nach Strömungsumkehr); 1 inerte Randzonen in a; 2 ohne inerte Randzonen.

2.2 Thermische Oxidation

An dieser Stelle scheint ein Exkurs über thermische, d.h. katalysatorfreie Abluftoxidation angebracht. Es ist offensichtlich, daß sich dafür die hier diskutierten autothermen Reaktorvarianten in gleicher Weise eignen, wenn anstelle des Katalysators Inertmaterial für den Regenerativwärmeaustausch eingesetzt wird. Als Zündtemperatur ist dann diejenige der homogenen Verbrennung anzusetzen. In der Tat haben sich bereits kommerzielle Anlagen nach diesem Verfahren in der Praxis bewährt [16]. Im Gegensatz zur katalytischen Totaloxidation ist allerdings die thermische Oxidation reaktionskinetisch sehr komplex. Sie startet in der Regel als Radikalkettenmechanismus bei Temperaturen ab 300 °C („cool flames“), ist aber erst ab Temperaturen über 700 bis 800 °C schnell genug für einen weitgehenden Umsatz. Orientierende Versuche mit unbeschichteten Monolithträgern aus Cordierit in der Versuchsanlage nach Abb. 8 ergaben unter den gleichen Bedingungen wie bei katalytischer Oxidation keinen vollständigen Umsatz, obwohl die Maximaltemperatur auf ca. 1000 °C anstieg. In den erwähnten kommerziellen Anlagen werden die inerten Schüttungen deshalb recht langsam durchströmt, so daß zum einen vollständiger Umsatz infolge langer Verweilzeit, zum anderen lange Umschaltperioden (Größenordnung 1 h) erreicht werden. Wenn durch Beschränkung der Maximaltemperatur die NO_x-Bildung sicher verhindert werden kann, ist die „homogene“ Verbrennung in den diskutierten autothermen Reaktoren in vielen Anwendungsfällen eine erwägenswerte Alternative.

2.3 Reaktionswärmenutzung durch Mittenabzug

Zu Zeiten hoher Abluftbelastung erscheint es wünschenswert, die verstärkt freigesetzte Oxidationswärme auf möglichst hohem Niveau abzuführen und technisch zu nutzen. Ideal wäre es, wenn damit gleichzeitig eine Beschränkung der Maximaltemperatur zur Vermeidung von Katalysator-schädigung oder NO_x-Bildung erreicht werden könnte. Dazu wurde von Matros u.a. die Integration eines Wärmeaustauschers in der Reaktormitte empfohlen. Im Gegensatz dazu soll hier der bereits in [15] vorgeschlagene Mittenabzug von heißem Reaktionsgas betrachtet werden. Er ist apparativ viel einfacher als die erstgenannte Lösung und führt zu einem stabileren Betriebsverhalten. Da die Umsetzung schon vor Reaktormitte beendet ist, handelt es sich bei dem Seitenabzug um gereinigte Abluft auf dem höchsten Temperaturniveau. Wie eine Gesamtenergiebilanz zeigt, beträgt der maximal abziehbare Teilstrom $\dot{m}_M$:

$$\dot{m}_M = \dot{m}^0 \frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T} \quad (8)$$

Wird die freigesetzte Reaktionswärme auf diese Weise über den Mittenabzug entfernt, so kann keine Wärme mehr über den normalen Ablauf ausgetragen werden. Zu- und Ablauf erfolgen bei Umgebungstemperatur und die gesamte freigesetzte Reaktionswärme kann bei der höchsten im Reaktor erreichten Temperatur genutzt werden. Abb. 11 zeigt entsprechende experimentelle Ergebnisse aus der Versuchsanlage der Abb. 8. Die mit dem Mittenabzug verbundene Absenkung der Maximaltemperatur ist allerdings zum größten Teil auf die unvollständige Adiabasie der Versuchsanlage zurückzuführen. Durch Kombination mehrerer Eingriffsmöglichkeiten sollte aber auch bei vollständig adiabatem Betrieb eine Beeinflussung der Maxi-

Abb. 11. Versuchsergebnisse zur Propanoxidation ohne (1) und mit 25% Mittenabzug (2) ($\Delta T_{ad} = 100$ °C); a) Temperaturprofile im Reaktor; b) zeitlicher Verlauf der Austrittstemperaturen.

maltemperatur über den Mittenabzug möglich sein. An entsprechenden Konzepten wird zur Zeit gearbeitet.

