

Katalytische Wandreaktorkonzepte für MSA-Synthese und Methanol-Dampfreformierung

Von der Fakultät Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Carsten Becker
geboren in Berlin

Hauptberichter : Prof. Dr.-Ing. G. Eigenberger
Mitberichter : Prof. Dr.-Ing. G. Emig

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2002

Institut für Chemische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart
2002

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart.

Prof.-Dr.-Ing. G. Eigenberger möchte ich für die Betreuung der Arbeit ganz besonders danken. Er hat mir die erforderlichen Freiheiten als auch vielen wertvolle Ratschläge gegeben. Seine schier unerschöpfliche Begeisterung für die Lösung wissenschaftlicher Probleme wird mir immer ein Vorbild sein.

Prof.-Dr. G. Emig danke ich für die Übernahme des Mitberichts. Für die fruchtende Zusammenarbeit und freundliche Unterstützung auf dem Gebiet der MSA-Synthese möchte ich mich ausdrücklich bedanken.

Mein großer Dank gilt Herrn Friedrich, der mir durch seine sprichwörtlich konstruktive Arbeit meine experimentellen Arbeiten erst ermöglichte.

Nicht zuletzt durch die kollegiale und freundliche Atmosphäre habe ich mich am Institut stets sehr wohl gefühlt. Mein tiefer Dank gilt dabei Gregor Kolios und Jörg Frauhammer, die mir mit ihrem Rat zur Seite gestanden haben. Durch ihre persönliche, jeweils für sich eigene Art sind sie für mich zu Vorbildern geworden. Meine Zeit am ICVT wird mir dank meiner lieb gewonnenen Kollegen und Freunde, darunter Axel Salden, Sven Thate, Aristides Morillo, Clemens Brinkmeier, Frank Opferkuch Steffen Springmann, Claudia Schopf, Oliver Borchers und Wolfgang Lengerer eine unvergessene bleiben.

Der Werkstatt, allen voran Herrn Hildinger und Herrn Schuhmacher, sowie Herrn Ferreau und Herrn Lorenz danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung.

Den Hiwis, sowie Studien- und Diplomarbeitern möchte ich für ihre persönliche Unterstützung danken. Stellvertretend für sie stehen Jochen Unfried und Holger Wörner, deren Arbeiten mir wichtige Impulse gaben.

Der Bayer AG, Leverkusen, und der Adam Opel AG, Mainz-Kastel, danke ich für die freundliche Zusammenarbeit und finanzielle Unterstützung, insbesondere meinen Projektleitern Thomas Daszkowski und Erwin Dieterich von der Bayer AG und Herrn Ingo Hermann von der Adam Opel AG für ihre kooperative Zusammenarbeit.

Am Ende steht mein Wunsch, dass dieses Institut seine Außergewöhnlichkeit beibehält, an dem sowohl Spaß an der Wissenschaft als auch gegenseitige Einsatzbereitschaft zu einer großen Leistungsfähigkeit beitragen.

Oktober 2002

Carsten Becker

II

Willst Du ein Schiff bauen, rufe nicht die
Menschen zusammen, um Pläne zu machen, die
Arbeit zu verteilen, Werkzeuge zu holen und Holz
zu schlagen, sondern lehre sie die Sehnsucht nach
dem großen Meer.

Antoine de Saint-Exupéry

Für meine Frau Silke und meiner Tochter Carolin-Sophie

Inhaltsverzeichnis

Formelverzeichnis	VIII
Summary	XII
Zusammenfassung	XVIII
1 Einleitung und Ziele	1
1.1 Problemdarstellung	1
1.2 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	4
2 Stand der Technik der MSA-Synthese	6
2.1 Wirtschaftliche Bedeutung von MSA und Verwendungszwecke	6
2.2 Produktionsverfahren und Reaktorsysteme	7
2.2.1 Benzoloxidation	7
2.2.2 Oxidation von <i>n</i> -Butenen	8
2.2.3 MSA als Nebenprodukt der PSA-Synthese	8
2.2.4 Oxidation von <i>n</i> -Butan	8
2.3 Zusammenfassung und Motivation	11
3 Grundlagen der MSA-Synthese	14
3.1 Mechanistische Vorstellung	14
3.2 MSA-Katalysator	15
3.3 Charakterisierung des Katalysators	18
3.3.1 Porenradienverteilung	18
3.3.2 Kalzinierung und Aktivierung des Katalysators	23
3.3.3 Der aktive Sauerstoff	25
3.3.4 Einfluß des <i>P/V</i> -Verhältnisses	25
3.4 Beschichtung des Katalysatorträgers	26
3.5 Aktivierung des Katalysators	29
3.6 Zusammenfassung	31
4 Versuchsaufbau	34
4.1 Gesamtanlage	34

4.2	Versuchsreaktoren	36
4.2.1	Der katalytische Rohrreaktor	36
4.2.2	Der katalytische Wandreaktor	37
4.3	Analytik	38
4.3.1	Kalibrierung	43
4.3.2	Probleme der Analytik	43
4.4	Steuerung der Anlage und Meßwerterfassung	44
5	Experimentelle Untersuchungen	46
5.1	Reaktionstechnische Untersuchungen im Rohrreaktor	46
5.1.1	Einfluß von Transportlimitierungen	47
5.1.2	Strömungsprofil	49
5.1.3	Temperaturprofile der MSA-Synthese im Rohrreaktor	49
5.1.4	Einfluß der Feedkonzentration	53
5.2	Experimentelle Ergebnisse im Wandreaktor	54
5.2.1	Einfluß von Transportlimitierungen	54
5.2.2	Axiale Profilverläufe im katalytischen Wandreaktor	56
5.2.3	Einfluß der Temperatur	59
5.2.4	Einfluß der Butankonzentration	64
5.2.5	Einfluß der Sauerstoffkonzentration	67
5.2.6	Einfluß der Querschnittsbelastung	69
5.2.7	Einfluß der Katalysatorschichtdicke	71
5.2.8	Reaktionsgasnachspeisung	73
5.2.9	Nichtisotherme Fahrweise im katalytischen Wandreaktor	74
5.3	Zusammenfassung und erste Schlußfolgerungen	78
6	Kinetik der MSA-Synthese	79
6.1	Reaktionssystem der MSA-Synthese	79
6.1.1	Struktur des Optimierungsprogrammes	80
6.1.2	Numerische Lösungsmethode	81
6.2	Kinetikmodelle	82
6.2.1	Redox-Modell (Mars- van Krevelenmechanismus)	83
6.2.2	Eley-Rideal-Modell	84
6.2.3	Langmuir-Hinshelwood-Modell	87
6.3	Kinetische Untersuchungen im KFBR	89
6.4	Kinetische Untersuchungen im KWR	94
6.4.1	Modell des katalytischen Wandreaktors	94
6.5	Ergebnisse der Optimierungsrechnungen	96
6.5.1	Eley-Rideal-Modell	96
6.5.2	Sharma-Modell	99
6.5.3	Redoxmodell	99
6.6	Zusammenfassung	106

7	Einfluß von Porendiffusion	107
7.1	Kennzahlen und Bewertungsmethoden	108
7.2	Numerische Lösungsmethode	109
7.3	Einfluß der Porendiffusion im Hot-Spot-Bereich	109
7.4	Zusammenfassung	110
8	Vergleich der Reaktorkonzepte	115
8.1	Modell des katalytischen Festbettreaktors	115
8.1.1	Modellannahmen	116
8.1.2	Quasihomogene Energiebilanz	117
8.1.3	Materialbilanz der Gasphase	118
8.1.4	Materialbilanz der Feststoffphase	119
8.1.5	Druckabfallbeziehung	119
8.1.6	Anfangs- und Randbedingungen	119
8.2	Modell des katalytischen Wandreaktors	120
8.2.1	Modellannahmen	121
8.2.2	Materialbilanz der Gasphase	121
8.2.3	Materialbilanz der Katalysatorphase	121
8.2.4	Energiebilanz der Gasphase	121
8.2.5	Energiebilanz der Katalysatorphase	122
8.2.6	Energiebilanzen des Katalysatorträgers und der Reaktorwand .	122
8.2.7	Wärme- und Stoffübergang zwischen Gasraum und Katalysator	123
8.2.8	Druckabfall im katalytischen Wandreaktor	123
8.3	Numerische Berechnungsmethode	123
8.4	Temperaturverhalten beider Reaktorkonzepte	124
8.4.1	Vergleichsgrundlage	124
8.4.2	Ausbeuteverhalten beider Reaktorkonzepte bei Änderung der Kühlmitteltemperatur	124
8.5	Reaktionsführung mit getrennten Kühlkreisläufen	129
8.5.1	Simulationsergebnisse	130
8.6	Einfluß der Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorträgers	131
8.7	Zusammenfassung	134
9	Das Faltreaktorkonzept	136
9.1	Reaktionssystem der Reformierung	137
9.1.1	Kinetische Voruntersuchungen im Festbettreaktor	137
9.1.2	Reaktionskinetik	141
9.2	Das Modell des Gegenstrom-Faltreaktors	145
9.2.1	Grundlagen und Prinzip des Gegenstrom-Faltreaktors	145
9.2.2	Modellannahmen	147
9.2.3	Modellgleichungen	147
9.2.4	Transportparameter	152
9.2.5	Simulationsparameter	153

9.3	Einfluß von Wärmetransportparametern	153
9.4	Optimierung der Temperaturführung	156
9.4.1	Wahl der Brenngaszusammensetzung	156
9.4.2	Zur Temperaturführung der Wasser-Gas-Shift Reaktion	157
9.4.3	Lage des Brenngaskatalysators	162
9.4.4	Brenngaszwischenpeisung	163
9.5	Einfluß der Spaltweite	166
9.6	Experimentelle Überprüfung des Konzeptes	167
9.6.1	Konstruktion des 1 kW-Reformers	169
9.6.2	Versuchsanlage	169
9.6.3	Inbetriebnahme des Gegenstromreaktors	172
9.7	Zusammenfassung und Bewertung	178
A	Einzelne Komponenten der Versuchsanlagen	179
A.1	Der Festbettrohrreaktor	179
A.2	Der katalytische Wandreaktor	179
A.3	Katalysatorträgerplattenpaar des Wandreaktors	179
A.4	Der Gegenstromreaktor	179
B	Herleitung kinetischer Modelle für die MSA-Synthese	184
B.1	Eley-Rideal-Modell von <i>Uihlein</i>	184
B.2	Redox-Modell	185
B.3	Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	186
B.4	Weitere Ergebnisse der Optimierungsrechnungen	189
B.4.1	Eley-Rideal-Modell	189
B.4.2	Langmuir-Hinshelwood-Modell	191
B.4.3	Redoxmodell	193
C	Geometrieparameter	195
C.1	Zur Geometrie des katalytischen Wandreaktors	195
C.1.1	Berechnung der Phasenanteile	196
C.1.2	Berechnung der geometrischen Oberflächen	196
C.1.3	Berechnung der Wärmeleitungsströme im Wandreaktor	196
C.2	Zur Geometrie des Faltreaktors	198
C.2.1	Katalysatorträger	198
C.2.2	Phasenanteile	200
C.2.3	Spezifische Oberflächen	201
D	Stoffwerte und Modellparameter	202
D.1	Stoffwerte für die MSA-Synthese	202
D.2	Stoffwerte für die Methanolreformierung	202
D.3	Kinetikparameter der Methanol-Dampfreformierung	204
D.4	Wärmetransport im gekühlten Festbettreaktor	205

D.5	Wärmeübergang zwischen Fluid und Partikel	207
D.6	Diffusionskoeffizient	209
D.7	Stoffübergang zwischen Partikel und Fluid	210
E	Erläuterungen zur Orthogonalen Kollokation	211
E.1	Theoretische Grundlagen	211
E.1.1	Beispiel zur Berechnung der Kollokationspunkte	214
E.2	Praktische Anwendung und Umsetzung der OC	215
	Literaturverzeichnis	218

Formelverzeichnis

Lateinische Symbole

a^{BET}	$[\frac{m^2_{Ofl}}{m^3}]$	BET-Oberfläche
a^S	$[\frac{m^2}{m^3}]$	spezifische Oberfläche
A	$[m^2]$	Fläche
b	$[m]$	Reaktorbreite
B_0		Permeabilität, Parameter des DGM-Modells
c	$[\frac{mol}{m^3}]$	Konzentration
c_p	$[\frac{kJ}{kg K}]$	spezifische Wärmekapazität
d_p	$[m]$	Pelletdurchmesser
d_i	$[m]$	Rohrdurchmesser
f_1	$[\frac{kg}{m^3 s}]$	Parameter der Ergun-Gleichung
f_2	$[\frac{kg}{m^4}]$	Parameter der Ergun-Gleichung
f_{app}	$[-]$	Reibungsbeiwert
Δg_R	$[\frac{kJ}{kmol}]$	freie Gibb'sche Enthalpie
h	$[m]$	Höhe
D	$[\frac{m^2}{s}]$	Diffusionskoeffizient
Da	$[-]$	Damköhler-Zahl
Δh_R	$[\frac{kJ}{mol}]$	Reaktionsenthalpie
E_i	$[\frac{kJ}{kmol}]$	Aktivierungsenergie
f	$[-]$	Wert der Zielfunktion für die Parameteranpassung
geo	$[-]$	Geometrieparameter
J_j	$[\frac{mol}{m^2 s}]$	Molenstromdichte der Komponente j
k_i	$[\frac{kmol}{kg_{kat} s}]$	Aktivitätskoeffizient
K_j	$[1/Pa]$	Adsorptionskonstante
L	$[m]$	Länge
\dot{m}_z^0	$[\frac{kg}{sec}]$	Massenstromdichte, bezogen auf den freien Gesamtquerschnitt
\dot{m}_z	$[\frac{kg}{sec}]$	Massenstromdichte, bezogen auf Gasquerschnittsfläche
\dot{M}_z^+	$[\frac{g}{h}]$	Zulaufmassenstrom
MW	$[\frac{kmol}{kg}]$	Molekulargewicht

n_{fg}	$[-]$	Anzahl der Brenngaskanäle
n_{Ref}	$[-]$	Anzahl der Reformiergaskanäle
Nu	$[-]$	Nusselt-Zahl
p	$[bar]$	Druck
p_j	$[bar]$	Partialdruck der Komponente j
PE	$[-]$	Péclet-Zahl
Pr	$[-]$	Prandtl-Zahl
r	$[m]$	Radius
\mathcal{R}	$[\frac{kJ}{kmol K}]$	universelle Gaskonstante = $8.314 \frac{kJ}{kmol K}$
Re	$[-]$	Reynolds-Zahl
RG	$[\frac{1}{h}]$	Raumgeschwindigkeit
R_t	$[m]$	Rohrradius
s	$[m]$	Wandstärke
S	$[-]$	Selektivität
Sh	$[-]$	Sherwood-Zahl
T	$[K]$	Temperatur
U_w	$[\frac{W}{m^2 K}]$	Wärmedurchgangskoeffizient
V	$[m^3]$	Volumen
\dot{V}	$[\frac{m^3}{s}]$	Volumenstrom
v	$[\frac{m}{s}]$	Geschwindigkeit
w_j	$[\frac{kg_j}{kg_{ges}}]$	Massenanteil der Komponente j
x_{fg}	$[m]$	Position des Brenngaskatalysators
x_{ZE}	$[m]$	Position der Zwischeneinspeisung
X	$[-]$	Umsatz
Y	$[-]$	Ausbeute
y_j	$[\frac{mol_j}{mol_{ges}}]$	Molanteil der Komponente j
z	$[m]$	Ortskoordinate

Griechische Symbole

α	$[\frac{W}{m^2 K}]$	Wärmeübergangskoeffizient
β	$[\frac{m}{s}]$	Stoffübergangskoeffizient
ε	$[\frac{m^3}{m_{ges}^3}]$	Phasenanteil
ε^G	$[\frac{m_{Gas}^3}{m_{ges}^3}]$	Gasgehalt
ε_p	$[\frac{m_{Gas}^3}{m_{Pellet}^3}]$	Porenvolumen
η	$[Pa \cdot s]$	dynamische Viskosität
η_i	$[-]$	Porenwirkungsgrad der Reaktion i
η	$[-]$	Wirkungsgrad
λ	$[\frac{W}{m K}]$	Wärmeleitfähigkeit
λ^{rad}	$[\frac{W}{m K}]$	radiale Wärmeleitfähigkeit

ν	$[\frac{m^2}{s}]$	kinematische Viskosität
ν_{ij}	$[-]$	stöchiometrischer Koeffizient
Φ	$[\frac{nl}{g_{kat} h}]$	Katalysatorbelastung
ρ	$[\frac{kg}{m^3}]$	Dichte
Ψ	$[\frac{kg_{cat}}{m^2}]$	Katalysator-Belegungsdichte
τ	$[-]$	Labyrinth-Faktor, Parameter des DGM
τ_N	$[\frac{m^3}{m^3_R s}]$	Verweilzeit, bezogen auf Normzustand
ξ	$[m]$	Pelletkoordinate

Indices

<i>am</i>	Umgebung
<i>ax</i>	axial
<i>c</i>	Kühlung
<i>eff</i>	effektiv
<i>fg</i>	Brenngas
<i>ges</i>	gesamt
<i>hydr</i>	hydraulisch
<i>i</i>	Reaktion
<i>j</i>	Komponente
<i>G</i>	Gasphase
<i>GG</i>	Gleichgewicht
<i>Kat</i>	Katalysatorphase
<i>Kn</i>	Knudsen
<i>N</i>	Normzustand
<i>rad</i>	radial
<i>ref</i>	Reformiergas
<i>R</i>	Reaktor
<i>S</i>	Feststoff, Katalysator
<i>t</i>	Rohr
<i>Spalt</i>	Spalt
<i>V</i>	volumetrisch
<i>w</i>	Wand

Chemische Symbole und Abkürzungen

Al_2O_3	Aluminiumoxid
<i>Bu</i>	Butan
CH_3OH	Methanol
<i>CO</i>	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid

<i>CuO</i>	Kupferoxid
DGM	Dusty-Gas-Modell
<i>EO</i>	Ethylenoxid
<i>H₂</i>	Wasserstoff
<i>H₂O</i>	Wasser
KFBR	Katalytischer Festbettreaktor
KWR	Katalytischer Wandreaktor
LDF	linearer Triebkraftansatz (linear driving force)
<i>MeOH</i>	Methanol
<i>MSA</i>	Maleinsäureanhydrid
<i>N₂</i>	Stickstoff
<i>O₂</i>	Sauerstoff
OEG	Obere Explosionsgrenze
<i>PSA</i>	Phtalsäureanhydrid
<i>Sfc</i>	oberflächenbezogen
<i>S/M</i>	Steam-to-Methanol Verhältnis
UEG	Untere Explosionsgrenze
<i>(VO)₂P₂O₇</i>	Vanadylpyrophosphat
<i>ZnO</i>	Zinkoxid

Summary

The limited radial heat transfer of catalytic packings in the tubes of fixed bed reactors may result in temperature excursions (hot-spot or cold-spot) in case of strongly exothermic or endothermic reactions.

Especially in the case of partial oxidations, heat transfer limitations cause a high parametric sensitivity combined with a loss of product selectivity at high conversions. In case of endothermic reactions like steam-reforming the limited heat transfer from the heat carrier to the catalyst results in reduced catalyst efficiency in the main reaction zone.

Whereas in the last decades new pellet geometries with improved radial heat transfer properties as well as structured catalytic packings (e.g. Sulzer Katapak) were developed, the main problem of radially non-uniform bed temperatures has not been solved yet.

The basic idea of this work is the development of new catalytic fixed bed reactors which are based on a catalytic wall reactor concept and to demonstrate the improvements due to well controlled reaction temperatures compared with conventional fixed bed reactors. The partial oxidation of *n*-butane to maleic anhydride (MA), an important industrial process with about 1 *Mio. tons* MA per year worldwide, was chosen as an example for a strongly exothermic reaction. Chapter 2 gives an overview of the several MA processes and its economical importance. Initially the hot-spot behaviour in the main reaction zone was considered the main source of limited selectivities at high conversions, so that isothermal operation would be desirable for higher yields. Therefore, two laboratory reactors, a conventional fixed bed reactor and a new catalytic wall reactor, were developed and integrated into a fully automated laboratory plant equipped with a gaschromatograph for on-line product analysis. As described in chapter 4, both reactors were equipped with several withdrawals, so that axial concentration profiles could be measured. Additionally, both reactors contained an axially moveable thermocouple, so that axial temperature profiles could be measured. In both reactors, basically the same catalyst, vanadyl pyrophosphate $(VO)_2P_2O_7$, was used. The catalyst for the fixed-bed reactor was prepared in form of small crushed cylindrical pellets, whereas for the catalytic wall reactor a suitable coating technique had to be developed, as described in chapter 3.

Chapter 5 shows that the operation of maleic anhydride synthesis in a catalytic wall reactor has the following differences and advantages as compared to a fixed-bed

reactor:

- The isothermal operation of MA synthesis using the catalytic wall reactor is possible in a broad range of operation conditions. Even at high temperatures above 460°C with high total oxidation rates and full conversion, no hot-spot behaviour of the catalytic wall reactor could be observed. On the other side, the fixed bed reactor tube with a small inner diameter of only 11 mm , filled with crushed catalyst with an equivalent diameter of 2 mm , showed the typical hot-spot temperature profiles of MA synthesis in catalytic packed fixed bed reactors at reactor wall temperatures above 390°C .
- The overall yield under comparable conditions obtained with the catalytic wall reactor was $8 - 10\%$ higher than in the fixed bed reactor. However, it could be shown in chapter 8 by reactor simulations that the improvement realistically lies in a range of $2 - 4\%$. The reason for this discrepancy is attributed to a lower activity of the catalyst pellets compared to the catalytic coatings of the wall reactor.
- The maximum yield of 42% in the fixed bed reactor was obtained at reactor wall temperatures (cooling temperature) of about 400°C whereas under comparable residence times (related to the catalyst mass), a maximal yield of 50% was achieved in the catalytic wall reactor at a constant temperature of 420°C .

Further experimental kinetic investigations of the MA synthesis in both types of reactors can be summarized as follows:

- The measured selectivity profiles towards MA within the fixed bed reactor showed the expected decreasing over the reactor length. Quite surprisingly, in the catalytic wall reactor the selectivity increased over the length.
- Besides of the reaction temperature, the overall conversion is mainly affected by the *n*-butane feed concentration: an increase of the feed concentration causes a remarkable decrease of conversion. On the other side, the selectivity towards MA is slightly increased. But in total, the yield is decreased. To achieve high conversions of *n*-butane of 90% at high selectivities of about $50 - 60\%$, a *n*-butane feed concentration lower than $2\text{ Vol}\%$ is therefore recommended.
- The residence time has only a slight effect on MA-selectivity but influences the *n*-butane conversion. Residence times of $3 - 4\text{ sec}$ (at standard conditions) had to be used to ensure high conversions $> 80\%$.
- A stability of MA under oxidizing conditions has been shown experimentally in the catalytic wall reactor. Even at temperatures of 440°C the MA oxidation rate is slow and therefore the MA consecutive reaction has only a small influence under normal industrial operation conditions.

- Simulating a hot-spot behaviour by imposing a respective temperature wall profile in the catalytic wall reactor, the MA selectivity was almost unchanged.
- Wall reactor experiments with an increasing temperature profile (linearly or step-wise), beginning with a low temperature of about $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ showed to increase the overall MA yield by about 2–3%. This is an important finding when considering a fixed bed reactor separated into two or more cooling zones.
- The influence of total catalyst mass was investigated in the catalytic wall reactor by using three different wall thicknesses of the catalyst coating. The experimental results showed clearly that the overall conversion strongly depends on the catalyst mass, whereas the MA selectivity is not affected. As the coating thickness has no influence on MA selectivity, inner pore diffusion limitation in the catalyst can be neglected.

In chapter 6 the experimental results of both reactors were used to derive a suitable kinetic model. Assuming the typical triangular scheme of partial oxidation reactions containing the synthesis, total oxidation and consecutive reaction of the product MA, three published models (Eley-Rideal-, Redox-, Langmuir-Hinshelwood-mechanism) were tested. Under normal industrial operation conditions all models can interpret the experimental data sufficiently well. The results of a variation of the feed concentration however, can only be sufficiently described by the Eley-Rideal-model. As described in chapter 3, the synthesis of MA is one of the most complex reactions performed industrially, so that all of the used models represent only a rough simplification of the true reaction. None of the mentioned models can interpret the increasing MA selectivity in the catalytic wall reactor. It is thought, that the total oxidation of *n*-butane follows a more complex reaction path than proposed in this work. However, the dependencies of temperatures and feed concentrations could be well represented within $\pm 20\%$ accuracy by using the Eley-Rideal-model, which was originally proposed by Uihlein [90]. The evaluation of kinetic parameters was complicated due to the fact that the different coatings showed different activities related to the catalyst mass. It was decided to fit the parameters to all experiments with the different coatings to obtain mean values.

The influence of pore diffusion on MA selectivity was discussed in detail in chapter 7. Since first calculations in chapter 5 using the Damköhler number could not exclude pore diffusion limitations explicitly, detailed simulation studies of the MA synthesis in the catalyst pellet using two of the investigated kinetic models in a fixed bed reactor were performed. As a result, pore diffusion limitations within the crushed pellets used in the laboratory fixed bed reactor can be neglected. In industrial reactors with catalyst pellets having a diameter of 4 mm or more, the catalyst efficiency in the main reaction zone may drop well below 90%. As mentioned above, pore diffusion limitations within the catalytic wall reactor could be neglected.

Detailed reactor simulations in chapter 8 of the fixed bed as well as the catalytic wall reactor under comparable industrial operating conditions demonstrated the influence of the radial heat transfer limitation in detail:

- For the description of the MA synthesis in a cooled fixed bed reactor, the use of a spatial one-dimensional reactor model is sufficient since the results of a more detailed two-dimensional model proved to be comparable. The catalytic wall reactor can also be described sufficiently by a one-dimensional two-phase model.
- The calculated improvement of the yield obtained in the catalytic wall reactor, based on the same activity of the catalyst, is about 2 – 4 %.
- The sensitivity of the fixed bed reactor towards the cooling temperature is very high. As calculated, the optima of yield in the fixed bed reactor are very close to runaway conditions, caused by the radial heat transfer limitations. In an industrial multitubular reactor with thousands of tubes differences in operating conditions and catalyst activity are unavoidable. This means that the operating conditions have to consider a safety-margin to prevent runaway of the most sensitive reactor tubes. This results in an operation with sub-optimal yield. On the other hand, the catalytic wall reactor showed negligible sensitivity towards cooling temperature, so that runaway can always be excluded. Therefore, it is possible, to operate the catalytic wall reactor at the most economical point because no safety-margin is needed.
- Simulation studies of a fixed bed reactor with two separate cooling zones showed (in accord with the catalytic wall reactor experiments) that the reactor performance and the MA yield as compared to one cooling zone can be inherently improved. Then, the fixed bed reactor behaviour is comparable with that of the catalytic wall reactor, if the length of the two cooling zones and the cooling temperatures are well adjusted.

Concerning the MA synthesis in a catalytic wall reactor the overall results can be summarized as follows:

- The catalytic wall reactor represents a well suitable tool for kinetic investigations, allowing new insights into reaction performances since the reaction temperatures are well defined. Additionally, the influence of catalyst mass can be easily explored by varying the thickness of the catalyst coatings.
- As the MA synthesis is not affected by the hot-spot behaviour as initially thought of, the benefits for industrial application seems not to be strong enough to justify a totally new reactor design. A fixed bed reactor with two or more cooling zones may be a good compromise of reactor performance and constructive efforts.

The second part of this work starts with chapter 9. Here, a new kind of catalytic wall reactor, called the folded wall reactor, was developed and investigated forming multiple reaction channels of only a few millimeters of height. The endothermic reaction of methanol-steam-reforming was set on focus because of its importance in

hydrogen production for use in fuel cells. As shown in the first part of this work, the catalytic wall reactor concept offers excellent radial heat transfer properties. The basic idea of the second concept was therefore to couple the exothermic hydrogen oxidation on one side of the folded wall with the endothermic steam-reforming on the other side, avoiding high temperature differences between both fluids. As compared to other existing concepts, consisting of a conventional fixed bed reactor, a hydrogen burner and a heat carrier fluid, this reactor concept is more compact. Additionally, it was thought of combining the reformer and the low-temperature water-gas-shift reaction for CO purification in one reactor housing and making use of countercurrent flow to decrease the temperature and to move the chemical equilibrium of water-gas-shift reaction in the direction of CO_2 .

The design of the reactor is based on a folded metallic sheet which separates the reactor into two reaction chambers. The catalyst is coated on corrugated metallic spacers which are inserted in the channels. The spacers are in tight contact with the foldings, so that not only heat convection but also heat conduction within the reactor/spacer assembly plays an important role.

First, kinetic measurements in the same laboratory fixed bed reactor as in the first part of this work with crushed pellets of BASF K3-110 ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) catalyst were performed. The kinetic model of *Peppley* et al. [75, 74], which includes the methanol-steam-reforming, the methanol decomposition and the water-gas-shift reaction, was able to predict the experiments very well. Since the activity of the catalyst towards the water-gas-shift reaction was a little bit higher, the pre-exponential factor had to be increased by a factor of eight. As a result, the optimal temperature range for the BASF K3-110 catalyst for methanol-steam-reforming concerning methanol conversion and CO -selectivity is within $250 - 270^\circ C$. A molar ratio of steam to methanol of 1.3 might be sufficient to suppress methanol decomposition and therefore too high CO -concentrations.

Detailed simulation studies, using a heterogenous one-dimensional reactor model in combination with the kinetics of *Peppley*, permit an insight into the behaviour of the new reactor concept as well as an optimization of the reactor set-up. The most important steady-state results are summarized as follows:

- The geometrical structuring, the position of the side feed injections and the fuel gas catalyst, have an important influence on the reactor performance.
- On the combustion side it is necessary to install at least two combustion zones to fulfill the demand for nearly complete methanol conversion and low CO -concentration which is directly coupled with the reforming gas catalyst temperature. To avoid reforming gas catalyst temperatures above $300^\circ C$ which is a well known problem for $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -catalyst stability, several combustion gas injection zones are required for an adequate temperature control.
- Because of a high fraction of metallic walls, the heat conduction within the reactor materials plays a dominant role.

- In countercurrent mode, the CO -selectivity at comparably high methanol conversion is slightly lower than in cocurrent operation mode. This is due to the decreasing temperature profile on the steam-reforming side which favours the water-gas-shift reaction towards CO_2 .
- As the water-gas-shift reaction is slow compared to the steam-reforming, the reactor length which is necessary for CO -conversion by water-gas-shift is about two thirds of the whole reactor length.
- The potential of decreasing the CO -concentration by water-gas-shift reaction in the combined reactor under optimal conditions is within 1 – 1.5 Vol% of CO outlet concentration. For reaching concentrations of 50 ppm or less, additional measures have to be taken.
- To reduce reactor volume and weight, it is possible to increase the ratio of the channel height between the reformer and the combustion side. A ratio of four, meaning a channel height of the reforming side which is four times higher than the combustion side, has no consequences in a loss of reactor performance, but resulted in somewhat higher temperatures on the combustion side.

Based on the calculations, a laboratory reactor for the production equivalent to 1 kW hydrogen (thermally) was built up. An integrated thermowell on the reforming gas side enabled the measuring of the axial temperature profile. Concentrations were measured by standard NDIR and TCD techniques.

The first experiments demonstrated the working principle of the reactor concept with combined reforming and combustion in one apparatus. Unfortunately, the catalyst which was coated on the spacers had a lower activity than the BASF K3-110 pellets and did not activate the water-gas-shift reaction sufficiently, so that the experiments resulted in higher CO -concentrations and lower methanol-conversions than calculated. However, the excellent heat transfer properties of the folded reactor design could be established. Further investigations have to be done concerning the overall activity of the catalyst as well as its ability to activate the water-gas-shift reaction.

Summarizing, the advantages of catalytic wall reactor concepts for exo- and endothermic reactions could be conveniently demonstrated. The reactor technologies introduced, open new ways towards kinetic measurements under so far unstable operation conditions and demonstrate concepts for an efficient coupling of endothermic with exothermic reactions.

Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit werden Festbettreaktoren in Form von Wandreaktor-konzepten in Hinsicht auf ihre Vorteile bezüglich ihrer guten radialen Wärmetransport-eigenschaften für zwei Reaktionssysteme untersucht.

Der erste und umfangreichere Teil beschäftigt sich mit der stark exothermen parti-ellen Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid (MSA). Dieser großtechnische Prozeß wird, bis auf wenige Ausnahmen in Wirbelschichtreaktoren, in klassischen mit Katalysatorschüttgut gefüllten und gekühlten Rohrbündelapparaten durchgeführt. Der Prozeß und seine besondere enge Verknüpfung mit dem Katalysator wird ebenfalls beschrieben wie verschiedene Herstellungsverfahren. Dabei ist dem Aktivierungsvor-gang des Katalysators besondere Aufmerksamkeit zu schenken, da er wesentlich die Leistungsfähigkeit des Katalysators beeinflusst.

Im konventionellen Rohrbündelreaktor treten im Bereich der Hauptreaktionszonen aufgrund der starken lokalen Wärmeentwicklung und des unzureichenden Wärme-transportes aus der Schüttung an das Kühlmedium Übertemperaturen („Hot-Spot“) auf, die u. a. zu Selektivitätsverlusten führen. Daher ist ein isothermer Betrieb anzustreben, scheiterte jedoch bislang an entsprechenden Reaktorkonzepten.

Katalytische Wandreaktoren, bei denen das katalytisch aktive Material auf die Wand des Reaktionsraumes, s. Abb. 1.2, aufgetragen ist, ermöglichen generell eine Vergleichmäßigung der Temperatur. Für die partielle Oxidation von Butan zu Mal-einsäureanhydrid konnte hier erstmals durch die Entwicklung eines katalytischen Wandreaktors im Labormaßstab die Möglichkeit der isothermen Fahrweise auch bei hohen Feedkonzentrationen sowie Vollumsatz nachgewiesen werden. Damit war es möglich, das Potenzial einer Selektivitätssteigerung bei gleichem Umsatz durch einen isothermen Betrieb gegenüber des konventionellen, nichtisothermen Festbettprozeß zu ermitteln.

Genauere Untersuchungen zur Kinetik im Wandreaktor als auch in einem mit Ka-talysatorgut gefüllten Rohrreaktor brachten als Ergebnis hervor, dass die Selektivität bezüglich MSA nur eine verhältnismäßig geringe Temperatursensitivität im üblichen technischen Betriebsbereich von 380°C – 420°C besitzt. Daher ist die Selekti-vitäts- und damit Ausbeutesteigerung bei der Übertragung der MSA-Synthese von einem schüttungsgefüllten Reaktor auf einen Wandreaktor mit lediglich ca. 4% als zu gering anzusehen, um dieses Konzept für den großtechnischen Einsatz weiterzuver-folgen. Vielmehr hat sich der katalytische Wandreaktor in Hinblick auf die kinetischen

Untersuchungen der MSA-Synthese als wertvolles Hilfsmittel für die Erschließung und Erweiterung von Parameterräumen, die in einem mit Schüttung gefüllten Reaktor nur schwer oder gar nicht zugänglich sind, erwiesen.

Ein zunächst aufgrund von Abschätzungsrechnungen vermuteter Einfluß von Porendiffusion auf die experimentellen Ergebnisse im Rohrreaktor konnte durch detaillierte Simulationsrechnungen als auch experimentell durch Variation der Katalysatorschichtdicke im Wandreaktor ausgeschlossen werden.

Die numerische Simulation sowohl des schüttungsgefüllten Rohr- als auch des Wandreaktors zeigten die Unterschiede im Reaktorverhalten aufgrund der Temperaturführung deutlich auf. Hierbei bestätigte sich, dass unter vergleichbaren Bedingungen die optimale Ausbeute, die im schüttungsgefüllten Rohrreaktor erzielt werden kann, nur geringfügig hinter der des Wandreaktors liegt. Dieses Optimum liegt jedoch so nahe an der Stabilitätsgrenze des Reaktors, dass dieser bei geringer Erhöhung der Kühlmitteltemperatur zum Durchgehen droht. Daher muß für den realen Betrieb ein entsprechender Sicherheitsabstand eingehalten werden, so dass der maximal erreichbare Umsatz begrenzt ist. Demgegenüber verhält sich der Wandreaktor auch unter extremen, nicht erwünschten Betriebsbedingungen nahezu isotherm.

In Simulationsrechnungen konnte gezeigt werden, dass sich das Selektivitäts- und Ausbeuteverhalten des schüttungsgefüllten Rohrreaktors bereits durch die Aufteilung des Kühlkreislaufes in zwei Kreisläufe auf unterschiedlichem Temperaturniveau an das des Wandreaktors annähern läßt. Die Lage der Kühlzonen als auch ihre Temperatureinstellung konnte durch Simulationsrechnung so weit optimiert werden, dass der Abstand zwischen Schüttungs- und Wandreaktor nur noch 2 % beträgt.

Im zweiten kürzeren Teil wird ein für die Kopplung endo- und exothermer Reaktionen entwickeltes sog. Faltraktorkonzept für den Fall der endothermen Methanol-Dampfreformierung für die Wasserstoffherstellung untersucht. Möglicher Anwendungsbereich ist die Bereitstellung von Wasserstoff für stationäre und mobile Brennstoffzelleneinheiten. Die dafür erforderliche Wärmemenge wird durch die katalytische Verbrennung von Wasserstoff bereitgestellt. Durch die zieharmonika-ähnliche Faltung eines Metallbleches entsteht eine Vielzahl abwechselnder rechteckförmiger Reaktionspalte mit nur wenigen Millimetern an Kanalweite, in denen für die Wasserstoffverbrennung als auch Dampfreformierung katalytisch beschichtete Spacerbleche eingeführt werden. Die Konstruktion besitzt einen entsprechend ausgeführten Reaktormantel, wodurch die Reaktionsräume gegeneinander abgedichtet werden, und läßt eine Gegen- wie Gleichstromführung zu. Der Reaktor zeichnet sich durch seine kompakte Bauweise mit hoher spezifischer Wärmetauscherfläche zwischen den Reaktionspalten aus. Dies ermöglicht -im Gegensatz zu schüttungsgefüllten Festbettreaktoren- eine gute Temperaturführung der Reformierreaktion durch die Verbrennungsreaktion.

Den Schwerpunkt bildet die Auslegung eines Pilotreaktors durch detaillierte Simulationsrechnung für die Erzeugung von 1 kW Wasserstoff als thermisches Äquivalent. Das dafür u.a. erforderliche Kinetikmodell der Methanol-Dampfreformierung wurde der Literatur entnommen, wobei die kinetischen Parameter aufgrund eigener Untersuchungen in einem Festbettreaktor, befüllt mit einem Niedertemperatur-Shift-

Katalysator, weitgehend übernommen werden konnten.

Neben der Kopplung der Wasserstoffverbrennung und Dampfreformierung in einem Apparat wurde zusätzlich die Möglichkeit der Integration einer Wasser-Gas-Shift-Stufe zur Senkung bzw. Limitierung der CO -Konzentration untersucht. Aus Gründen des chemischen Gleichgewichts der Wasser-Gas-Shift-Reaktion ist dies nur für die Gegenstromführung von Verbrennungs- und Reformierungsreaktionen möglich; das kalt zugeführte Brenngas kühlt dabei das heiße Reformat so weit ab, dass sich das Gleichgewicht in Richtung CO verschiebt. Da die katalysierte Wasser-Gas-Shift-Reaktion jedoch unterhalb von $200\text{ }^{\circ}C - 220\text{ }^{\circ}C$ praktisch zum Erliegen kommt, ist nur eine minimale Austrittskonzentration von ca. $1.5\text{ Vol}\%$ realisierbar. Hierbei muss aber auch aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit ein wesentlich größeres Bauvolumen für die Shift- als für die Reformierstufe vorgesehen werden, so dass sich daraus ein Verhältnis von ca. $3 : 1$ ergibt.

Es hat sich gezeigt, dass die Lage der Brenngaszone den Methanolumsatz als auch die CO -Selektivität wesentlich beeinflusst. Mit der zusätzlichen Einführung einer Zwischeneinspeisung von Brenngas kann ein ausgeglicheneres Temperaturprofil eingestellt werden, was in einer geringeren CO -Selektivität bei gleichbleibend hohem Methanolumsatz resultiert. Die Senkung der lokalen Temperaturspitzen schützt dabei auch den sonst üblicherweise temperaturempfindlichen Nieder-Temperatur-Shift-Katalysator vor thermischer Schädigung. Durch die Einstellung breiter Reformiergas- und schmaler Brenngaskanäle ist eine kompaktere Bauform und damit eine Erhöhung der Raumzeitausbeute erreichbar.