3 Formgebung des Katalysators

Ist die Integration des Wärmeaustauschs in den Reaktor für eine effiziente Wärmenutzung von entscheidender Bedeutung, so bestimmt die äußere Geometrie des Katalysators das benötigte Bettvolumen bzw. den Gesamtumsatz und über den Strömungsdruckverlust die erforderliche Gebläseleistung.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist bei den mit integriertem Wärmerücktausch erreichten Reaktortemperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen vom äußeren Stofftransport kontrolliert. Daher kommt der verfügbaren äußeren Katalysatoroberfläche a_v und dem erzielbaren Stoffübergangskoeffizienten k_G entscheidende Bedeutung zu. Der Druck ist besonders bei der Reinigung großer Abluftvolumina ein entscheidender Kostenfaktor. Druckabfall und äußerer Stoffübergang sind in der Regel eng korreliert. Trotzdem ist bei Kenntnis der Einflußfaktoren eine Optimierung auf die jeweilige Aufgabenstellung möglich. Am eingangs zitierten Beispiel werden im folgenden traditionelle Katalysatorschüttungen in Kugelform geordneten Packungen in Monolithform gegenübergestellt.

3.1 Monolithkatalysatoren

Seit ihrem Siegeszug bei der Autoabgasreinigung werden Katalysatorstrukturen in Monolithform auch in anderen Bereichen der Reaktionstechnik vermehrt in Erwägung gezogen. Die drei dabei zur Auswahl stehenden Hauptformen sind:

- Monolithe mit geraden, parallelen Kanälen unterschiedlichen Querschnitts,
- Stapel aus parallelen, meist etwas geprägten Platten,
- schräg gewellte Platten mit jeweils gekreuzten Kanälen in Art des Sulzer SMV-Mischers (Sulzer KATAPAK).

Man kann die Wirksamkeit einer Katalysatorpackung sehr schön mit einer Methode sichtbar machen, die von Kottke u.a. entwickelt wurde [17]. Sie beruht auf der Reaktion von

NH₃ aus einem Luftstrom mit einer Manganchlorid enthaltenden feuchten Oberfläche. Die Reaktion zu Braunstein ist bereits bei Umgebungsbedingungen so schnell, daß sie praktisch nur vom Diffusionstransportwiderstand in der Grenzschicht abhängt. Damit liegen die gleichen Verhältnisse vor wie bei der katalytischen Oxidation bei viel höheren Temperaturen. Die gebildete Menge an Braunstein, erkenntlich an der Intensität der Braunfärbung, entspricht also direkt der lokalen Reaktionsgeschwindigkeit.

Abb. 12 zeigt als Ergebnis einer solchen Sichtbarmachung die lokale Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit in

Abb. 12. Zur Sichtbarmachung der lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten in Wellplattenpaketen mit gekreuzten Kanälen [18].

einem Paket aus gekreuzten Wellplatten [18]. Alle Wellplatten waren während des Versuchs mit getränktem Filterpapier belegt. Die Abbildung zeigt oben eine Wellplatte und unten das davon abgewickelte Filterpapier. Die Färbung läßt starke Reaktion am Eintritt (links) erkennen. Am Austritt ist NH₃ offensichtlich vollständig aus dem Gasstrom verschwunden.

Die Verhältnisse in einem unter gleichen Bedingungen untersuchten Modell-Monolith mit quadratischen Kanälen von gleichem hydraulischen Durchmesser zeigt Abb. 13. Auch hier nimmt die Farbtintensität vom Zulauf her schnell ab. Wie die Sichtbarmachung in einem kurzen Wellplattenpaket am Ende des Monoliths zeigt, ist aber der Reaktand am Auslauf noch in hoher Konzentration vorhanden. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beruht also – im Gegensatz zum vorherigen Beispiel – nicht auf vollständi-

Abb. 13. Sichtbarmachung der lokalen Reaktionsgeschwindigkeit in einem Monolith mit quadratischen Kanälen [18].

gem Verbrauch, sondern nur auf einer Ausdünnung in der sich entwickelnden laminaren Grenzschicht.