Basierend auf den Vorversuchen und den Simulationsrechnungen wurde ein Pilotreaktor für die Wasserstoffproduktion von 1 kW entwickelt und in eine dafür aufgebaute Versuchsanlage integriert. Die Tragfähigkeit des Reaktorkonzeptes konnte hier am Beispiel der Methanol-Dampfreformierung erfolgreich demonstriert werden.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit experimentell wie auch durch Simulationsrechnungen gezeigt werden, dass sich durch den Einsatz katalytischer Wandreaktoren bzw. wandreaktorähnlicher Plattenapparate gegenüber konventionellen Festbettreaktoren eine wesentlich bessere Temperaturführung mit den damit verbundenen Vorteilen erreichen lässt.

Kapitel 1

Einleitung und Ziele

1.1 Problemdarstellung

Die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens, in dem das Zielprodukt durch heterogene Gasphasenreaktion preiswerter Ausgangsstoffe hergestellt wird, wird wesentlich durch das Zusammenwirken von Reaktor, Katalysator und den einstellbaren Betriebsbedingungen beeinflusst. Daher stellt sich in der Reaktionstechnik immer die Aufgabe, für dieses Zusammenspiel aller Komponenten und Einflußfaktoren ein Optimum zu erzielen. Abb. 1.1 faßt alle wesentlichen Einflußfaktoren graphisch zusammen. Es wird schnell ersichtlich, daß das komplexe Zusammenspiel ein interdisziplinäres Zusammenarbeiten von Katalysator- und Reaktorentwicklung erfordert und diese Leistung nur von größeren Forschungsverbänden gemeinsam erbracht werden kann. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung von Reaktoren für wärmetransportlimitierte Reaktionssysteme, wobei leistungsfähige, optimierte Katalysatoren vorausgesetzt werden.

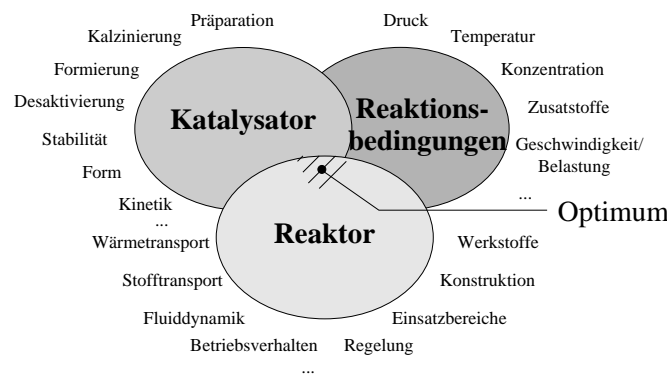


Abbildung 1.1: Überschneidungen des Beziehungssystems von Reaktor, Katalysator und Reaktionsbedingungen mit ihren wesentlichen Einflußgrößen [83].

Stark exotherme Reaktionen werden häufig in gekühlten Festbettreaktoren durchgeführt. Beispiele hierfür sind die Ethylenoxid- (EO), die Phtalsäureanhydrid- (PSA)

und die Maleinsäureanhydridsynthese (MSA) als Vertreter der partiellen Oxidationsreaktionen sowie der Anilinsynthese als Beispiel für eine Hydrierung. All diesen Reaktionen ist gemeinsam, daß sich aufgrund der starken Wärmetönung der Reaktion und der limitierten Wärmeabfuhr an das Kühlmedium ein radiales Temperaturprofil ausbildet, das im Bereich der Hauptreaktionszone zur Ausprägung eines deutlichen Temperaturmaximums (Hot-Spot) führt. In Abb. 1.2 links ist der radiale Querschnitt eines gekühlten Festbettreaktorrohres dargestellt, wobei deutlich wird, daß der Hauptwiderstand der Wärmeabfuhr in der Katalysatorschüttung liegt. Durch die Verlagerung der Reaktionszone an die Innenwand des Rohrreaktors kann eine wesentlich verbesserte Wärmeabfuhr erreicht werden. Diese einfache Überlegung führt zu den sog. „Katalytischen Wandreaktorkonzepten“.

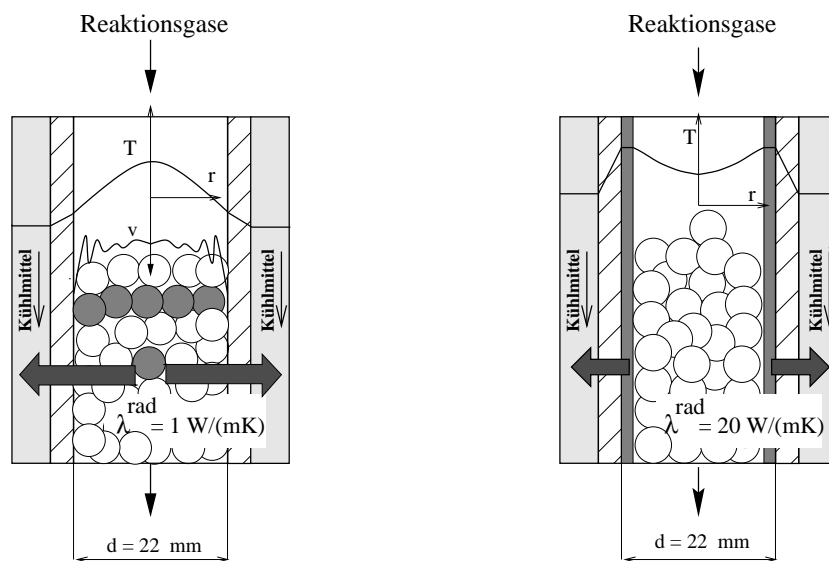


Abbildung 1.2: Zur Problematik der mangelnden radialen Wärmeabfuhr im katalytischen Festbettreaktor (links) und der verbesserten Temperaturführung im katalytischen Wandreaktor (rechts).

Die Hot-Spot-Bildung, hervorgerufen durch die schlechte Wärmeabfuhr im Bereich der Hauptreaktionszone, führt im Fall partieller Oxidationsreaktionen zu Selektivitätsverlusten sowie aufgrund der Übertemperaturen zu einer schnelleren Alterung des Katalysators, während bei der Anilinsynthese im Bereich des Hot-Spots eine zunehmende Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung auftritt [4]. Hinzu kommt der Einfluß der radialen Verteilung der Porosität des Festbettes und die damit verbundene radiale Geschwindigkeitsverteilung, die zu einer unterschiedlichen Verweilzeit am Katalysator führt. Obwohl die katalytische Schüttung also wesentliche Nachteile besitzt, ist der gekühlte Rohrbündelreaktor der verbreitetste Reaktortyp zur Durchführung stark exothermer Synthesen.

Alternativen wie Wirbelschichtreaktorsysteme oder sog. Transportreaktoren (Fa. *DuPont*) für die MSA-Synthese wurden in jüngster Zeit intensiv untersucht

[24, 23, 64]. Obwohl hier das Problem der Übertemperaturen beseitigt werden konnte, werden hohe mechanische Anforderungen sowohl an den Katalysator als auch an den Reaktor gestellt. Neue, speziell für den Einsatz in der Wirbelschicht, konditionierte (abriebfeste) Katalysatoren mußten entwickelt werden. Bisher konnten sich die Wirbelschichtverfahren (stationär oder kontinuierlich) wegen ihrer komplexen Betriebsweise nicht gegenüber dem gekühlten Festbettreaktor durchsetzen, da für großtechnische Synthesen pro Sekunde bis zu einigen Tonnen an Katalysator bewegt werden müssen.

Daher war es ein Ziel dieser Arbeit ein neues Reaktorkonzept für stark exotherme Reaktionen zu entwickeln, das sowohl ein isothermes Reaktorverhalten als auch ein unkompliziertes Handling wie bei gekühlten Festbettreaktoren bietet - ohne erhöhten Aufwand für die Katalysatorpräparation.

Der Nachteil der limitierenden Wärmeabfuhr in gekühlten Festbettreaktoren kann wie in Abb. 1.2, rechts umgangen werden, wenn der Reaktionsort an die Reaktorwand verlegt wird. Anstelle eines radialen Wärmetransportes durch die Schüttung mit effektiven radialen Wärmeleitfähigkeiten um $\lambda^r = 1 \text{ W}/(\text{m K})$ tritt dann der viel bessere Wärmetransport durch die Rohrwand mit $\lambda^r = 15-20 \text{ W}/(\text{m K})$. Diese Überlegungen führen zu sog. katalytischen Wandreaktoren, deren Vorzüge zwar öfters hervorgehoben wurden, deren praktische Umsetzung aber häufig an geeigneten Beschichtungsverfahren des Katalysators auf die Reaktorwand scheitert.

Diskutiert wurde der Einsatz von Wandreaktoren bisher insbesondere für kinetische Messungen [59]. Für den Fall eines komplexen Reaktionsnetzwerkes, wie der partiellen Oxidation von *o*-Xylol zu PSA an TiO_2/V_2O_5 bzw. V_2O_5 , konnten *Chandra-sekhan* und *Calderbank* einen katalytischen Rohrwandreaktor erfolgreich für kinetische Messungen einsetzen [22]. *Smith* und *Carberry* zeigten bereits 1975 in einer theoretischen Arbeit das Potenzial eines katalytischen Rohrwandreaktors (TWR=Tubular Wall Rector) für die PSA-Synthese im Vergleich zum Festbettreaktor, wobei im Optimum beider Reaktorkonzepte im TWR eine Ausbeutesteigerung um 4 % (absolut) möglich sei [87].

Erst in jüngerer Zeit wurde von der Durchführung der endothermen Methanreformierung in einem katalytischen Wandreaktor berichtet [60]. Hier wurde die Methandampfreformierung in einem elektrisch beheizten Spalt durchgeführt. Aufgrund des sehr guten Wärmeaustausches konnte eine bessere Katalysatorausnutzung erzielt werden, da eine Limitierung des Wärmetransportes nicht mehr auftrat. In einer ebenfalls kürzlich veröffentlichten Arbeit wird an den Beispielen der Hydrierungen von Nitrobenzol und Benzol sowie der Wasserstoffoxidation von *Kirillov et. al* ein „katalytischer Wärmetauscher-Reaktor“ in Form eines Wandrohrreaktors diskutiert [55]. Anhand ihrer Simulationsergebnisse, gestützt durch experimentelle Untersuchungen in einem beschichteten 15 mm-Rohr, das an der äußeren Oberfläche eine 2 – 3 mm dicke gesinterte Katalysatorschicht trägt und von innen gekühlt wird, ließen sich in allen drei Fällen nahezu isotherme Reaktionsbedingungen realisieren. *Amon* verwendet in seiner Arbeit einen innen beschichteten, mit Inertschüttung gefüllten Rohrreaktor zur Ermittlung der instationären Desaktivierungskinetik der Hydrierung von Nitrobenzol

[4]. Auch hier zeigte sich in den Messungen, daß im Vergleich zum Festbettreaktor eine isotherme Reaktionsführung möglich ist und zu einer besseren Katalysatorausnutzung führt.

Das einzige bisher bekannte industriell eingesetzte Wandreaktorconcept¹ ist das von der *Degussa* entwickelte *BMA-Verfahren* zur Synthese von Blausäure aus Methan und Ammoniak. Diese Reaktion ist endotherm, so daß hier mit hoher Effizienz die benötigte Energie direkt über die Reaktorwand in den Katalysator eingetragen werden kann [36].

1.2 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

In dieser Arbeit wird zunächst am Beispiel einer partiellen Oxidationsreaktion, der Synthese von Maleinsäureanhydrid (MSA) aus *n*-Butan an einem Vanadylpyrophosphat-Katalysator (VPO), das Potenzial eines Wandreaktorconceptes mit der Zielsetzung einer Selektivitätssteigerung durch isotherme Reaktionsführung sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Diese Untersuchungen wurden an einem Laborreaktor durchgeführt, der kinetische Messungen unter definierten Wandtemperaturen ermöglicht, aber nicht direkt in ein (groß-)technisches Reaktorkonzept überführt werden kann.

Parallel dazu wurde ein Reaktorkonzept mit dünnen Reaktionsspalten zwischen parallelen Wänden entwickelt, das sich durch ähnlich günstige Wärmetransporteigenschaften wie ein katalytisch beschichteter Wandreaktor auszeichnet. Das Testsystem für diesen zweiten Reaktortyp bildet die endotherme Dampfreformierung von Methanol. Die Arbeit umfaßt daher zwei Teile, deren Gemeinsamkeit in der Entwicklung und Erprobung wandreaktorähnlicher Konzepte liegt.

Die Kapitel 2 bis 8 beziehen sich auf das erste Beispiel, die Synthese von Maleinsäureanhydrid. Zunächst wird in Kapitel 2 eine Übersicht möglicher technischer Verfahren und ihrer Besonderheiten gegeben. In Kapitel 3 wird MSA-spezifisches Grundlagenwissen bezüglich des Reaktionssystems und des dafür eingesetzten Katalysators vermittelt. Hier wird ebenfalls die Beschichtungstechnik für den MSA-Wandreaktor beschrieben. Kapitel 4 beschreibt den Versuchsaufbau und die entwickelten Laborreaktoren. Neben dem eigentlichen Wandreaktor wurde parallel ein Labor-Festbettreaktor für die Untersuchungen aufgebaut und eingesetzt, um auch experimentell beide Systeme unter definierten Bedingungen miteinander vergleichen zu können. Die experimentellen Ergebnisse sind Gegenstand von Kapitel 5. Die für die Simulationsrechnungen erforderliche Reaktionskinetik wird in Kapitel 6 mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse ermittelt. Als Basis der Reaktionskinetik dienten verschiedene Literaturansätze. Nach einer Abschätzung des Porendiffusionseinflusses in Kapitel 7 wird mit dem am besten geeigneten Kinetik-Modell in Kapitel 8 ein Simulationsver-

¹Anmerkung: Der wohl weit verbreitetste Wandreaktor ist der monolithische Autoabgaskatalysator. Da dieser jedoch, von Wärmeverlusten abgesehen, adiabat arbeitet, wird er in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

gleich von Wand- und Festbettreaktor durchgeführt. Darin werden die Unterschiede beider Reaktorkonzepte in ihrem Temperaturverhalten herausgearbeitet und gezeigt, inwiefern sich durch eine Änderung am Kühlkreislauf des Festbettreaktors beide Reaktorsysteme angleichen lassen.

Kapitel 9 beinhaltet als zweites Beispiel die Methanol-Dampfreformierung. Hier war es das Ziel, gleichzeitig mit einer gezielten Temperaturführung eine kompakte Bauform zu erreichen. Dabei wird die für die endotherme Reformierung erforderliche Reaktionswärme durch eine Verbrennungsreaktion auf der anderen Seite der Trennwand erzeugt. Das Konzept bietet sich für die dezentrale Bereitstellung von Wasserstoff für kleine und mittlere Brennstoffzellensysteme an.

Mit Hilfe von Simulationsstudien wird die Funktionsweise des Reaktors untersucht und eine apparative Auslegung durchgeführt. Das Kapitel schließt mit Hinweisen zu Konstruktion und Inbetriebnahme des Reaktors, sowie ersten experimentellen Ergebnissen, die zusammen mit den Simulationsstudien diskutiert werden.

Kapitel 2

Stand der Technik der MSA-Synthese

2.1 Wirtschaftliche Bedeutung von MSA und Verwendungszwecke

Im Jahr 1995 betrug der weltweite Bedarf an Maleinsäureanhydrid 775.000 t [8]. Während Anfang der 90er Jahre ein starker Verbrauchsrückgang zu verzeichnen war, zog die MSA-Konjunktur Mitte der 90er Jahre aufgrund höherer Nachfrage an ungesättigten Polyestern wieder stark an, so daß für das Jahr 2000 ein weltweiter MSA-Bedarf von 1.010.000 t mit einem Verkaufswert von ca. 900 Mio. US \$ prognostiziert wurde. Die größten Produktionsmärkte für MSA befinden sich in Westeuropa, den USA und Japan. Mit über 58% Anteil am Gesamtbedarf bildet die Herstellung

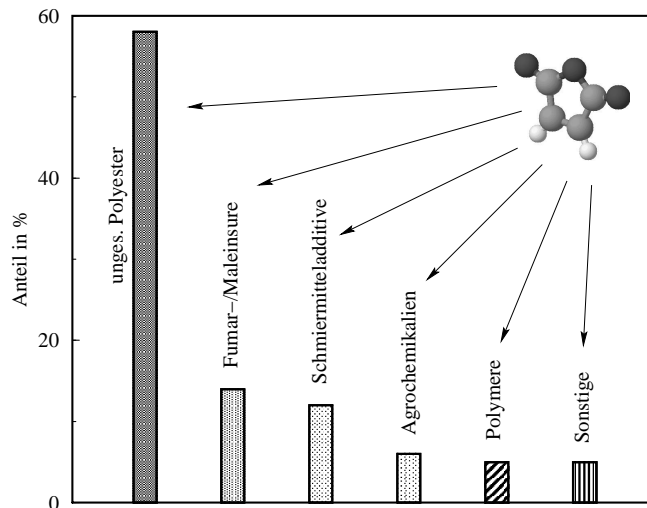


Abbildung 2.1: Haupteinsatzgebiete von MSA auf dem US-amerikanischen Markt [50].

ungesättigter Polyester den größten Einsatzbereich für MSA, s. Abb. 2.1. Der zweit-

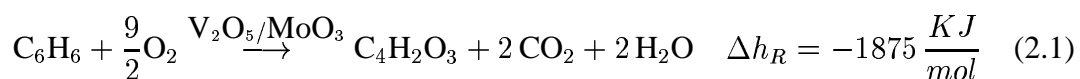
größte Einsatzbereich für MSA besteht in der Herstellung von Öladditiven zur Verbesserung der Schmiermitteleigenschaften in Verbrennungskraftmaschinen, hierbei insbesondere im Niedertemperaturbereich. Ein weiteres wichtiges Produkt, das aus MSA beispielsweise durch Isomerisierung gewonnen wird, stellt Fumarsäure dar. Sie wird hauptsächlich in der Papierindustrie zur Papierveredlung und in der Lebensmitteltechnik als Säuerungsmittel eingesetzt. In der Agrochemie wird MSA als Edukt zur Herstellung verschiedener Herbizide und Pestizide eingesetzt. Der Agrarmarkt wird jedoch als stagnierend bis rückläufig eingestuft. Mit steigender Nachfrage wird MSA als Copolymer zur Herstellung verschiedenster Spezialkunststoffe verwendet, so beispielsweise in der Kosmetik- oder Automobilindustrie.

2.2 Produktionsverfahren und Reaktorsysteme

MSA wird großtechnisch hauptsächlich durch partielle Oxidation von Benzol oder *n*-Butan mit Luft gewonnen. Die verschiedenen technisch bedeutsamen Reaktionsverfahren werden anschließend ausführlicher erläutert. In Abb. 2.2 ist exemplarisch ein mit Salzsäure gekühlter Rohrbündelreaktor gezeigt. Sehr aufwendig und investitionskostenintensiv stellt sich der Aufbereitungsprozeß dar. In einem Abscheider wird ein Teil des MSA oberhalb von 55°C (MSA-Schmelztemperatur) als Feststoff abgeschieden. Der restliche Teil wird über Wäscher mit Wasser ausgewaschen und anschließend mit Hilfe eines Schlepptmittels, z.B. *o*-Xylol, dehydratisiert. Die Dehydratisierung stellt einen energie- und baulich intensiven Kostenfaktor dar, wobei Isomerisierungsreaktionen und durch geringe Alkalimengen im Waschwasser bedingte Zersetzungsreaktionen zu vermeiden sind. Das so erhaltene Roh-MSA muß in einer weiteren Anlage destillativ gereinigt werden.

2.2.1 Benzoloxidation

Bis 1975 wurde MSA ausschließlich aus Benzol und Luftsauerstoff in Rohrbündel-Festbettreaktoren gemäß der Hauptreaktion



hergestellt. Dabei können bei Umsätzen von 96 % Selektivitäten bis zu 73 % erzielt werden [58]. Für die Reaktion wurde ein Schalenkatalysator eingesetzt, dessen aktive Komponente im wesentlichen aus V_2O_5 und MoO_3 besteht. Das Verfahrensfließbild einer auf Benzolbasis ausgelegten MSA-Produktionsanlage ist in Abb. 2.2 dargestellt. Aufgrund der starken Exothermie muß bei Temperaturen um 400°C die Reaktionswärme mit Hilfe einer eutektischen Salzsäure abgeführt werden. Die Kühlung der Schmelze erfolgt in einem separaten Wärmetauscher mit Wasser, wobei erhebliche Mengen an Dampf entstehen, der u. a. in anderen Produktionsverfahren eingesetzt werden kann.