Abb. 13 läßt ein weiteres Charakteristikum von Monolithkatalysatoren mit eckigem Kanalquerschnitt erkennen: Am Zulauf sind nur die Stellen weiß ausgespart, an denen die senkrechten Stege aufsitzen. Stromab verbreitern sich diese weißen Streifen aber immer mehr. Ursache dafür ist das Zusammentreffen von zwei Reaktionsflächen in der Ecke, wodurch der eingangs vorhandene Stoff schnell abreagiert und wegen des langen Diffusionsweges vom Strömungskern nur vermindert nachgeliefert wird. Dieser Eckeneffekt tritt bei allen nichtkreisförmigen Monolithkanälen auf und führt dazu, daß die wirksame Oberfläche nur in etwa der eines einbeschriebenen Kreiskanals entspricht.

Die qualitativen Ergebnisse zeigen also bei gleichen geometrischen Abmessungen einen wesentlich besseren Stoffübergang des Wellpakets im Vergleich zum Kanalmonolith. Das wird auch durch eine quantitative Auswertung bestätigt. Betrachtet man allerdings den Strömungsdruckverlust, so gilt die bekannte Tatsache, daß man sich eine Verbesserung bei Stoff- bzw. Wärmeübertragung in der Regel nur durch eine überproportionale Zunahme des Druckverlusts erkaufen kann. Von allen bekannten Strukturen hat bei gleichem hydraulischem Radius das gerade glatte Rohr mit Kreisquerschnitt das günstigste Verhältnis von Stoff- bzw. Wärmeübergang zu Druckverlust. Für das eingangs gegebene Beispiel sollen die Einflüsse im folgenden zahlenmäßig abgeschätzt werden.

3.2 Abschätzung von Katalysatorvolumen und Druckverlust

Unter der Näherungsannahme, daß der äußere Stofftransport für die Oxidationsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, lautet die Materialbilanz für die Konzentration c_G der zu oxidierenden Komponente längs des Strömungsweges z :

$$\varepsilon v \frac{dc_G}{dz} = -k_G a_v (c_G - c_s) \quad \text{mit } c_s \approx 0 \quad (9)$$

Wird 99% Umsatz (d.h. Endkonzentration = 1% der Zulaufkonzentration) gefordert, so folgt durch Integration für die Länge der Reaktionszone z_L

$$z_L = - \frac{\ln(0,01) \varepsilon v}{k_G a_v} = 4,6 \frac{\varepsilon v}{k_G a_v} \quad (10)$$

Für das benötigte Reaktorvolumen V_R gilt mit der Fläche A :

$$V_R = z_L A = 4,6 \frac{\dot{V}}{k_G a_v} \quad (11)$$

d.h., V_R ist direkt proportional dem Gasvolumenstrom $\dot{V}$ und umgekehrt proportional dem spezifischen Stoffübergang ($k_G a_v$). Für k_G und a_v finden sich Korrelationen für übliche Schüttgüter z.B. im VDI-Wärmeatlas [19]. Besonders einfach ist ihre Abschätzung im Fall von geraden, laminar durchströmten Kanälen. Nach dem in Abb. 13 sichtbar gemachten Einlaufbereich von etwa 10 Kanaldurchmessern klingt die dimensionslose Stoffübergangszahl Sh (Sherwood-Zahl) auf einen konstanten Wert ab. So gilt für quadratische Kanäle der Kantenlänge d_h (hydraulischer Durchmesser)

$$Sh = \frac{k_G d_h}{D} \approx 3 \quad (12)$$

mit dem Diffusionskoeffizient D der Schadstoffkomponente in Luft (Toluol in Luft bei 600 K: $D = 0,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$). Für die spezifische Oberfläche gilt

$$a_v = \frac{4}{d_h \varepsilon} \quad (13)$$

Unter Vernachlässigung des Einlaufbereichs folgt somit für Monolith-Katalysatoren und quadratischen Kanalquerschnitt

$$k_G a_v \approx \frac{12 D}{d_h^2 \varepsilon} \quad (14)$$

und

$$V_R \approx 0,38 \frac{\dot{V} d_h^2 \varepsilon}{D} \quad (15)$$

Für den Druckverlust gilt in diesem Fall die Hagen-Poiseuille-Gleichung [20]:

$$\Delta p = \frac{32 \eta v_G z_L}{d_h^2} \quad (16)$$

Daraus folgt mit den Gln. (10) und (14)

$$\Delta p = \frac{12,25 \eta}{D} v_G^2 \varepsilon^2 \quad (17)$$

Für Katalysatorschüttungen ergeben sich ähnliche Tendenz Aussagen, wenngleich die Sh-Zahl (Gl. (12)) hier in etwas komplexerer Weise von Geometrie, Stoffwerten und Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Außerdem steigt der Druckverlust im Gegensatz zu Gl. (16) überproportional mit der Geschwindigkeit v an.

Die allgemeine Schlußfolgerungen bleiben aber unverändert. So folgt aus Gl. (15), daß bei gegebenem Luftdurchsatz $\dot{V}$ das benötigte Katalysatorvolumen quadratisch vom hydraulischen Durchmesser abhängt; hingegen hat die geometrische Anordnung (kleiner Strömungsquerschnitt A und große Bettlänge z_L oder großer Strömungsquerschnitt und kurzes Bett) keinen Einfluß auf V_R . Demgegenüber geht der Strömungsquerschnitt über die Strömungsgeschwindigkeit v quadratisch in den Druckverlust ein, wohingegen der hydraulische Durchmesser keine Rolle spielt.

Minimales Katalysatorvolumen bei minimalem Druckverlust wird also durch ein sehr flaches Bett mit großem Strömungsquerschnitt A und kleinem hydraulischen Durchmesser erreicht.

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich nur auf den Katalysator in der Reaktionszone. Für die Zonen des Regenerativwärmeaustauschs gelten gemäß der Äquivalenz von Wärme- und Stofftransport ganz analoge Beziehungen. Die erforderliche Länge der Wärmeaustauschzone hängt gemäß Abb. 6d von der Zündtemperatur T_1 und der Steigung der Temperaturprofilflanke, Gl. (6), ab.

Für eine Abschätzung der Größenordnung sei im folgenden angenommen, daß die Wärmeaustauschzone 4 mal so lang ist wie die Reaktionszone z_L gemäß Gl. (10). Da in einem Matros-Reaktor beide Zonen doppelt vorliegen, folgt ein

Multiplikator 10. Diese Verhältnisse sind einem Vergleich zwischen Kugelschüttung und Monolithkatalysator mit quadratischen Kanälen am eingangs gegebenen Beispiel zugrunde gelegt. In Abb. 14 ist der Gesamtdruckverlust in

Abb. 14. Strömungsdruckverlust über erforderlicher Reaktorlänge für die Bedingungen des Einführungsbeispiels und Reaktionsführung mit periodisch wechselnder Strömungsrichtung. Vergleich zwischen Kugelschüttungen mit quadratischen Monolithkanälen; Parameter ist der jeweilige hydraulische Durchmesser in mm.

Abhängigkeit der Reaktorlänge aufgetragen. Kurvenparameter ist der hydraulische Durchmesser in mm bei gegebener Gasleerrohrgeschwindigkeit v_{leer} (bzw. Eintrittsquerschnitt A). Man erkennt, wie die benötigte Schüttungslänge (bzw. das Katalysatorvolumen) überproportional mit d_h ansteigt, hingegen wird der Gesamtdruckverlust nur unwesentlich von d_h beeinflusst. Wählt man eine größere Gasleerrohrgeschwindigkeit, so kann man den Strömungsquerschnitt entsprechend verkleinern und die Bettlänge vergrößern. Der Druckverlust nimmt allerdings quadratisch mit der Geschwindigkeit zu. Andere Katalysatorformen wie Raschig-Ringe oder Wellenplattenpakete liegen zwischen den gezeichneten Grenzkurven.