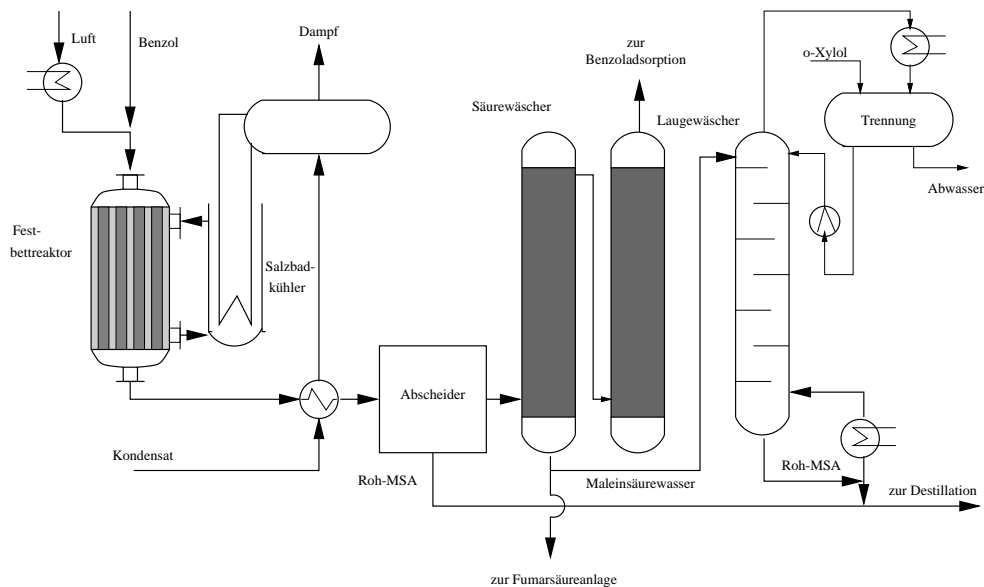


Abbildung 2.2: Produktionsanlage von Maleinsäureanhydrid aus Benzol [58].

2.2.2 Oxidation von *n*-Butenen

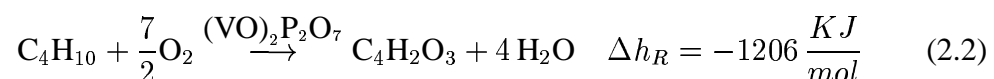
MSA kann ebenfalls durch Oxidation von *n*-Butenen produziert werden. Aufgrund geringerer Ausbeuten und des hohen Rohstoffpreises für Butene hat dieser Prozeß keine wirtschaftliche Bedeutung.

2.2.3 MSA als Nebenprodukt der PSA-Synthese

MSA tritt auch als Nebenprodukt der PSA-Synthese auf, wobei jedoch lediglich 2% der gesamten produzierten MSA-Menge auf diese Weise hergestellt wird. In Deutschland nutzen beispielsweise die BASF AG und die BAYER AG diesen Weg, um bei der partiellen Oxidation von *o*-Xylol zu Phtalsäureanhydrid geringe Mengen MSA zu produzieren.

2.2.4 Oxidation von *n*-Butan

Butan als C₄-Lieferant ist gegenüber Benzol und *n*-Butenen preislich günstiger und steht in ausreichendem Maß zur Verfügung (C₄-Schnitt des Steam-Crackers). Nicht zuletzt haben ein höheres Umweltbewußtsein und die damit verbundenen schärferen gesetzlichen Auflagen dazu geführt, daß Benzol fast vollständig von Butan als Einsatzstoff verdrängt wurde. Alle Neuanlagen basieren mittlerweile auf Butan, es existieren jedoch hauptsächlich in Westeuropa noch einige ältere, benzolbasierende Anlagen. Die Oxidation von *n*-Butan gemäß



findet an einem sog. *Vanadylpyrophosphat*-Katalysator (kurz VPO) statt. Aufgrund anfänglich sehr niedriger Selektivitäten von unter 50 % begannen Ende der 70er/ Anfang der 80er Jahre intensive Forschungen auf dem Gebiet der VPO-Katalysatorentwicklung, die bis heute anhalten. In Festbettreaktoren können unter optimierten Bedingungen mittlerweile bei Umsätzen von 90 % maximal Selektivitäten von 60 % erreicht werden. In einer Marktstudie von 1996 werden durchschnittliche MSA-Ausbeuten von 52 % angegeben [50]. Waren bisher ohne Ausnahme Festbettreaktoren für die Benzoloxidation zum Einsatz gekommen, so wurden mit der Katalysatorentwicklung auch neue Reaktoren für die MSA-Synthese entwickelt, wobei wohl in den meisten Fällen in bestehenden Reaktoren der Benzolkatalysator gegen den Butankatalysator ausgetauscht und die Feeddosierung entsprechend geändert wurde.

2.2.4.1 Gekühlter Festbettreaktor

Der am häufigsten eingesetzte Reaktortyp für die MSA-Synthese ist der gekühlte Festbettreaktor. Dabei werden ca. 25.000 Edelstahlrohre von ca. 25 mm Durchmesser und 3 – 6 m Länge in solchen Reaktoren untergebracht. Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen von über 400 °C müssen Salzschnmelzen, meist eine eutektische Alkali-Nitrat-Mischung, eingesetzt werden. Der Prozeß wird meist einstufig durchgeführt, die Kühlung erfolgt im Gleich- oder Gegenstrom. Durch die Gefahr der Selbstentzündung von Butan in den Zuleitungen und der Mischstrecke vor Reaktorzulauf, werden die Feed-Konzentrationen knapp unterhalb der unteren Explosionsgrenze (UEG=1.8 Vol% Butan in Luft) eingestellt. Wie bei allen stark exothermen partiellen Oxidationen bildet sich in der Hauptreaktionszone im ersten Viertel der katalytisch aktiven Zone ein Hot-Spot von ca. 30 – 50 °C über der isothermen Salzbadtemperatur aus. Dieser Hot-Spot führt zu Selektivitätsverlusten, deren Größenordnungen in dieser Arbeit noch genauer diskutiert werden. Zur Vermeidung des Hot-Spots werden in der Literatur verschiedene Maßnahmen wie Katalysatorverdünnung in der Hauptreaktionszone, andere Katalysatorgeometrien mit verbesserten Wärmetransporteigenschaften und Reaktoren mit mehreren Kühlkreisläufen zur besseren Temperaturkontrolle diskutiert und vorgeschlagen. Trotz des erheblichen apparativen Aufwands steht der gekühlte Festbettreaktor wegen seiner hohen Betriebssicherheit und ausgereiften Technologie bei der Durchführung stark exothermer Reaktionen, wie der MSA-Synthese, großtechnisch an erster Stelle. Bei Einsatz eines Vollkontakt-Katalysators, meist in Raschigring-ähnlicher Form von 5x5 mm Größe, kommt es innerhalb der Hauptreaktionszone zu Stofftransportlimitierungen aufgrund von Porendiffusionshemmung. Die optimalen Betriebstemperaturen des Salzbadetes liegen je nach Katalysator zwischen 390 °C und 450 °C. Typische Gasbelastungen „GHSV“ (gas hourly space velocity) und Verweilzeiten sind in Tab. 2.1 angeführt.

Ein zweistufiges Festbettreaktorverfahren wurde 1994 von der Firma Scientific Design patentiert [71]. Hierbei werden statt zwei parallel betriebener gekühlter Festbettreaktoren beide Reaktoren hintereinandergeschaltet; das Produktgas des ersten Reaktors wird dabei auf Temperaturen zwischen 50 – 200 °C abgekühlt und ein Teil des

Salzbadtemperatur $^{\circ}C$	GSHV $[\frac{m^3}{m^3 h}]$	Verweilzeit τ [s]
350 – 450	2000 – 3000	< 4

Tabelle 2.1: Typische Betriebsbedingungen von Festbettreaktoren zur Butan-Oxidation zu MSA.

produzierten MSA abgetrennt. Dem verbleibenden noch unverbrauchtes Butan enthaltenen Restproduktstrom wird dann bei diesen Temperaturen Butan beigemischt, so daß die Konzentration am Eingang des zweiten Reaktors wie beim ersten ca. 1 – 2 Vol% beträgt. Die Abkühlung des Produktstromes des ersten Reaktors kann beispielsweise durch Eindüsung von Wasser erfolgen, wobei ein Teil des MSA in Form von Maleinsäure abgetrennt wird. Die Abkühlung des Produktstromes unterhalb von 200 $^{\circ}C$ ist erforderlich, da sonst „cold flames“ bei zusätzlicher Butaneinspeisung auftreten. Hierbei würde Butan mit dem verbleibenden Sauerstoff in einer langsamen homogenen Gasreaktion als sog. kalte Flamme verbrennen, wobei u. a. unerwünschte Nebenprodukte auftreten.

2.2.4.2 Wirbelschichtreaktor

Bereits 1980 stellte Mitsubishi sein Produktionsverfahren von Buten auf Butan um und setzte dabei einen Wirbelschichtreaktor ein. 1989 folgten die Firmen MTC Sohio Company und Shin-Daikyo ebenfalls mit einem Wirbelschichtverfahren¹. Der große Vorteil des Wirbelschichtverfahrens liegt in der Möglichkeit hohe Butankonzentrationen einzustellen, da das Wirbelbett als Flamm Sperre dient und die Explosionsgefahr vermindert. Durch hohe Rückvermischung und dadurch langen Verweilzeiten des Produktes MSA in der Reaktionszone werden niedrigere Selektivitäten als im Festbettprozess erzielt. Aufgrund höherer Umsätze können jedoch mit unter geringfügig höhere Ausbeuten in der Wirbelschicht erreicht werden. Übliche Ausbeuten beim Wirbelschichtverfahren liegen bei ca. 50 – 55 % und bewegen sich damit im Bereich des Festbettprozesses. In der Wirbelschicht müssen jedoch größere Mengen an Katalysator eingesetzt werden, so daß die insgesamt erzielbare Raumzeitausbeute ($[RZA] = \frac{kg_{MSA}}{kg_{Kat} h}$) in der Wirbelschicht geringer ist als im Festbettreaktor. Neben der generellen Weiterentwicklung von VPO-Katalysatoren mußten für Wirbelschichtverfahren zusätzliche Entwicklungen unternommen werden, um abriebfeste Katalysatoren zu erhalten. Gleichzeitig durfte aber durch den Einsatz von Hilfsstoffen („Bindemittel“) die Katalysatoraktivität und MSA-Selektivität nicht herabgesetzt werden [62, 90].

2.2.4.3 Riser/Regenerator-Reaktor

Ein technisch gleichermaßen elegantes wie anspruchsvolles Verfahren wurde von der Firma *E. I. Du Pont* bereits Mitte der 80er Jahre entwickelt und patentiert [24]. Die

¹Stilllegung der Anlage 1993.

Grundidee bildet ein instationärer Reaktionsprozess mit einer räumlichen Trennung der Synthesereaktion in einen Reduktionsschritt (Synthese) im sog. Riser und eine Reoxidation des reduzierten Katalysators im sog. Regenerator bzw. Downcomer. Eine schematische Darstellung des Prozesses zeigt die mittlere Spalte von Tab. 2.2. Durch die Abwesenheit von Sauerstoff während des Produktionsschrittes können sehr hohe Butankonzentrationen bis 10 Vol% im Riser eingestellt werden. Die erzielbaren Raumzeitausbeuten ($[RZA] = \frac{kg_{MSA}}{kg_{katal}h}$) liegen bei alleiniger Betrachtung des Produktionsschrittes wesentlich höher als bei herkömmlichen Festbettreaktorprozessen. Aufgrund der notwendigen sehr langen Regenerationszeiten des Katalysators, die aufgrund der langsamen Reoxidationskinetik des Katalysators deutlich länger ausfallen als der eigentliche Produktionsschritt, fällt der Gesamtprozess vom wirtschaftlichen Standpunkt aus hinter den Festbettreaktor zurück [90]. Uihlein stellte in seiner Arbeit u.a. einen Vergleich der drei genannten Reaktorsysteme für eine 20.000 *jato*-Anlage an. Allein die Dimensionen der Riser/Regenerator-Anlage sind beeindruckend: Der Riser erfordert eine Höhe von 37 m, insgesamt werden 37.4 t Katalysator bewegt. Obwohl die Abriebfestigkeit des Katalysators durch SiO_2 -Kapselung wesentlich verbessert wurde, ist durch die hohe mechanische Beanspruchung ein deutlicher Katalysatorverlust unvermeidbar, der die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens weiter herabsetzt. So berichten beispielsweise Golbig und Werther über erhebliche Probleme von Katalysatorverlust in einer Riser/Regenerator-Versuchsanlage innerhalb der ersten Stunden Betriebszeit des Reaktors durch mechanischen Abrieb, der letztendlich die gesamte Betriebsdauer der Versuchsanlage einschränkte [46]. Neben der mechanischen Beanspruchung darf aber auch die des Reaktors nicht unterschätzt werden, da die nur wenige μm -großen, gehärteten Katalysatorpartikel äußerst abrasiv wirken.

Als Fazit bleibt zu vermerken, daß das Riser/Regenerator-Verfahren nur dann wirtschaftlich konkurrenzfähig wird, wenn Reduktions- und Regenerationsdauer in ungefähr gleicher Größenordnung liegen. Dies kann aber nach heutigem Stand nur durch eine wesentliche Weiterentwicklung oder völlige Neuentwicklung des bestehenden Katalysators erfolgen. Desweiteren stellt sich die Frage des Standzeitverhaltens des Katalysators und Reaktors sowie der Betriebssicherheit. Zwar geht Du Pont bei ihrem Prozeß von vergleichbaren Investitions- und etwas günstigeren Betriebskosten aus [50] als ein vergleichbarer Festbettprozess, doch werden letztendlich Standzeitverhalten, Prozeß-know-how und Verfügbarkeit über den Erfolg entscheiden.

2.3 Zusammenfassung und Motivation

Für die Reaktionsführung der MSA-Synthese können folgende wesentliche Punkte zusammengefaßt werden:

- Als C_4 -Lieferant wird aus ökologischen wie ökonomischen Gesichtspunkten *n*-Butan eingesetzt, das mit Luftsauerstoff an einem geeigneten Katalysator umgesetzt wird.

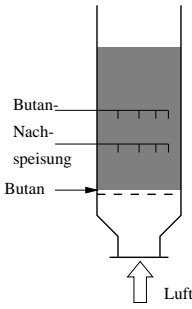
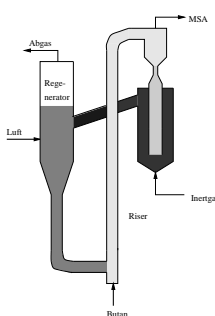
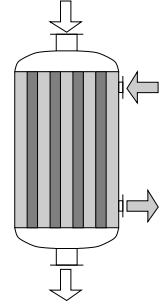
Typ	Wirbelschicht	Zirkulierende Wirbelschicht	Festbettreaktor
Schema	 <p>Butan-Nachspeisung Butan Luft</p> <p>Mitsubishi, Badger</p>	 <p>Abgas Luft Regenerator Butan Riser Inertgas MSA</p> <p>DuPont</p>	 <p>BAYER, BASF, BP- Amoco</p>
app. Aufwand	mittel	mittel	hoch
Isothermie	ja	ja	Hot-Spot
Stofftransportlimitierung	keine	keine	Porendiffusion
Betrieb	kompliziert	kompliziert	einfach
Abrieb	hoch	sehr hoch	kein
Butankonzentration	hoch (Flammsperre)	hoch (getrennte R.führung)	niedrig (limitiert)
Selektivität	hoch	sehr hoch	niedrig

Tabelle 2.2: Vergleich der bestehenden Reaktortypen zur Synthese von MSA aus n -Butan und Luft.

- Als Reaktoren kommen sowohl der Wirbelschicht- als auch Rohrbündel-Festbettreaktoren in Frage. Das Riser/Regenerator-Verfahren stellt sehr hohe Anforderungen an die mechanische Stabilität des Katalysators und des Reaktors. Da es sich hierbei um ein neues Verfahren handelt, stehen Erfahrungen mit der Langzeitstabilität noch aus. Als kritisch gilt in diesem Verfahren die Dauer der Regeneration bzw. Reoxidation des Katalysators. Diese Prozeßstufe entscheidet über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gegenüber dem Festbettreaktor. *Uihlein* resümierte in seiner Arbeit, daß auf Basis des von ihm verwendeten Katalysators und der damit verbundenen langen Regenerationsdauer die Wirtschaftlichkeit des Riser/Regenerator-Verfahrens nicht mit dem eines Wirbelschicht- oder Festbettprozesses vergleichbar ist [90]. *Golbig* und *Werther* halten in ihrer Publikation fest, daß die Regenerationsdauer limitiert wird durch die Sauerstoffkonzentration; bei Regeneration mit Luft ist eine starke Limitierung des Butanumsatzes festzustellen [46]. Eine gesamttechnische Umsetzung erscheint daher auch momentan noch mit erhöhten Risiken behaftet.

Der Preis für eine Tonne MSA betrug 1995² ca. US\$ 890. Die reinen Produktionskosten pro Tonne MSA ohne Kapitalkosten (Abschreibung und Return of total Investment) betragen für einen 40.000 jato Festbettreaktorprozess basierend auf *n*-Butan ca. US\$ 405, so daß sich eine Gewinnspanne von US\$ 485 ergibt [50]. Die vergleichbaren Kosten für einen Transportreaktorprozess belaufen sich nach [50] auf US \$381 pro Tonne. Kann unter sonst gleichen Produktionsbedingungen die Ausbeute um einen Prozentpunkt von beispielsweise 52% auf 53% aufgrund einer Verfahrensverbesserung gesteigert werden, so könnte bei einer 40.000 jato-Anlage eine Gewinnsteigerung von US \$712.000 erzielt werden³. Dies entspricht mit den o. g. Zahlen im Falle des Festbettreaktorprozesses einer Produktionskostensenkung von ca. 4.4 %. Somit ist für die MSA-Synthese das wirtschaftliche Potenzial bezüglich einer Verfahrensverbesserung durch eine Selektivitätssteigerung abgeschätzt. Dadurch könnte der Festbettreaktorprozess sogar den Transportreaktorprozess in seiner Wirtschaftlichkeit übertreffen.

²Wechselkurs 1995: 1 US\$ = DM 1,52

³Unter der Annahme, daß die Betriebskosten sich nicht ändern, fällt dieser Betrag als Reingewinn an.

Kapitel 3

Grundlagen der MSA–Synthese

Ziel dieses Kapitels ist es, die grundlegenden reaktionskinetischen Vorstellungen der MSA–Synthese an einem Vanadylpyrophosphatkatalysator auf Basis heutigen Literaturwissens zu vermitteln. Sie soll dabei helfen, die später dargestellten Messungen und die darauf basierende Modellierung der Kinetik besser interpretieren zu können. Der Reaktionsmechanismus und die Katalysatoreigenschaften sind naturgemäß eng miteinander verknüpft.

3.1 Mechanistische Vorstellung

Über den Reaktionsmechanismus der MSA–Synthese wurde insbesondere Mitte der 80er Jahre sehr kontrovers in der Literatur diskutiert. Seit Anfang der 90er Jahre verdichten sich jedoch Hinweise, die die unterschiedlichen Hypothesen zum Ablauf der Reaktion einschränken. Allein die Tatsache, daß der Katalysator die Fähigkeit besitzen muß, 8 Wasserstoffatome zu abstrahieren und 14 Elektronen zu verschieben, deutet auf einen sehr komplexen Mechanismus hin.

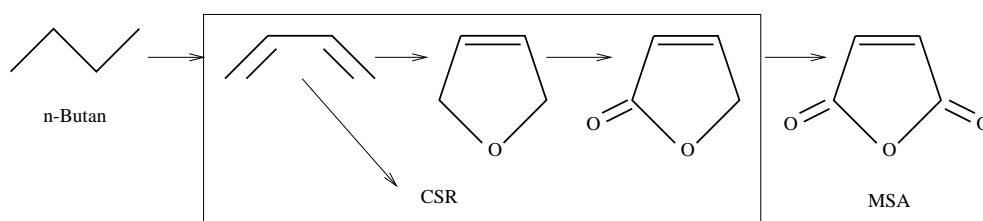


Abbildung 3.1: Möglicher Reaktionsweg der MSA–Synthese aus n–Butan nach [20]. CSR = C–containing surface residues.