3.3 Durchströmung von Monolithen

Die Aussage, daß minimales Bauvolumen bei minimalem Druckverlust durch flache Betten mit großen Strömungsquerschnitt und kleinem hydraulischen Durchmesser zu erreichen ist, stößt bei der praktischen Umsetzung auf Schwierigkeiten. Hauptursachen dafür sind zum einen die Verstopfungsneigung zu enger Kanäle durch mitgeführte Schwebstoffe. Die heute bei Automobilkatalysatoren üblichen Werte von $d_h \approx 1 \text{ mm}$ dürften daher (und aus Herstellungsgründen) bereits nahe der möglichen Untergrenze liegen. Die zweite Schwierigkeit liegt bei der gleichmäßigen Verteilung der Abluft vom Zulaufrohr auf einen großen Strömungsquerschnitt.

Abb. 15 zeigt dazu gemessene Geschwindigkeitsprofile unmittelbar vor Eintritt in den Monolith an einem fertig konfektionierten Automobilkatalysator. Wie die Abbildung zeigt, erfolgt die Zuströmung aus konstruktiven Gründen außermittig, wobei sich die Querschnittsfläche auf einem kurzen Stück um den Faktor 4,5 erweitert. Man erkennt, wie das ankommende Abgas als Freistrah auf die Katalysatoroberfläche auftrifft und ca. ein Drittel der Gesamtfläche mit entsprechend höherer Geschwindigkeit durchströmt. Da der schnell durchströmte Bereich den Gesamtumsatz bestimmt, läßt sich abschätzen, daß der

Abb. 15. Gemessene Geschwindigkeitsprofile vor einem fertig konfektionierten Autoabgaskatalysator der skizzierten Geometrie.

Katalysatorquerschnitt um fast 50% reduziert werden könnte, wenn die Durchströmung gleichmäßig erfolgt. Hier besitzen gekreuzte Wellplatten als Katalysatorträger ein viel günstigeres Verhalten. Bei richtig gewählten Parametern sorgen sie auch bei ungleichmäßiger Anströmung für eine schnelle Quervermischung. Das zeigt beispielhaft Abb. 16, wo mit der vorstehend genannten Sichtbarmachungstechnik ein Tracerpuls lokal zugegeben wurde. Man erkennt, wie er schnell über die ganze Paketbreite verteilt wird [18].

Abb. 16. Mischverhalten in Wellplattenpaketen geeigneter Struktur bei punktförmiger Tracer-Zugabe [18].

4 Schlußbetrachtungen

Wegen der meist niedrigen Schadstoffkonzentration erfordert die klassische Reaktionsführung der oxidativen Abluftreinigung entweder einen Zusatzbrennstoff oder sehr große Flächen für den indirekten Wärmerücktausch. Demgegenüber erlaubt eine neuartige Reaktionsführung mit direktem – regenerativem – Wärmeaustausch eine weitgehende Wärmerückkopplung bei kompaktem Bauvolumen. Zwei unterschiedliche Varianten mit festen Betten und periodischem Wechsel der Strömungsrichtung („Matros-Fahrweise“) oder mit rotierendem Festbett wurden diskutiert. In beiden Fällen ermöglicht ein Mittenabzug die nahezu vollständige Auskopplung der Verbrennungswärme auf dem höchsten im Reaktor vorliegenden Temperaturniveau.

Durch die direkte Wärmerückkopplung unterscheidet sich das Reaktorverhalten deutlich von dem herkömmlicher Festbettreaktoren. Eine Analogiebetrachtung zum Verhalten eines Festbettreaktors mit integriertem Gegenstromwärmetausch erlaubt aber die Ableitung einfacher Beziehungen, mit denen das Reaktorverhalten abgeschätzt werden kann.

Da die Katalysatorschüttung zugleich als Regenerativwärmeaustauscher dient, ist der Einsatz der Katalysatormenge größer als beim konventionellen Verfahren. Dieser Nachteil kann durch kurze Umschaltzyklen und die Verwendung inerter Randzonen gemindert werden. Sind die inerten Randzonen zu lang, ergeben sich allerdings unnötig hohe Reaktortemperaturen.