Ein möglicher Weg, dargestellt in Abb. 3.1, wird von *Centi* und *Trifiro* beschrieben [20]. Sie gehen davon aus, daß Butan an aktiven Zentren, gebildet durch Vanadium-doppeloktaeder, Abb. 3.4 und Abb. 3.5, benachbart von Phosphatgruppen, reversibel adsorbiert wird. An diesem aktiven Zentrum werden 2 Wasserstoffatome abstrahiert, so

daß ein buten-ähnliches Zwischenprodukt entsteht, das sehr schnell mit einer $V = O$ -Doppelbindung eines zweiten benachbarten Vanadiumoktaeders in Wechselwirkung tritt; dabei wird unter weiterer H -Abstraktion ein butadien-ähnliches Zwischenprodukt gebildet. Daß die MSA-Synthese bei der Butanoxidation über das Zwischenprodukt Butadien abläuft, ist durch einige Arbeiten bestätigt worden [19], [69], [16]. Nach der *Butanaktivierung* schließen sich zwei mögliche Reaktionswege an: der Syntheseweg zu MSA oder die Totaloxidation. Die Totaloxidation läuft über die Bildung von C-haltigen Oberflächenverbindungen (CSR), die u. a. die aktiven Zentren belegen, während durch Einbau eines Sauerstoffatoms und Ringschluß eine erste Vorstufe des MSA gebildet wird. Durch weitere H -Abstraktion und „Sauerstoffanbau“ wird oberflächenadsorbiertes MSA erhalten. Die anschließende Desorptionsgeschwindigkeit von MSA in die Gasphase ist hierbei neben der Bildungsgeschwindigkeit für die Selektivität entscheidend: adsorbiertes MSA kann mit Sauerstoff in einer Folgereaktion zu den Totaloxidationsprodukten weiterreagieren.

3.2 MSA-Katalysator

Unter den partiellen Oxidationsreaktionen gehört die MSA-Synthese zu den komplexesten Reaktionssystemen, die industriell eingesetzt werden. Seit der Umstellung von Benzol und Buten als C-Lieferant auf n -Butan, fand in den 80er-Jahren eine intensive Entwicklung neuer Katalysatoren statt. Durch leistungsfähige Katalysatoren können Selektivitäten von bis zu 60% bei 90% Umsatz erzielt werden [58]. Dennoch ist es bis heute nicht vollkommen gelungen, die genaue Rolle des Katalysators bei der Reaktion zu charakterisieren und die aktiven Zentren zu lokalisieren und zu bestimmen. Vor allem die unterschiedlichen Herstellungsverfahren der Precursorphase, also der Vorstufe des aktiven Katalysators, und zahlreiche Anfahrverfahren zum Calcinieren und Formieren des Katalysators erschweren eine einheitliche Beschreibung des Reaktionssystems. Neueste Bemühungen zielen darauf ab, die MSA-Selektivität durch gezieltes Dotieren von Sulfatgruppen zu erhöhen [79], wobei jedoch eine eindeutige Korrelation zwischen Sulfatgehalt und Selektivität nicht gefunden werden konnte. Abb. 3.2 zeigt für einen dotierten Katalysator die Abhängigkeit der MSA-Selektivität bei drei verschiedenen Umsätzen [79]. Es zeigt sich hier deutlich, daß die Selektivität auch bei hohen Umsätzen bis ca. $425^{\circ}C$ relativ konstant bleibt, erst dann ist mit einem merklichen Einsetzen der MSA-Oxidation zu rechnen.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Selektivität des Katalysators besitzt der Oxidationszustand des Katalysators, s. Abb. 3.3. Während der Oxidationszustand des Vanadiums in der Precursorphase eine Wertigkeit von +4 einnimmt, liegt das Vanadium im aktiven Katalysator in den Formen V^{3+} , V^{4+} , und V^{5+} vor. Der Oxidationszustand des Katalysators wird durch den Einbau von Sauerstoff in das Katalysatorgitter bestimmt, also im wesentlichen durch die Funktion des Katalysators als Sauerstoffspeicher. Wird der Katalysator zu stark oxidierenden als auch reduzierenden Bedingungen ausgesetzt, so wirkt sich das negativ auf das Selektivitätsverhalten aus. *Uihlein* fand bei seinen

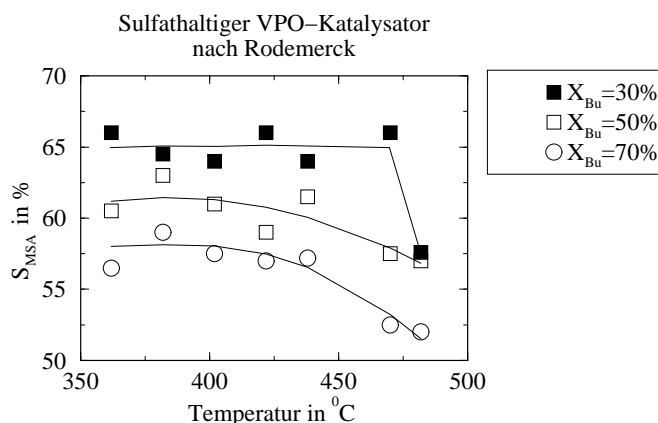


Abbildung 3.2: Einfluß der Reaktionstemperatur für einen sulfathaltigen Vanadylpyrophosphit-Katalysator $K_{0,048}$ ($S : V = 0.048 : 1$) auf die MSA-Selektivität, ermittelt von *Rodemerck* [79].

kinetischen Untersuchungen eine Abnahme der Selektivität mit steigender Sauerstoffkonzentration. Ebenso konnte er experimentell beobachten, daß die Selektivität bei Sauerstoffeingangskonzentrationen kleiner 10% abnimmt; es gibt demnach ein Optimum der Sauerstoffkonzentration für den Katalysator, für die der Oxidationszustand optimal eingestellt werden kann. Die Kalzinierung, die topotaktische Umwandlung des Precursors in die aktive Phase, und die anschließende Formierung des Katalysators haben einen bedeutenden Einfluß auf die Leistung des Katalysators. Die Art und Dauer der Behandlung hängt stark von der Herstellungsmethode ab und muß für jeden Katalysator neu entwickelt werden.

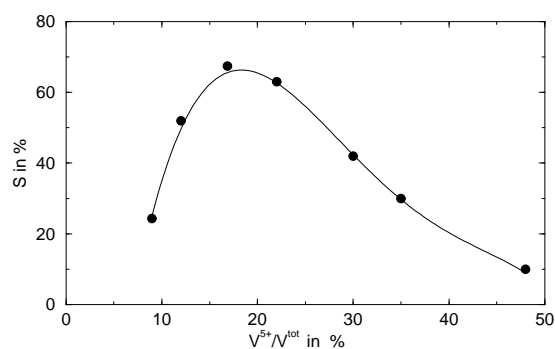


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Selektivität vom Oxidationszustand des Katalysators aus [90].

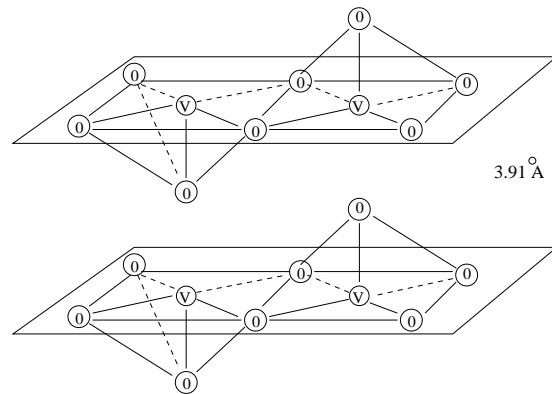


Abbildung 3.4: Doppeloktaederverknüpfung des $(VO)_2P_2O_7$ -Katalysators nach [21].

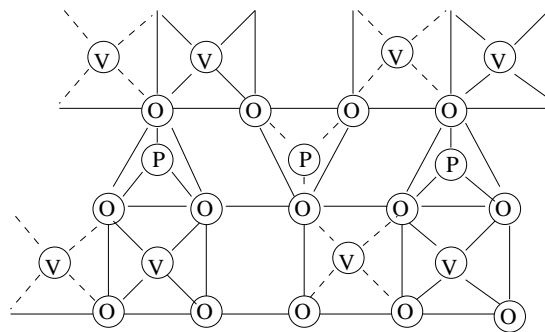


Abbildung 3.5: Struktur der vermuteten aktiven (100) -Fläche nach [21, 69].

3.3 Charakterisierung des Katalysators

Der in diesen Untersuchungen eingesetzte Katalysator entstammt der von *Uihlein* verwendeten Charge aus dem Jahre 1993. Die Herstellung des Precursors erfolgt über V_2O_5 als Vanadium- und H_3PO_4 als Phosphorlieferant, als Reduktionsmittel wird Benzylalkohol in iso-Butanol als Lösungsmittel verwendet. Als zusätzlicher Promoter wurde Zirkoniumisopropylat zur „Verkittung“ des Katalysators eingesetzt¹. Für eine detailliertere Beschreibung der Herstellung sei auf die Arbeiten [90] und [62] verwiesen.

Aufgrund der umfangreichen chemisch-physikalischen Katalysatorcharakterisierung von *Uihlein* wurde auf eine detaillierte Eigenanalyse verzichtet. Die hier dargestellten Messungen beschränken sich auf die wesentlichen morphologischen Daten.

3.3.1 Porenradienverteilung

In Abb. 3.6 ist die Porenradienverteilung des eingesetzten Precursorpulvers dargestellt, Abb. 3.7 zeigt die Verteilung des zu Pellets verpreßten und kalzinierten Katalysators, während Abb. 3.8 die Porenradienverteilung des kalzinierten Katalysators der Beschichtung des Wandreaktors zeigt. Zunächst ist auffallend, daß die Porenradien des Precursors, Abb. 3.6, relativ gleichmäßig über ein breites Spektrum zwischen 80 und 20000 Å verteilt sind, ein markantes Maximum tritt nicht auf. Die kalzinierte, also durch topotaktische Umwandlung der Hemihydratphase in Vanadiumpyrophosphit erzeugte Phase, weist ein engeres Spektrum auf. Der mittlere Porendurchmesser verschiebt sich hierbei von 513 Å zu 637 Å. Das Porenvolumen hat sich dabei vergrößert, so daß die Porosität des Katalysators von 34,5 % auf 40 % ansteigt. Die Porenradien-

Eigenschaft	<i>Uihlein</i>	eigene Messung
mittlere Porengröße d_p [Å]		513.3
BET-Oberfläche [m^2/g]	10.2	15.77
Porosität ε^P $\left[\frac{m^3_{Pore}}{m^3_{ges}} \right]$	–	34.5
Wahre Dichte ρ^S $\left[\frac{g}{cm^3} \right]$	–	2.605

Tabelle 3.1: Stoffdaten des verwendeten Precursors [73]

verteilung der Wandreaktorbeschichtung, Abb. 3.8, zeigt einen bimodalen Verlauf; hier zeigt sich ein Maximum bei ca. 2000 Å (Mikroporen) und bei 12000 Å (Makroporen). Eine Ursache für diese unterschiedlichen Verläufe der Porenradienverteilungen

¹Eine Erhöhung des Zirkoniumanteils sollte zu einer Erhöhung der Abriebsfestigkeit des Katalysators führen, eine Verbesserung konnte jedoch nicht erzielt werden. Ein Sprühtrocknungsverfahren des Precursors erbrachte letztendlich die geforderte Festigkeit für den Einsatz des Katalysators in der Wirbelschicht.

der kalzinierten Phasen ist in der mechanischen Herstellung der Pellets bzw. der Beschichtung zu suchen. Während die Katalysatorpellets (bzw. Precursorpellets) in einer kommerziellen Tablettiermaschine am ITC1 hergestellt wurden, wurde der Katalysator für die Wandbeschichtung, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, durch Einpressen einer Precursormasse in die Nuten des Katalysatorträgers mit Hilfe einer Handpresse aufgetragen. Der dadurch aufgebrachte Druck war offensichtlich geringer als bei der Herstellung der Pellets, so daß sich neben den Mikroporen außerdem noch eine Makroporenstruktur gebildet hat. Eine weitere mögliche Ursache kann in der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für den Precursor liegen, das durch das spätere Ausdampfen zur Bildung der Makroporen geführt hat. Die Katalysatorbeschichtung weist gegenüber den Rohrreaktorpellets eine sehr hohe Porosität von 57 % auf, während die BET-Oberfläche bei ca. $15 \frac{m^2}{g}$ konstant bleibt.

Bei einer Gesamtbetrachtung sollte jedoch kritisch angemerkt werden, daß die Porenradialverteilungen aller drei Proben sehr breit ist und eine signifikante Porengröße dadurch nur sehr schwer zu bestimmen ist. Insbesondere bei bimodalen Verteilungen fällt die mittlere Porengröße in das Tal zwischen den beiden Maxima; diese Größe repräsentiert dabei die Verteilung am wenigsten [43]. Die einzelnen Stoffdaten sind in den Tab. 3.1 und Tab. 3.2 zusammengefaßt.

Eigenschaft	<i>Uihlein</i>	Rohrreaktorprobe	Wandreaktorprobe
mittlere Porengröße d_p Å	$3.2 \cdot 10^4$	636.9	1110
BET-Oberfläche [m^2/g]	27	14.96	15.43
Porosität ε^P $\left[\frac{m^3_{pore}}{m^3_{ges}} \right]$	–	0.402	0.571
wahre Dichte ρ^S $\left[\frac{g}{cm^3} \right]$	–	2.821	3.115

Tabelle 3.2: Stoffdaten des kalzinierten Katalysators [72].

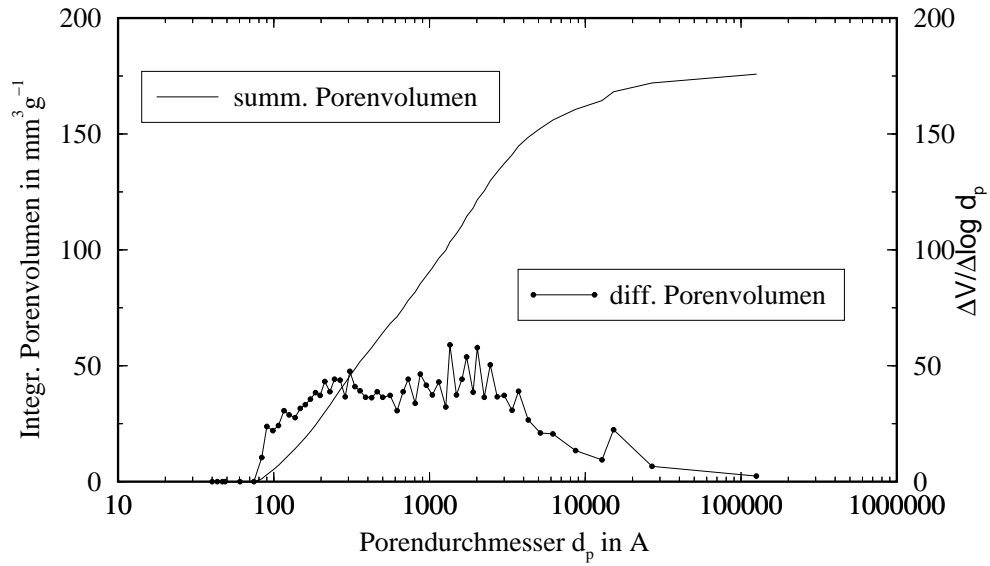


Abbildung 3.6: Porenradienverteilung des Precursors.

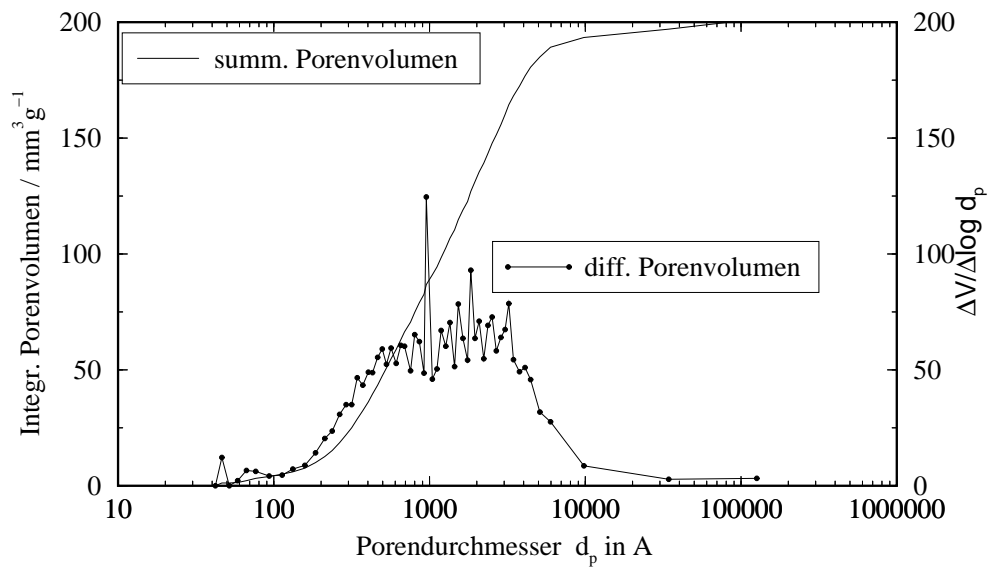


Abbildung 3.7: Porenradienverteilung der kalcinierten Probe des Rohrreaktors (Bruchgut).

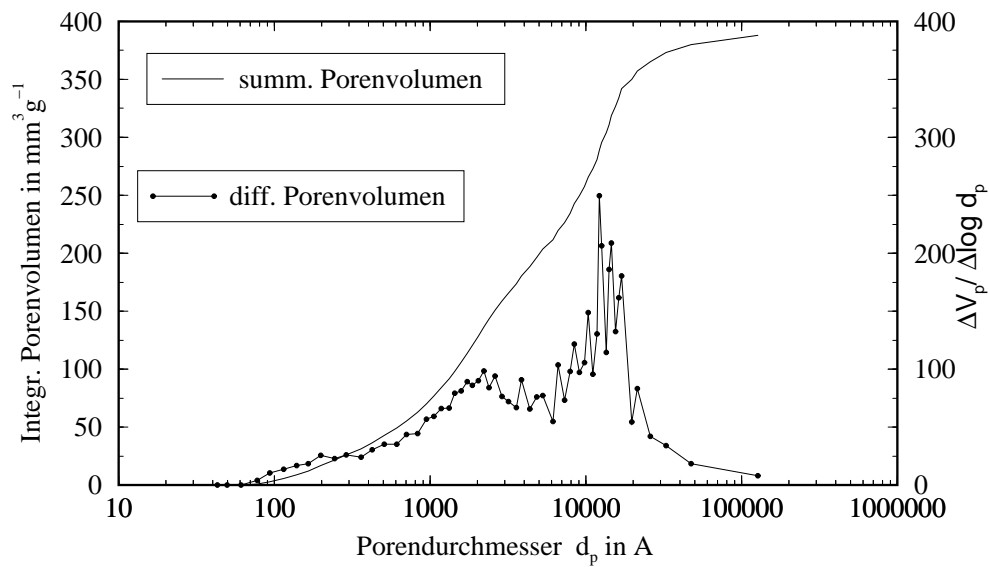


Abbildung 3.8: Porenradienverteilung der calcinierten Probe des Wandreaktors (Beschichtung).

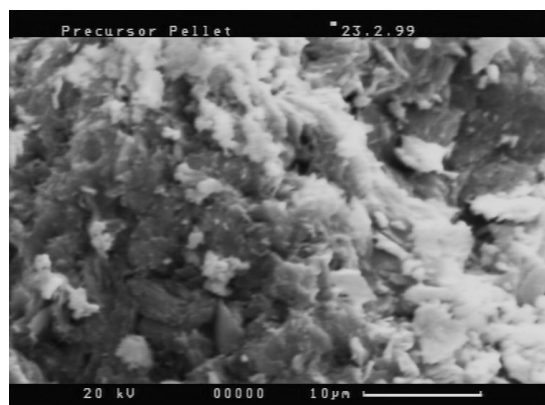


Abbildung 3.9: REM-Aufnahme eines Precursor-Pellets.

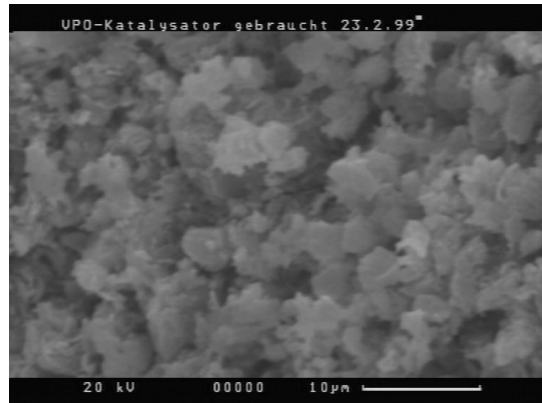


Abbildung 3.10: REM-Aufnahme einer im katalytischen Festbettreaktor eingesetzten Katalysatorschüttung.

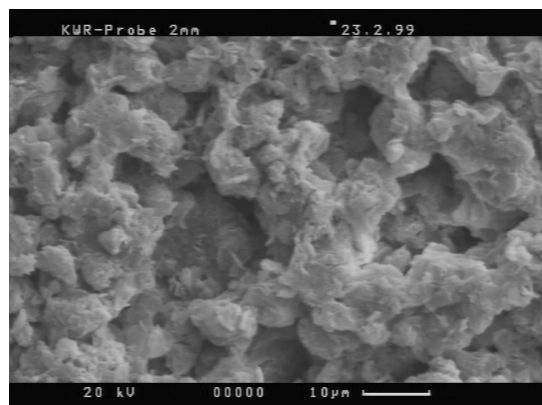


Abbildung 3.11: REM-Aufnahme einer im Wandreaktor eingesetzten Katalysatorschicht.

3.3.2 Kalzinierung und Aktivierung des Katalysators

Durch die *Kalzinierung* des Precursors $VOHPO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ wird eine durch Abspaltung des Hydratwassers topotaktische Umwandlung in die eigentlich aktive Phase $(VO)_2P_2O_7$, dem Vanadylpyrophosphat, erreicht [12]. Nach der Kalzinierung muß der Katalysator einer *Formierung* bzw. *Aktivierung* unterzogen werden, bevor Umsatz und Selektivität einen optimalen stationären Wert erreichen. Den möglichen Verlauf der Umwandlung des Precursors zeigt Abb. 3.12. Bei der Umwandlung des Hemihydrates $VOHPO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ werden neben der Phase $(VO)_2P_2O_7$ zusätzlich noch die Phasen δ - und α_{II} - $VOPO_4$ gebildet. In der $(VO)_2P_2O_7$ -Phase liegt das Vanadium als V^{4+} , in der δ - und α_{II} - $VOPO_4$ als V^{5+} vor. *Volta et al.* fanden in ihren Untersuchungen heraus, daß MSA erst zu dem Zeitpunkt gebildet wird, wenn alle drei genannten Phasen gleichzeitig auftreten. Somit sind auch V^{5+} -wertige Phasen an der MSA-Bildung beteiligt. Dies widerspricht der bislang ebenfalls vertretenen Meinung, daß „ein guter MSA-Katalysator durchschnittliche Wertigkeiten unter 4 besitzen müsse“ [82]. Der Anteil an V^{5+} sollte jedoch für eine gute Leistungsfähigkeit des Katalysators möglichst gering gehalten werden. Es wird vermutet, daß V^{5+} -haltige Flächen die MSA-Oxidation katalysieren. Industrielle Katalysatoren weisen nach einer Aktivierungszeit von ca. 2000 h einen Vanadiumoxidationszustand nahe bei 4 auf; als einzige Phase kann dann nur noch $(VO)_2P_2O_7$ detektiert werden [2]. Das Ansteigen des Umsatzes und der Selektivität während der Aktivierungsphase kann durch die Reduktion der Katalysatoroberfläche erklärt werden (Abnahme des V^{5+}/V^{4+} -Verhältnisses, s. auch Teilschritte 3 und 5 in Abb. 3.12).

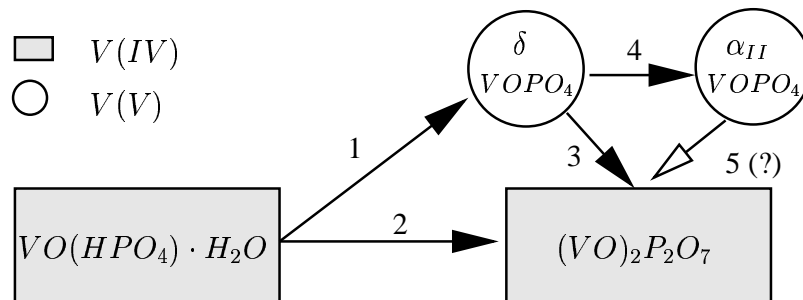


Abbildung 3.12: Verlauf der VPO-Katalysator-Entwicklung unter Reaktionsbedingungen aus [93]. 1: Oxydehydrierung, 2: Topotaktische Umwandlung, 3,5: Reduktion $V(V)$ zu $V(IV)$, 4: Isovalente Umwandlung

Die Art und Dauer der Behandlung hängen stark von der Herstellungsmethode des Katalysators ab und haben einen wesentlichen Einfluß auf seine Leistung, so daß sich viele Forschergruppen der Optimierung der Aktivierung des Katalysators widmen. Die üblichste Methode ist, den Katalysator unter Reaktionsbedingungen zu kalzinieren und zu formieren. Zudem ist die Aktivierung des Katalysators unter Reaktionsbedingungen

leichter einstellbar und führt zu *reproduzierbaren* Ergebnissen². Die von verschiedenen Autoren angegebene Dauer variiert zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen. Der Artikel von *Cavani* und *Trifiro* gibt eine Übersicht über 12 verschiedene Aktivierungsvorschriften für den aus chemischer Sicht identischen Katalysator [15]. Hiermit wird deutlich, daß es eine eindeutige Vorschrift nicht gibt, ein Umstand, der wohl letztendlich auf die mangelnde Kenntnis der Wirkungs- und Arbeitsweise des Katalysators insgesamt zurückzuführen ist. Die Vorschrift für den *Uihlein*-Katalysator lautet:

- Kalzinierung des Precursors bei $T = 410^\circ\text{C}$ und einer Butankonzentration von $y_{Bu}^+ = 1.8 \text{ Vol}\%$. Die Dauer wird in [81] mit sechs Stunden angegeben.
- Aktivierung des Katalysators bei $T = 380^\circ\text{C}$ und einer Butankonzentration von $y_{Bu}^+ = 1.9 \text{ Vol}\%$ sowie einer Sauerstoffkonzentration von $y_{O_2} = 19 \text{ Vol}\%$. Der Katalysator erreichte nach 24 Stunden seinen stationären Zustand ($X \approx 45\%$, $S \approx 70\%$). Die Gasverweilzeit betrug dabei umgerechnet ca. 5 sec, bezogen auf Reaktionsbedingungen³.

Diese Angaben beziehen sich dabei auf einen gekapselten Katalysator, der für den Einsatz in der Wirbelschicht vorgesehen wurde.

Nach *Ebner* und *Thompson* ist sogar eine Zeit von 200 bis 1000 Stunden notwendig, um einen stationären Zustand für den Katalysator zu erreichen [33]. In einer neueren Publikation wird von verbesserten Precursorpräparationen und Kalzinierungsbedingungen berichtet, so daß innerhalb weniger Stunden ein Gleichgewichtszustand des Katalysators bei hoher Aktivität und Selektivität erreicht wird [47]. Für die eigenen Untersuchungen wurde die Aktivierung unter Reaktionsbedingungen durchgeführt. Einzelheiten dazu werden in Abschnitt 3.5 genannt.

In Tab. 3.3 sind die für den eingesetzten Precursor und die kalzinierten Katalysatoren gemessenen V -Oxidationszahlen zusammengestellt. Gemessen wurde mit Hilfe einer Titratitonsmethode beschrieben in [18]. Die Oxidationszahl für den Precursor liegt erwartungsgemäß bei 4, die kalzinierte Probe des katalytischen Wandreaktors besitzt eine Oxidationszahl leicht über 4, so wie sie nach [2] optimal erscheint. Die Messung der Probe des kalzinierten Katalysators ergab jedoch eine sehr hohe Oxidationszahl von 4.24; dieser Umstand könnte u. a. mit dafür verantwortlich sein, daß die im katalytischen Festbettreaktor gemessene Selektivität geringer war als im katalytischen Wandreaktor. Welche Ursache für die Unterschiede in den Oxidationszahlen der kalzinierten Proben verantwortlich ist, ist unklar, zumal die Art der Kalzinierung unter jeweils gleichen Bedingungen durchgeführt wurde. Ebenso muß auch kritisch angemerkt werden, daß jegliche Techniken zur Charakterisierung des Katalysators wie

²Es existieren auch Vorgaben zur Aktivierung des Katalysators bei Temperaturen über 1000K in N_2 - oder He -Strom.

³Für die Verweilzeit gibt *Uihlein* eine sog. „modifizierte Verweilzeit“ $\tau_{mod} = (1 - \varepsilon)\tau_{Riser}^{Gas} = 0.39 \text{ sec}$ an, mit $\tau_{Riser}^{Gas} = \int_{x=0}^{x=h_{Riser}} \frac{dx}{u(x)_{Gas}}$. Für ε wird ein Wert von 0.92 angegeben.

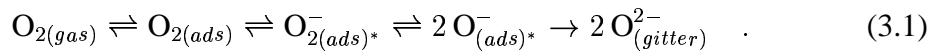
XRD, ESR, Titrationsmethoden, etc. eher die Eigenschaften des Bulks als der Katalysatoroberfläche beschreiben. Daher scheint es fragwürdig, ob diese Techniken zum Verständnis des komplizierten Wechselspiels zwischen Katalysatoraktivität und Katalysatorstruktur beitragen können [14], da offensichtlich den Oberflächeneigenschaften die entscheidende Rolle bei dieser Reaktion zugewiesen werden muß.

Phase	mittlere V-Oxidationszahl
$VOHPO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	nahe 4
$(VO)_2P_2O_7$ (RR)	4.24
$(VO)_2P_2O_7$ (KWR)	4.05

Tabelle 3.3: Mittlere gemessene V-Oxidationszustände für den Precursor und den kalzinierten Proben aus den Versuchsreaktoren. RR=Rohrreaktor, KWR= katalytischer Wandreaktor [73].

3.3.3 Der aktive Sauerstoff

Über die Rolle des aktiven Sauerstoffs herrscht in der Literatur keine eindeutige Meinung. Im vorliegenden Reaktionsmechanismus kann der aktive Sauerstoff in Form von Katalysatorsauerstoff (Gittersauerstoff) oder chemisorbiertem Sauerstoff auftreten, wobei nach [23] folgendes Gleichgewicht zwischen dem Gasphasensauerstoff und dem Gittersauerstoff postuliert wird:



Für die instabilen, mit einem * gekennzeichneten Sauerstoffspezies wird vermutet, daß sie hoch aktiv sind und die unselektive Parallelreaktion zu CO_x begünstigen.

Mit Hilfe von Versuchen mit dem Sauerstoffisotop $^{18}O_2$ konnte in letzter Zeit eindeutig bewiesen werden, daß lediglich Gittersauerstoff an der Bildung von MSA und CO_x beteiligt ist [69, 2]. Die Schichttiefe wird dabei durch Abschätzung der $^{18}O_2$ -Bilanz zu 4 angenommen. Die Tatsache, daß nur der Gittersauerstoff an der Reaktion beteiligt ist, soll in den Riser-Regeneratoren-Reaktoren gezielt ausgenutzt werden: im Riser wird der oxidierte, sauerstoffbeladene Katalysator durch den Reaktanden Butan reduziert, um anschließend im Regenerator wieder mit Luft oxidiert zu werden. Ohne diese Eigenschaft wäre eine getrennte Reaktionsführung nicht möglich. Trotzdem findet an der Oberfläche des Katalysators kein kompletter Austausch von $^{18}O_2$ mit $^{16}O_2$ (zu Beginn des Versuches) statt, so daß nur bestimmte aktive Sauerstoffspezies im Katalysator an der Reaktion beteiligt sind [2].

3.3.4 Einfluß des P/V-Verhältnisses

Auch die Rolle des atomaren Phosphor- zu Vanadium (P/V)-Verhältnisses des Katalysators wird in der Literatur kontrovers und uneinheitlich diskutiert [69, 2]. Während

das P/V -Verhältnis im gesamten Katalysator (Bulk) Werte um 1 oder leicht darüber besitzt, werden für das P/V -Verhältnis an der Oberfläche ähnliche [69] oder sehr viel höhere Werte von 1.5 [33] oder 1.7 [2] angegeben. Als mögliche Ursache für diese Unterschiede werden entweder die fehlerbehaftete Meßmethode XPS⁴ angegeben (Kalibrierproblem) oder die Möglichkeit, daß die Oberfläche mit pyrophosphathaltigen Gruppen endet, die zu einem Überschuß an Phosphor gegenüber Vanadium führen. Als optimales Verhältnis (bezogen auf Bulk) wird ein leichter Überschuß an Phosphor angegeben: $P/V = 1.05 - 1.1$. Ein zu starker Überschuß an Phosphor führt zu einer Aktivitätsabnahme (Umsatz), während ein Mangel an Phosphor aufgrund der Bildung größerer Mengen an V^{5+} zu Selektivitätseinbußen führt [15]. Dies könnte auch die beobachtbare Desaktivierung von VPO-Katalysatoren erklären, wonach mit fortschreitender Reaktionsdauer eine zunehmende Aktivität bei Abnahme der Selektivität zu verzeichnen ist. Ursache wäre ein Phosphorverlust durch Sublimation, der durch Zugabe von Phosphiten im Feed wieder ausgeglichen werden kann [15].

3.4 Beschichtung des Katalysatorträgers

Für die Erprobung des katalytischen Wandreaktorkonzeptes ist eine stabile Beschichtung des aktiven Katalysatormaterials auf einen Katalysatorträger von entscheidender Bedeutung. Daher wurden zunächst verschiedene Möglichkeiten der Beschichtung untersucht. Während die Beschichtung keramischer oder metallischer Träger mit Edelmetallkatalysatoren wie Platin oder Palladium mit Hilfe einer Wash-Coat-Schicht bereits millionenfach erfolgreich in der Automobilindustrie und anderen Bereichen angewandt wird, konnte mit dieser Technik keine Haftung des Vollkontaktkatalysators erzielt werden.

Als weitere Lösungsansätze wurden das Plasmaspritzverfahren und das Flamm-spritzverfahren untersucht. Aufgrund der sehr hohen Temperaturen über $2000^{\circ}C$, die beim Plasmaspritzverfahren entstehen, scheidet dieses Verfahren aus, da eine Zerstörung der Struktur zu befürchten ist. Beim Flamm-spritzverfahren wird das zu beschichtende Material in Pulverform in einer Acetylen-Flamme aufgeschmolzen und mit Hilfe einer Spritzpistole aufgebracht. Durch die stark adhesive Neigung des Precursorpulvers war das Pulver aufgrund zu großer Partikeln nicht spritzfähig, so daß auch dieses Verfahren nicht angewendet werden konnte.

Als weitere Möglichkeit wurde der Einsatz von Siloconharzen der Firma Wacker als Bindemittel untersucht. Diese Harze besitzen einen hohen SiO_2 -Anteil und einen gewissen Anteil organischer Substituenten wie Phenyl- oder Methylgruppen. Durch diese zusätzlichen organischen Gruppen wird eine hohe Elastizität bei gleichzeitig hoher Härte der Vernetzung erreicht. Ab ca. $300^{\circ}C$ werden diese Gruppen jedoch thermisch abgebaut, so daß schließlich bei Temperaturen ab $400^{\circ}C$ eine fast vollständige Silikat-Verbindung hergestellt wird. In der Wirbelschicht-Technik werden

⁴XPS=X-ray Photoelectron Spectroscopy

Katalysatoren häufig mit Hilfe von Silikat abriebfest gekapselt, beispielsweise FCC-Katalysatoren. Problem hierbei ist, daß mit zunehmenden Silikat-Anteil die Porosität der Oberfläche abnimmt und der Katalysator nicht mehr oder nur noch unter Einfluß von Porendiffusionshemmung zugänglich ist. *Uihlein* untersuchte für den Einsatz des VPO-Katalysators in der Wirbelschicht verschiedene Möglichkeiten der mechanischen Stabilisierung der Katalysatorpartikeln und erhielt seine besten Resultate mit Silikat gekapselten Katalysatoren. Die höchste Abriebfestigkeit erzielte er mit 10% Silikat gekapselten Katalysatoren, wobei er nur einen geringen Abfall der Aktivität und Selektivität feststellen konnte [90]. Die Herstellung der Partikel erfolgte im sog. Sprühtrocknungs-Suspensions-Verfahren.

Für die Herstellung einer auf Silikat basierenden Wandbeschichtung wurden Aluminium-Halbschalen so angefertigt, daß sie in einen vorhandenen Rohrreaktor eingeführt werden konnten. Der schematische Aufbau des Rohrwandreaktors ist in Abb. 3.13 dargestellt. Durch den direkten Kontakt der katalysatorbeschichteten Halbschalen mit der Rohrwand wurde der radiale Wärmetransportwiderstand minimiert. Gleichzeitig erlauben die herausnehmbaren Halbschalen einen einfachen Wechsel des Katalysators. Zur Verbesserung des Stoffübergangs aus der Gasphase wurde das Innere des Rohrreaktors mit inerten Aluminiumoxid-Pellets gefüllt (Abb. 3.13, rechts).

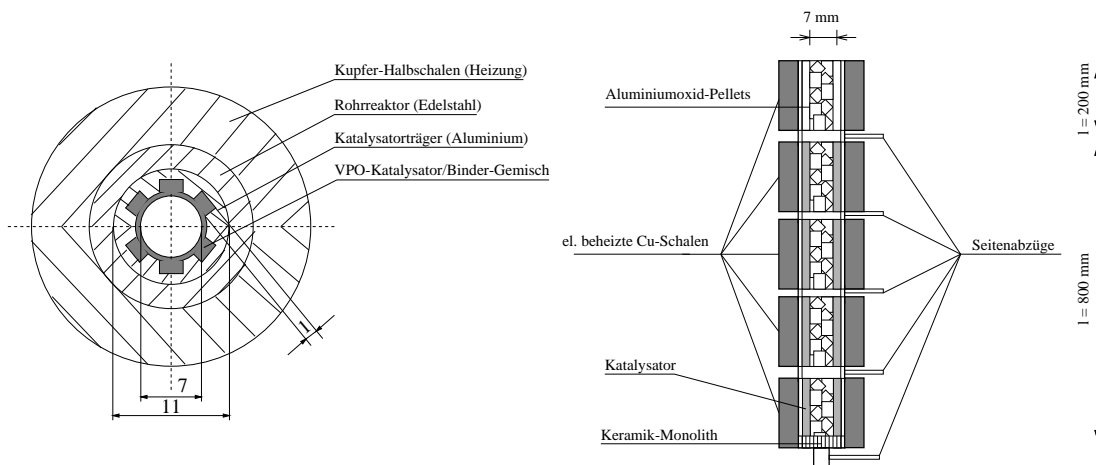


Abbildung 3.13: Umfunktionierung des Rohrreaktors als Wandreaktor. Linke Abbildung: Schnittbild und Abmessungen der Aluminium-Halbschalen als Katalysorträger. Rechte Abbildung: Einbau der Halbschalen in den Rohrreaktor.

Zur Beschichtung wurde die Suspension aus Siliconharz und Precursormaterial zunächst in unterschiedlichen Mengenverhältnissen von Siliconharz:Precursormaterial = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5, 1 : 10 auf Probeträgern aufgetragen. Dabei konnte bei einem Mengenverhältnis von 1 : 10 keine Haftung, bei einem Verhältnis von 1 : 5 eine eher unzureichende Haftung erzielt werden; erst bei einem Verhältnis von 1 : 2 war die Haftung zufriedenstellend. Die Suspension wurde in die Nuten der Aluminium-Halbschalen gestrichen und eine Calciniierung unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C im Rohrreaktor durchgeführt. Anschließend wurde auf Reaktionsgas mit einer Butanzkonzentration

von $y_{Bu}^+ = 1.6 \text{ Vol}\%$ umgeschaltet. Der Katalysator zeigte jedoch keinerlei Aktivität. Als Ursache konnte mit Hilfe von REM-Aufnahmen eine eindeutige „Verglasung“ der Oberfläche des beschichteten Katalysators ermittelt werden. Offensichtlich diffundiert während des Kalzinierungsvorganges ein Großteil des Siliconharzes an die Oberfläche und härtet dort unter thermischer Abspaltung der organischen Gruppen aus. Zudem hatten sich die Aluminium-Halbschalen mit der Innenwand des Reaktorrohres durch das Siliconharz verklebt, so daß der nachträgliche Ausbau nur unter erschwerten Bedingungen erfolgen konnte.