Prinzipiell ist das Verfahren auch für die thermische Oxidation geeignet, wenn einerseits die Verweilzeit im heißen Bereich für eine vollständige Oxidation ausreicht, andererseits die Maximaltemperatur so beschränkt werden kann, daß keine NO_x -Bildung auftritt.

Bei der Bestückung des Reaktors besteht die Wahl zwischen herkömmlichen Schüttungen und geordneten Strukturen. Für Monolithkatalysatoren mit geraden parallelen Kanälen wurden mit der Annahme von stoffübergangskontrollierter Reaktion die maßgebenden Beziehungen zwischen Katalysatorvolumen, Bettlänge, Druckverlust und Kanaldurchmesser angegeben. Ein Vergleich zeigt die Vorteile von Monolithkatalysatoren gegenüber Kugelschüttungen. Allerdings muß bei Monolithkatalysatoren für eine sorgfältige Strömungsgleichverteilung gesorgt werden.

Eingegangen am 27. Dezember 1990 [B 5611]

Formelzeichen

A	Querschnittsfläche
a_v	spezifische Oberfläche, $\text{m}^2/\text{m}^3_{\text{Reaktor}}$
c	Konzentration
c_{pG}	Wärmekapazität (Gas)
c_s	Wärmekapazität (Feststoff)
d_h	hydraulischer Durchmesser
D	molekularer Diffusionskoeffizient Schadstoff/Luft
g	Massenanteil oxidierbare Komponente
G_z	Querschnittsbelastung
Δh_v	molare Verbrennungswärme
k_G	Stoffübergangskoeffizient
l	Länge
L	Katalysatorbettlänge
$\dot{m}$	Massenstrom
$\dot{m}_M$	Massenstrom Mittenabzug
Sh	Sherwood-Zahl

Δp	Druckverlust
t	Zeit
T	Temperatur
T_1	Zündtemperatur
ΔT_{ad}	adiabate Temperaturerhöhung
ΔT	Temperaturhub im Reaktor
U_w	Wärmeübergangskoeffizient
v	Strömungsgeschwindigkeit im Kanal
v_{leer}	Leerrohrgeschwindigkeit
V	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
w	Wanderungsgeschwindigkeit der Temperaturfront
X	Umsatz
z	Ortskoordinate
z_L	Länge der Reaktionszone

Griechische Buchstaben

ε	Lückengrad des Festbettes
λ	Wärmeleitfähigkeit
η	Viskosität
ρ	Dichte
τ	Halbperiodendauer

Indices

eff	Effektivwert
G	Gasphase
l	Austritt
max	Maximalwert
R	Reaktor
S	Feststoff
o	Eintritt

Literatur

- [1] *Matros, Y. S.*: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 43, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [2] *Matros, Y. S.*: Chem. Eng. Sci. 45 (1990) S. 2097/2102.
- [3] *Boreskov, G. K.; Bunimovich, G. A.; Matros, Y. S.; Ivanov, A. A.*: Int. Chem. Eng. (1982) S. 335/342.
- [4] *Kiselev, O. V.; Matros, Y. S.*: Combust. Explos. Shock Waves (USSR) 16 (1980) S. 152/157.
- [5] *Wicke, E.; Vortmeyer, D.*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 63 (1959) S. 145/152.
- [6] *Gilles, E. D.*: Chem. Eng. Sci. 29 (1974) S. 1211/1216.
- [7] *Ruppel, W.*: Dissertation, Univ. Stuttgart 1980.
- [8] *Eppe, U.*: Fortschr.-Ber. VDI-Z. Reihe 8, Nr. 129, VDI-Verlag, Düsseldorf 1987.
- [9] *Metha, P. S.; Sams, W. N.; Luss, D.*: AIChE J. 27 (1981) S. 234/245.
- [10] *Pinjale, V.; Chen, Y. C.; Luss, D.*: AIChE J. 34 (1988) S. 1663/1672.
- [11] *Chen, Y. C.; Luss, D.*: AIChE J. 35 (1989) S. 1148/1156.
- [12] *Eigenberger, G.*: Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983) S. 503/515.
- [13] *Eigenberger, G.; Nieken, U.*: Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988) S. 1070/1071.
- [14] *Kolios, G.; Nieken, U.; Eigenberger, G.*: in Vorbereitung.
- [15] *Eigenberger, G.; Nieken, U.*: Chem. Eng. Sci. 42 (1988) S. 2109/2115.
- [16] Prospekte der Firma Kraftanlagen Heidelberg – Combustion-Engine.
- [17] *Kottke, V.; Blenke, H.*: Verfahrenstechnik (Mainz) 16 (1982) S. 504/509.
- [18] *Gaiser, G.; Kottke, V.*: Chem.-Ing.-Tech. 61 (1989) S. 729/731.
- [19] VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag, Düsseldorf 1984, 4. Aufl.
- [20] *Eppler, R.*: Strömungsmechanik. Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden 1975.

Buchbesprechung

Römpf Chemie Lexikon, Bd. 3: H–L. Herausgeg. von *J. Falbe* und *M. Regitz*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York 1990, 9., erweit. u. neubearb. Aufl., XII, 902 S., Ln., DM 248,-.

Wenn ein Werk wie das Römpf Chemie Lexikon über 40 Jahre Bestand hat, wenn es in dieser Zeit mehrere Auflagen erlebte, dann handelt es sich um ein erfolgreiches Werk. Der vorliegende 3. Band der 9. Auflage enthält – die Laune des Alphabets will es so – ausführliche Artikel über Halbleiter (6 1/2 Spalten), Hormone (9 Spalten), das Immunsystem (3 1/2 Spalten), IR-Spektroskopie (6 1/2 Spalten), Katalyse (11 1/2 Spalten), Kernreaktoren (13 Spalten) und Laser (5 Spalten).

Auch dieser Band vermittelt also, wie die beiden vorhergehenden, sehr viel Wissen aus unterschiedlichen Gebieten. Umso bedauerlicher sind sachliche Fehler, z.B. im Beitrag über die neuen oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter:

Es trifft nicht zu, daß Lanthanoxocuprat, La_2CuO_4 , eine supraleitende Verbindung ist, wie auf S. 1820 behauptet wird (rechte Spalte, 12. Zeile von unten). Dazu wird es erst durch die Substitution von etwas La^{3+} durch Sr^{2+} oder Ba^{2+} : Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \approx 0,2$) werden bei $T = 35^\circ\text{K}$ supraleitend (vergl. *C. Poliis et al.*, Z. Phys. B 66, 141 (1987) und *J. D. Jorgensen et al.*, Phys. Rev. Lett. 58, 1024 (1987)).

Bei dem als Beispiel für einen Hochtemperatur-Supraleiter mit einer besonders hohen Sprungtemperatur vorgestellten Oxocuprat $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (vergl. S. 1820, rechte Spalte, 1. Zeile von unten) handelt es sich in Wirklichkeit um die nichtstöchiometrische Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit $x \approx 0,3$ und $T = 90^\circ\text{K}$ (vergl. *M. K. Wu et al.*, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)). Die Supraleitfähigkeit dieser Verbindung hängt stark von den Präparationsbedingungen ab (*E. Kemnitz et al.*, Mat. Res. Bull. 25, 1019 (1990)).

Der Artikel über Hochtemperatur-Supraleiter wird in der vorliegenden Form seinem Thema nicht gerecht und bedarf einer gründlichen Revision unter Berücksichtigung des Mechanismus der Supraleitung und der Kristallstrukturen.

Zum Stichwort „Kumulene“ ist zu bemerken, daß die Formel für Kohlenboxid $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ lautet und nicht $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$, wie auf S. 2395 irrtümlich angegeben wird (linke Spalte, 7. Formel von oben).

In der Biographie *Jean-Marie Lehn*s wurde der Chemienobelpreis vergessen, den er 1987 gemeinsam mit *Charles J. Pedersen* und *Donald J. Cram* für die „Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischer Wechselwirkung von hoher Selektivität“ erhielt (vergl. S. 2479, linke Spalte).

Die genannten Unzulänglichkeiten sind in einem Nachschlagewerk dieses Anspruchs schon mehr als befremdlich und schmälern seinen Gebrauchswert empfindlich.

[BB 2825] *P. Machmer*, Offenbach