Aufgrund des hohen Silikatanteils, der für eine gute Haftung notwendig ist, der damit verbundenen Deckschichtbildung und der unbekanntenen Auswirkungen der eingesetzten Zusatzstoffe auf die katalytische Aktivität wurde diese Variante der Beschichtung nicht mehr weiter verfolgt. Weitere Beschichtungsversuche wurden statt

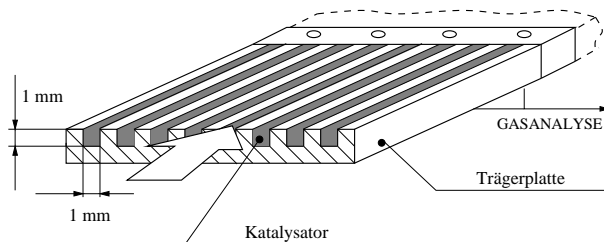


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Katalysatorphase in der Trägerplatte.

dessen mit einer Stahlträgerplatte von 40 mm Breite durchgeführt, in die Nuten mit unterschiedlicher Nutbreite bei einer konstanten Nuttiefe von 1 mm eingefräst wurden. s. Abb. 3.14. Da die Precursorherstellung sowohl in wässriger als auch alkoholischer Lösung (iso-Butanol) erfolgen kann, ist das Precursorpulver generell in beiden Flüssigkeiten suspendierbar. Hier wurde das Precursorpulver mit soviel Wasser versetzt, daß sich eine spachtelfähige Masse ergibt. Diese Masse wurde dann anschließend in die Nuten verstrichen und mit Hilfe einer aufgelegten Holzplatte mittels einer Spindelpresse in die Nuten gepreßt. Anschließend erfolgte ein Ausdampfen des Lösungsmittels Wasser, wobei sich z. T. gröbere Rißstrukturen im getrockneten Precursormaterial ergaben. Aufgrund dieser Rißbildung wurde die Nutbreite beschränkt um zu verhindern, daß einzelne Stücke wieder aus den Nuten herausbrachen. Eine zufriedenstellende Haftung konnte bei einer Nutbreite von 1 mm gewährleistet werden. Anschließend wurde der Katalysator kalziniert und formiert. Die einzelnen Arbeitsschritte sind nachstehend noch einmal aufgeführt:

1. Anteigen des Precursor-Pulvers mit Wasser (destill.), so daß sich eine spachtelfähige Masse ergibt.
2. Einstreichen der feuchten Masse in die Nuten des Katalysatorträgers.
3. Einpressen des Precursors mit $p \approx 100 \text{ bar}$ (Institutspresse).
4. Langsames Verdampfen des Wassers bei ca $60\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ über 2-4 Stunden.

5. Kalzinieren bzw. Aktivieren des Precursors unter Reaktionsbedingungen ($y_{Bu} = 1.6 \text{ Vol}\%$, $T = 400^\circ\text{C}$) im Reaktor.

Mit Hilfe der vorgestellten einfachen Methode konnte MSA-selektiver Katalysator auf einen metallischen Träger zumindest für den Laborbetrieb dauerhaft aufgebracht werden; für den technischen Einsatz erscheint diese Methode jedoch zu aufwendig und vor allem nicht stabil genug, da immer wieder einige Stellen aus den Nuten herausbrechen.

Es wurden drei verschiedene Katalysatorträgerpaare von 515 mm Länge mit unterschiedlichen Nuttiefen hergestellt. Die Nutbreite wurde, wie zuvor ermittelt, zu 1 mm konstant belassen. Als Nuttiefen wurden 0.5 mm , 1 mm und 2 mm festgelegt, so daß der Einfluß von Schichtdicke und Katalysatormasse experimentell ermittelt werden kann.

3.5 Verhalten des Katalysators während der Aktivierungsphase

Die Kalzinierung und Aktivierung des Katalysators ist wie in Abschn. 3.3.2 beschrieben verbunden mit einer topotaktischen Umwandlung des Hemihydrates $\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu dem Vanadylpyrophosphit $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Dieser dynamische Übergang in den stationären „Arbeitszustand“ des Katalysators dauert je nach Herstellungsvorschrift und Zusammensetzung des Precursor sowie der Kalzinierungs- und Aktivierungsbedingungen einige Stunden bis zu mehreren Tagen. Im Folgenden sind eigene Beobachtungen während der Aktivierung zusammengefaßt.

Der Precursor wird unter Inertgas (N_2) auf eine durchschnittliche Reaktortemperatur von $\bar{T}_R = 398^\circ\text{C}$ aufgeheizt, anschließend wird auf Reaktionsgas ($y_{Bu}^+ = 1.4 \text{ Vol}\% \cdots 1.6 \text{ Vol}\%$) umgeschaltet. Der Verlauf von Umsatz und Selektivität während einer typischen Aktivierungsphase und während den danach vorgenommenen Änderungen der Betriebsbedingungen ist in Abb. 3.15 aufgezeichnet. Die zu den Zeitpunkten 0 bis 6 erfolgten Änderungen sind nachstehend stichwortartig aufgeführt und kommentiert. Dieser Versuch wurde mit einer Trägerplatte mit 0.5 mm Katalysatorschichtdicke durchgeführt.

- 0: Ausgangszustand: Unter Inertgas (N_2) aufgeheizter Katalysator ($\bar{T}_R = 398^\circ\text{C}$).
- 0-1: Anfahren des Katalysators unter Reaktionsbedingungen bei einer Belastung von $\phi = 3.6 \frac{\text{nl}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{h}}$ ($\dot{m}_z^{\text{Spalt}} = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$) und einer Feedkonzentration von $y_{Bu}^+ = 1.4\%$, $y_{O_2}^+ = 22\%$. Wie auch von Uihlein beobachtet steigt während der Aktivierung die Selektivität deutlich stärker als der Umsatz an [90].
- 1-2: Halbierung der Belastung auf $\phi = 1.8 \frac{\text{nl}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{h}}$ ($\dot{m}_z^{\text{Spalt}} = 0.109 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$). Da Umsatz und Selektivität enttäuschend niedrig waren, wurde im Folgenden der Oxidationszustand des Katalysators über den Sauerstoffgehalt verändert.

- 2-3: Absenken der Sauerstoffeingangskonzentration auf $y_{O_2}^+ = 4\%$ („fettes“ Gemisch). Offensichtlich fällt der Umsatz, weil zu wenig freier Gittersauerstoff vorliegt, gleichzeitig wird die Totaloxidation des gebildeten MSA zurückgedrängt und die Selektivität steigt an.
- 3-4: Abstellen des Butanzulaufs und Behandlung mit synthetischer Luft für 40 min.
- 4-5: Einstellungen wie unter 1-2.
- 5-6: Erneute Sauerstoffbehandlung mit synthetischer Luft für 12h.
- 6: Einstellungen wie unter 1-2. Der Umsatz stabilisiert sich bei 38 %. Die Selektivität steigt bis auf 55 %.

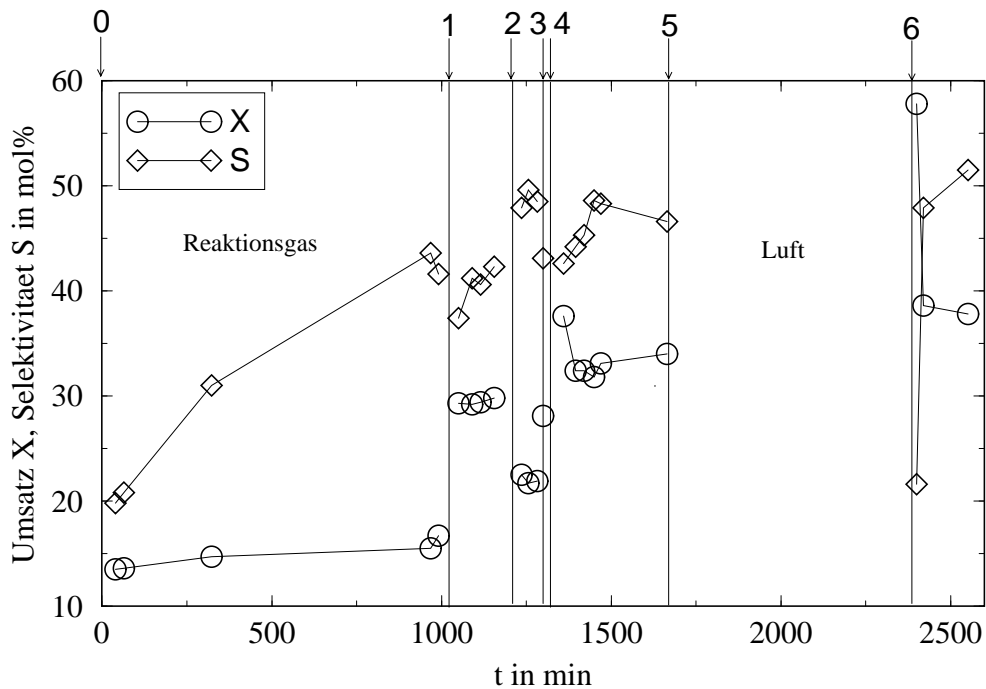


Abbildung 3.15: Formierung der 0.5 mm-Trägerplatte. Verhalten des Katalysators bei unterschiedlichen Bedingungen während der Aktivierungsphase. Mittlere Reaktortemperatur $\bar{T}_R = 398^\circ C$, $y^+ = 1.6\%$. Meßpunkt = Zapfstelle #6.

Ein ähnliches Verhalten zeigte sich auch während der Aktivierungsphasen bei den Schichtdicken von 1 mm und 2 mm. Aufgrund der höheren Masse der 2 mm-Beschichtung steigt der Umsatz von anfänglich 40 % nach 42 Stunden auf über 80 % an, die Selektivität steigt dabei von knapp 10 % auf ca. 52 % an, s. Abb. 3.16. Eine zwischenzeitlich vorgenommene „Luftbehandlung“ über eine Dauer von 12 Stunden zeigt keine nachhaltige Änderung des Reaktionsverhaltens. Der Aktivierungsverlauf der

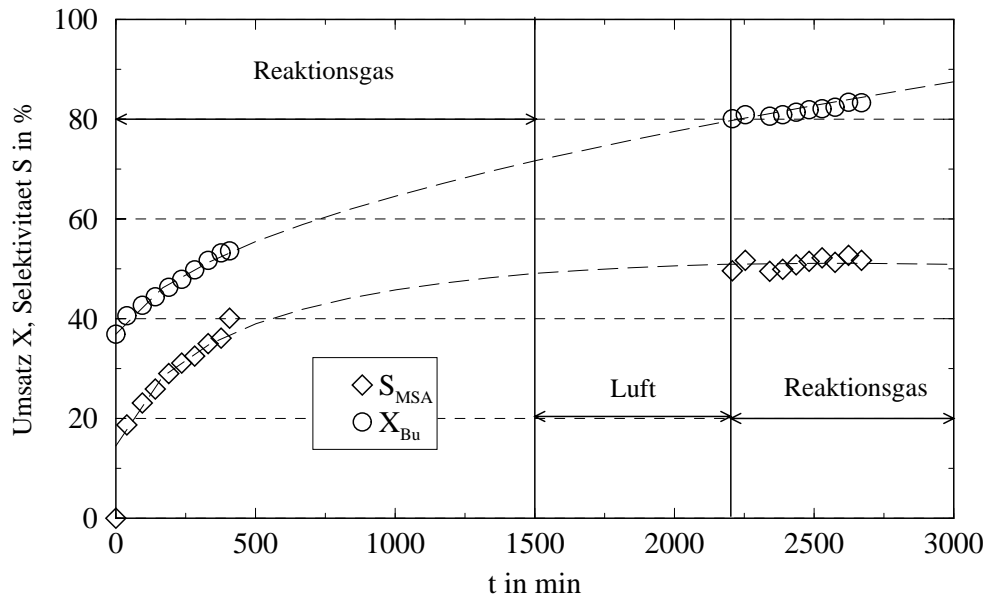


Abbildung 3.16: Formierung der 2 mm-Trägerplatte. Betriebsbedingungen: $\bar{T}_R = 398^\circ\text{C}$, $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sec}}$ ($\Phi = 0.97 \frac{\text{nl}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{h}}$), $y_{\text{Bu}}^+ = 1.6 \text{ Vol}\%$, $y_{\text{O}_2} = 20 \text{ Vol}\%$. Meßpunkt #6.

1 mm-Beschichtung, Abb. 3.17, verhält sich ebenfalls wie erwartet, nur werden entsprechend der niedrigeren Katalysatormasse andere stationäre Umsatzwerte erreicht. Während der Aktivierung wurde die Gasquerschnittsbelastung und damit der äußere Stoffübergang konstant belassen. Vergleicht man jedoch die tatsächliche Dauer der Aktivierungsvorgänge, so verkürzt sich diese offensichtlich mit zunehmender Gasbelastung ϕ in $\frac{\text{nl}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{h}}$. Zwischen den einzelnen Versuchen können hier Unterschiede von bis zu 17 Stunden festgestellt werden. s. Abb. 3.18. Bemerkenswert ist, daß während der Aktivierung parallel zum Umsatzanstieg die CO_2 -Konzentration ansteigt, während die CO -Konzentration weitgehend konstant bleibt (Abb. 3.19). Das CO/CO_2 -Verhältnis reduziert sich damit während der Aktivierung von ca. 1.7 auf 1.33.

3.6 Zusammenfassung

Eine einheitliche Beschreibung des MSA-selektiven Katalysators scheint anhand der vorhandenen Literatur sehr schwierig. Ursachen hierfür sind die unterschiedlichen Herstellungsvorschriften der Precursoren und ihre verschiedenen Möglichkeiten der Aktivierung. Okuhara und Misono stellten Differenzen in der Selektivität von bis zu 21 % (von 50–71 %) bei gleichem Umsatz (70 %) für vier auf verschiedenem Weg hergestellte Precursoren fest [69]. Ebenso ist die Angabe der Aktivierungsdauer sehr vage: sie reicht von wenigen Stunden bis hin zu 2000 Stunden. Zusätzlich verhält sich der Katalysator auch nach der Aktivierung keineswegs stationär, sondern verändert sein

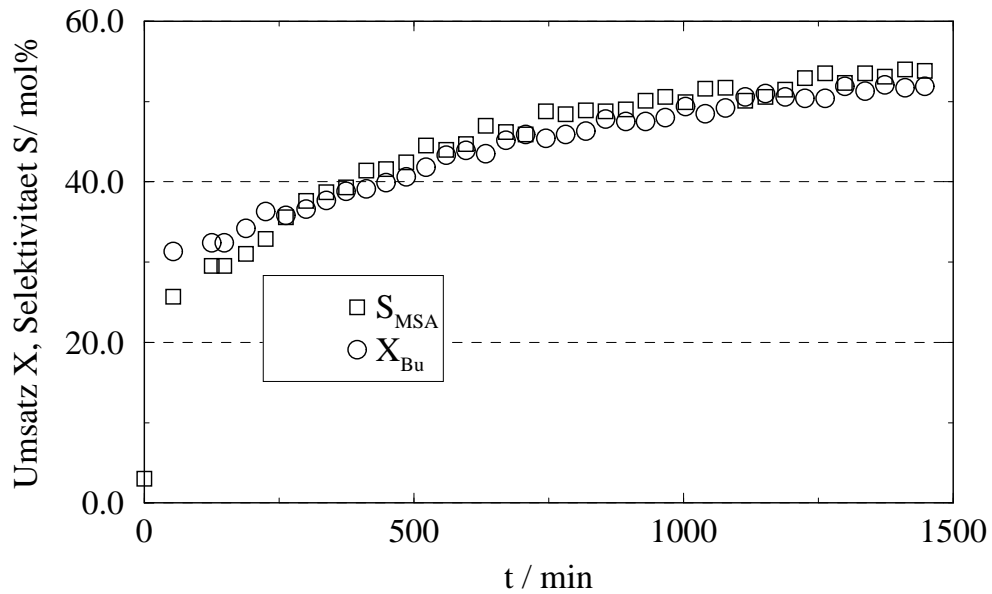


Abbildung 3.17: Formierung der 1 mm-Trägerplatte mit 16 g Katalysator. Betriebsbedingungen: $\bar{T}_R = 398^\circ\text{C}$, $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sec}}$ ($\Phi = 2.236 \frac{\text{nl}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{h}}$), $y_{\text{Bu}}^+ = 1.6 \text{ Vol}\%$, $y_{\text{O}_2} = 20 \text{ Vol}\%$. Meßpunkt #6.

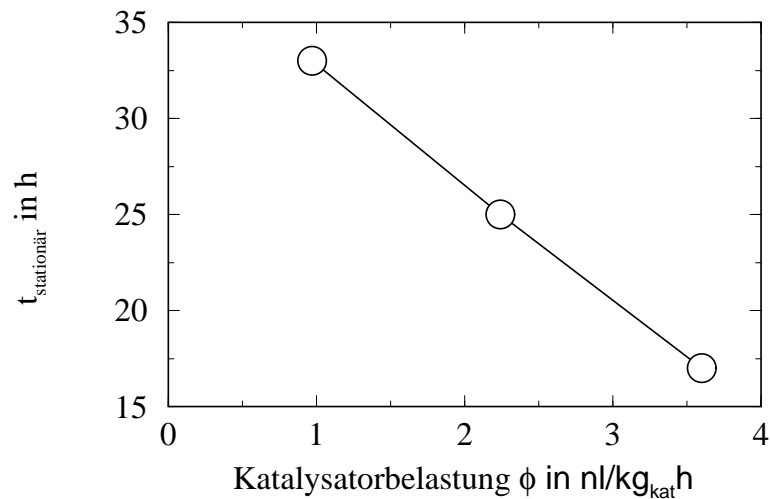


Abbildung 3.18: Vergleich der Aktivierungsdauer bei unterschiedlicher Katalysatorbelastung.

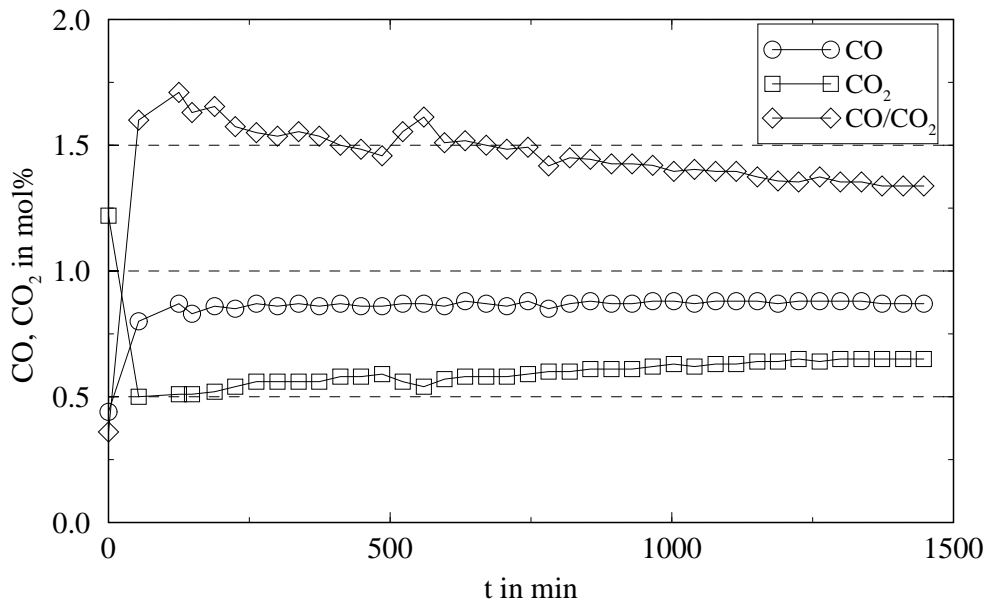


Abbildung 3.19: Verlauf von CO und CO_2 bei der Formierung der 1 mm -Trägerplatte mit 16 g Katalysator. Betriebsbedingungen: $\bar{T}_R = 398^\circ\text{C}$, $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sec}}$ ($\Phi = 2.236 \frac{\text{nl}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{h}}$), $y_{Bu}^+ = 1.6\text{ Vol}\%$, $y_{O_2} = 20\text{ Vol}\%$. Meßpunkt #6.

Verhalten durch Feststoffumlagerungen und Phosphorverlust. Jede „stationäre“ Kinetik stellt somit strenggenommen nur eine Momentaufnahme des Reaktionsverhaltens dar. Das ist bei der Ableitung einer Kinetik aus den Versuchsergebnissen in Kap. 6 zu berücksichtigen. Die eigenen Versuche haben gezeigt, daß sich die Leistung des Katalysators durch eine Behandlung des Katalysators mit Luftsauerstoff nicht nachhaltig verbessern läßt. In der Literatur wird auf die Gefahr zu stark oxidierender Bedingungen hingewiesen [62], doch selbst nach 12 Stunden Dauer konnte kein irreversibles Überoxidieren des Katalysators beobachtet werden, da sich die Selektivität eher noch steigerte.

Kapitel 4

Versuchsaufbau

In diesem Kapitel wird der Aufbau der Versuchsanlage für die experimentelle Untersuchung der MSA-Synthese vorgestellt. Zunächst wird die Funktionsweise der Anlage erklärt, anschließend werden die beiden Versuchsreaktoren näher beschrieben. Ein weiterer Abschnitt ist der Gasanalytik gewidmet. Zum Abschluß werden die MSR-Einrichtungen erläutert.

4.1 Gesamtanlage

Die Gesamtanlage, s. Abb.4.1, besteht aus den verschiedenen Einheiten der Eduktdosierung, den Versuchsreaktoren, der Analytik, sowie der Meßwerterfassung und Anlagensteuerung. Im Betrieb kann nur jeweils ein Reaktor (Rohrreaktor oder Wandreaktor, in Abb. 4.1 angedeutet durch die 3-Wege-Absperreinrichtungen als Schnittstelle zur Gesamtperipherie) betrieben werden. In einer dem Reaktor nachgeschalteten katalytischen Verbrennung werden alle Produkte und Restbutan verbrannt; lösliche Verbrennungsprodukte, im Idealfall nur CO_2 und Wasser, werden anschließend ausgewaschen und das Abgas in einen Abzug geleitet. Durch eine SPS der Fa. *Siemens* wird die Anlage redundant gesichert. Sie übernimmt die Kontrolle für den Fall, daß entweder der PC zur Steuerung und Überwachung von Alarmwerten (Temperaturen, Butaneingangskonzentration) ausfällt oder der Meßwert einer der Gassensoren zur Überwachung der Raumluft auf Butan und CO einen gesetzten Grenzwert überschreitet (Butan: 50% UEG = 0.9 Vol%, CO : 150 ppm). Die Steuerung und Meßwerterfassung erfolgt über zwei PCs, ausgestattet mit entsprechenden Meßkarten.

Die Gase n-Butan, Stickstoff und Sauerstoff werden aus Gasdruckflaschen¹ entnommen und über Gasdruckminderer und thermische Massenflußregler der Fa. *MKS* dem Reaktor zugeführt. Das Reaktionsgas wird an den einzelnen Zapfstellen über ein Multipositionsventil der Fa. *Valco* („dead-end“) abgezogen und über beheizte Leitungen ($T \approx 180^\circ C$) zur GC-Analyse geleitet.

¹Reinheiten der Gase: n-Butan 2.5, Sauerstoff 3.5, Stickstoff 5.0

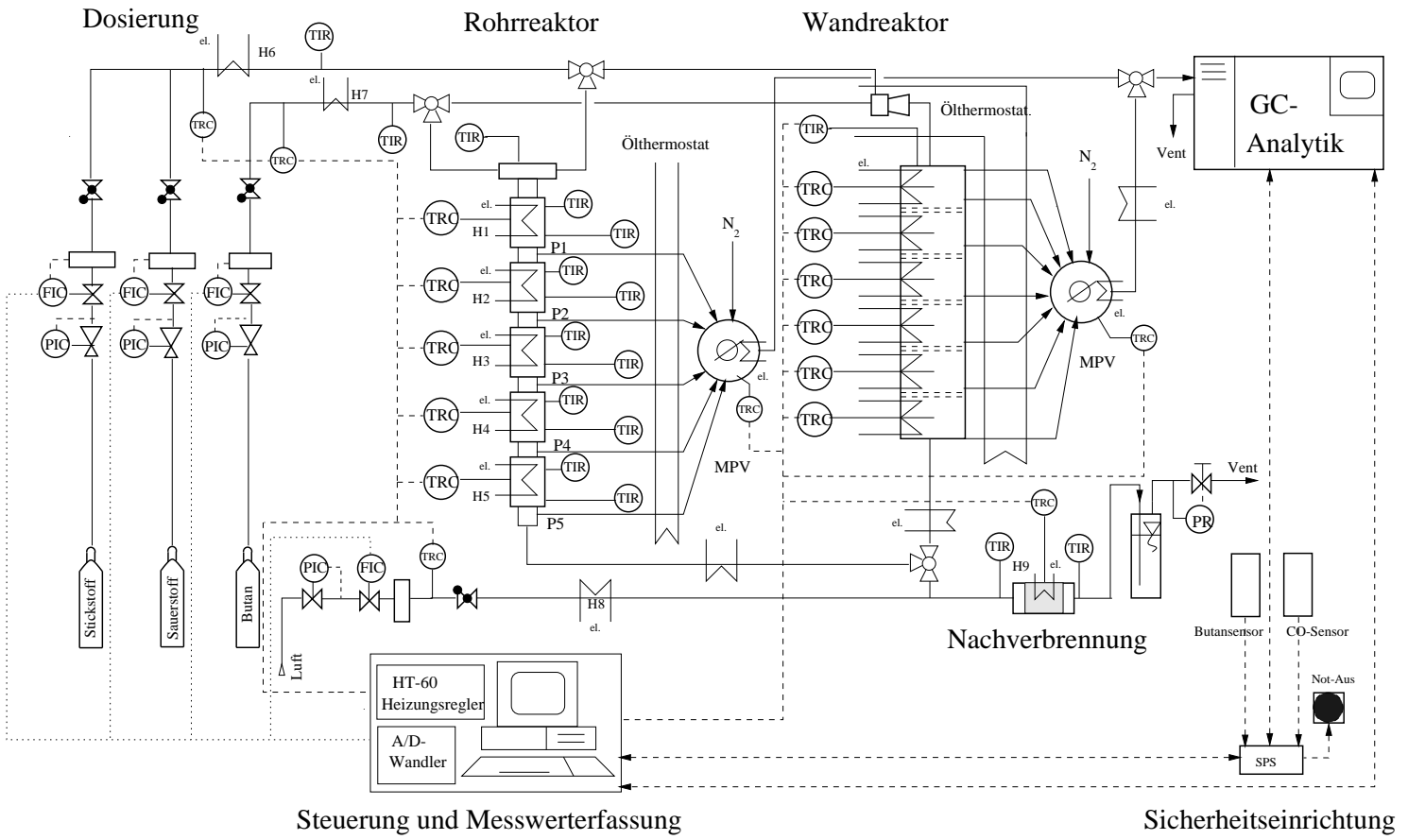


Abbildung 4.1: Aufbau der Gesamtanlage für die MSA-Synthese wahlweise mit katalytischem Wandreaktor oder katalytischem Festbetrreaktor.

4.2 Versuchsreaktoren

Für kinetische Messungen stehen eine Reihe von Versuchsreaktoren zur Auswahl. Am bekanntesten sind Differential-, Integral-, Differentialkreislauf- und Pulsreaktor. Eine Übersicht und Bewertung wird in [95] gegeben. Von den genannten Laborreaktoren wird der Differentialkreislaufreaktor von vielen Forschergruppen als Standardreaktor eingesetzt [98, 66]. Der Vorteil liegt vor allem in der einfachen späteren Versuchsauswertung, da die Materialbilanz rein algebraischer Natur ist. Als nicht zu vernachlässigenden Nachteil sind das Auftreten von Homogenreaktionen aufgrund des großen Totvolumens oder vom Wandmaterial unerwünscht katalysierte Nebenreaktionen zu nennen; so wurde für das Beispiel der MSA-Synthese auf die Verwendung von Quarzglas als Reaktormaterial hingewiesen, da Edelstahl offensichtlich den MSA-Zerfall katalysiert [66]. *Buchanan* und *Sundaresan* konnten bei der Verwendung eines Glas-U-Rohres als Differentialkreislaufreaktor eine Zersetzung von MSA in der Vorheizstrecke feststellen, so daß sie auf eine integrale Auswertung übergegangen sind [14]. Ein weiterer Nachteil besteht in dem Einstellen des Rücklaufverhältnisses $\frac{V_{Rück}}{V}$: entgegen der allgemeinen Behauptung, ein Rücklaufverhältnis von 20 – 30 reiche aus, kann diese Einstellung zu erheblichen Fehlinterpretationen kinetischer Meßdaten führen [94, 32, 13], so daß erst aufwendige Einstellarbeiten durchgeführt werden müssen.

Im Integralreaktor sind hingegen Untersuchungen unter realistischen Bedingungen möglich und das Totvolumen kann relativ gering gehalten werden. Die Auswertung der Versuche ist jedoch aufwendiger, weil die Materialbilanzen in Form von Differentialgleichungen numerisch integriert werden müssen.

Die beiden in dieser Arbeit benutzten Versuchsreaktoren sind als sog. Zapfstellenreaktoren ausgeführt, wobei der Rohrreaktor fünf und der Wandreaktor sieben Zapfstellen besitzt. Damit lassen sich axiale Konzentrationsprofile aller Komponenten im Reaktor aufnehmen. In beiden Reaktoren können zusätzlich durch verschiebbare Thermoelemente axiale Temperaturprofile gemessen werden.

4.2.1 Der katalytische Rohrreaktor

Die ersten experimentellen Untersuchungen der MSA-Synthese wurden in dem in Anhang A.1 skizzierten Rohrreaktor durchgeführt. Das Reaktorrohr aus dem Edelstahl 1.4571 besitzt eine Gesamtlänge von 1000 mm bei einem Innendurchmesser von $d_i = 11 \text{ mm}$. Für die Beheizung sind fünf gleich lange, vernickelte zylindrische Kupferhalbschalen angebracht. Auf ihnen sind Heizschnüre der Fa. *Horst* zu je 550 Watt aufgewickelt. Zwischen den einzelnen Heizabschnitten sind Zapfstellen zur Entnahme von Reaktionsgasproben angebracht, die letzte Zapfstelle befindet sich am Auslauffutzen des Reaktors. Die Eduktgase Luft und Butan werden am Reaktorkopf getrennt dem Reaktor zugeführt. Zur Messung des axialen Temperaturprofils befindet sich eine Thermohülse an der Reaktorinnenwand. Ein kleiner Keramikmonolith am Ende des Reaktors hält die Katalysatorschüttung in Position.

Um ein Auskondensieren von Produkten, hauptsächlich MSA, zu verhindern, sind die Seitenabzüge für die Gasanalytik beheizt. Sie sind dazu in einem Aluminium-Block untergebracht, der über einen Ölthermostaten auf ca. 180°C temperiert wird. Über ein elektrisch beheiztes Multipositionsventil der Fa. *Valco* wird eine Zapfstelle angewählt und das Probengas über eine elektrisch beheizte Leitung zum Gaschromatographen geleitet.

4.2.2 Der katalytische Wandreaktor

Die Konstruktion des katalytischen Wandreaktors (KWR) ist im Anhang A.2 dargestellt. Er besteht aus der Reaktorwanne, dem Reaktordeckel, den Heizschalen und den Einbauten zur Ausbildung des entsprechenden Reaktionsspalt. Reaktorwanne sowie Reaktordeckel sind aus Edelstahl 1.4548 gefertigt. Die Heizschalen bestehen aus vernickeltem Kupfer und besitzen jeweils eine Bohrung zur Aufnahme einer 250 Watt starken Heizpatrone. In den Heizschalen befindet sich ebenfalls eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermoelements für die Temperaturregelung. Reaktorwanne und -deckel besitzen über die Reaktorbreite ca. $5 \times 4 \text{ mm}$ breite Ausfräsungen, wodurch der axiale Wärmefluß eingeschränkt wird; dadurch ist die Aufprägung eines mehrstufigen axialen Temperaturprofils möglich.

Der Reaktor ist so ausgelegt, daß unterschiedliche Spalthöhen (bis maximal 5 mm) eingestellt und unterschiedliche Katalysatorträgerplatten eingebaut werden können. Das Trägerplattenpaar wird durch speziell geformte Anpreßleisten in der gewünschten Spalthöhe gehalten. Der Raum zwischen Wannens- und Deckelboden und den Trägerplatten wird durch Abstandsplatten, gefertigt aus Kupfer (vernickelt) ausgefüllt, die über Paßstifte auf die Katalysatorträgerplatten fixiert werden. Zur Untersuchung des Einflusses der Katalysatorschichtdicke bzw. des Katalysatoranteils ε^{kat} wurden Trägerplatten mit unterschiedlicher Nuttiefe (0.5 mm , 1 mm , 2 mm) bei gleicher Nutbreite von 1 mm gefertigt.

In der unteren Träger- und Abstandplatte sowie der Reaktorwanne befinden sich für die Gasanalyse in axialen Abständen jeweils vier über die Spaltbreite verteilte Bohrungen. Dadurch wird gewährleistet, daß bei der späteren Analyse eine über die Spaltbreite gemittelte Konzentration gemessen wird. Besondere Vorkehrungen mußten getroffen werden, daß durch evtl. Leckagen zwischen Träger- und Abstandplatte sowie Abstandplatte und Reaktorwanne keine Verfälschung der Meßergebnisse auftritt. Daher wurden kleine Kapillarrohrchen ($d_i = 0.9 \text{ mm}$) mit Hilfe eines Klebers auf Aluminiumoxidbasis so in die untere Katalysatorträgerplatte eingebaut, daß sie durch die Abstandplatte hindurch in die Bohrungen der Reaktorwanne reinreichen. Zwischen Abstandplatte und Reaktorwanne wurde zur weiteren Abdichtung um die Röhrchen jeweils eine $50 \mu\text{m}$ -Edelstahlfolie als Streifen mit den entsprechenden Bohrungen gelegt. Trotzdem konnten gewisse Schwankungen der gemessenen Konzentrationen über der Reaktorlänge nicht ganz ausgeschlossen werden. Sie betrafen insbesondere die vorletzte Meßstelle und können durch Einmischung eines unreaktierten Leckstromes zwischen Reaktordeckel und Träger- bzw. Abstandplatte erklärt werden.

Eine optimale Vermischung der Reaktionsgase konnte erst durch die Verwendung eines Injektionsmischers vor Reaktoreintritt erreicht werden; hier wird das Butangas mit hoher Geschwindigkeit in den langsameren Luftstrom eingemischt. Während ohne diese zusätzliche Maßnahme aufgrund mangelnder Reaktionsgasvermischung die Farbe des kalzinierten Katalysators zwischen grau und grün wechselt, zeigt der Katalysator nach der Verbesserung der Edukt dosierung eine eindeutig einheitliche graue Färbung. Die grüne Färbung des Katalysators bedeutet eine höhere Oxidationsstufe des Katalysators, welche zu einer geringen Selektivität führt, während die graue Färbung auf einen Katalysator mit hoher Aktivität und Selektivität hindeutet.

4.3 Analytik

Einen wesentlichen Teil der Versuchsanlage bildet die GC-Analytik zur on-line-Analyse der Gaszusammensetzung an den jeweiligen Zapfstellen. Für die Analyse wurde ein Gaschromatograph *Perkin-Elmer* vom Typ AUTOSYSTEM, ausgestattet mit FID und WLD, verwendet. Die Verschaltung der drei Säulen ist in den Abb. 4.3 und Abb. 4.4 dargestellt. Durch die Verwendung von Kapillarsäulen anstatt der ursprünglichen gepackten Säulen auf Seite der WLD-Detektorlinie konnte die Qualität der Analytik verbessert werden. Sie ist insbesondere gekennzeichnet durch eine stabilere Basislinie und durch eine saubere Basislinientrennung der Peaks, wodurch eine Auswertung der Chromatogramme erleichtert wird.

Die Verschaltung der Säulen ist in Abb. 4.3 dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ befinden sich alle Ventile in OFF-STELLUNG, wobei die beiden Probenschleifen PS1, PS2 mit dem zu analysierenden Gas durchspült werden. Danach wird das Gasproben einlaßventil VENTIL 1 in ON-STELLUNG geschaltet und die beiden Probenschleifen mit Trägergas gespült. Die zu detektierenden Kohlenwasserstoffe werden auf der Kapillarsäule RTx-5 aufgetrennt und am FID detektiert. Zur Bestimmung der Nichtkohlenwasserstoffe wird das Probengas aus der Probenschleife 2 auf der CP-Poraplot Q-Säule vorgetrennt in Luft inkl. CO/H_2O und CO_2 . Der Gesamtpeak Luft/ CO eluiert zuerst und wird dabei auf das Molekularsieb CP-MS 5 Å zur weiteren Auftrennung geschoben (Abb. 4.3). Danach wird das VENTIL 3 in ON-STELLUNG geschaltet, wonach CO_2 und H_2O von der CP-Poraplot Q-Säule eluieren (Abb. 4.4). Eine Belegung des Molekularsiebs mit diesen beiden Komponenten muß unbedingt vermieden werden, da sie diese irreversibel belegen und die Trennleistung herabsetzen. Nachdem H_2O detektiert wurde, wird das VENTIL 2 in ON-STELLUNG geschaltet, wodurch alle Kohlenwasserstoffe rückgespült werden und über VENT den GC verlassen (sog. Backflush, Abb. 4.4). Danach wird das VENTIL 3 wieder in ON-STELLUNG geschaltet, so daß die Komponenten Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenmonoxid (in dieser Reihenfolge) von dem Molekularsieb eluieren und am WLD detektiert werden können.

Die Probennahme findet bei einer niedrigen Temperatur von $T = 55^\circ C$ statt, da die anschließende Trennung von CO_2 und Luft auf der CP-Poraplot Q-Säule bei höheren Temperaturen nicht mehr durchführbar ist. Nachdem CO_2 die PPQ-Säule

verlassen hat, wird mit maximaler Temperatursteigung $45^{\circ}\text{C}/\text{min}$ die Temperatur auf 120°C angehoben; dadurch wird die Retentionszeit für Wasser erheblich verkürzt und einem breiten (typischen) Wasserpeak entgegengewirkt. Die anschließende Trennung von Sauerstoff und Stickstoff muß bei einer niedrigeren Temperatur von $T = 70^{\circ}\text{C}$ stattfinden, die Abkühlung erfolgt gegen Umgebungstemperatur. Die abschließende Aufheizung auf 140°C dient zum einen der beschleunigten Eluierung von Kohlenmonoxid als auch der Desorption höher siedender Verunreinigungen² auf den Säulen.

Aufgrund der stark unterschiedlichen Konzentrationen der einzelnen Komponenten muß, um die Maximalpeakhöhe des Detektorsignals auf 1000 mV zu beschränken, mit unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren der beiden Detektoren gearbeitet werden. So wird für die anschließende Integration des Sauerstoff- und Stickstoffpeaks der anfängliche Verstärkungsfaktor von $\text{ATT}2 = -3$ auf $\text{ATT}2 = -1$ herabgesetzt und für die CO -Detektion wieder auf $\text{ATT}2 = -3$ heraufgesetzt. Die Gesamtanalysenzeit inklusive Abkühlung des GC-Ofens auf $T = 55^{\circ}\text{C}$ beträgt ca. 20 Minuten und entspricht damit dem minimalen zeitlichen Abstand, mit dem zwischen zwei Messungen bzw. Zapfstellen gemessen werden kann.

Parameter	FID	WLD
<i>He</i> -Vordruck [<i>kPa</i>]	DB5: 60 – 70 Rtx-5: 100	110
Volumen der Probenschleife [μl]	50 – 500	500
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	200	250

Tabelle 4.1: Allgemeine Einstellungsparameter für den GC.

Typische Rohdaten-Chromatogramme zeigen Abb. 4.6 für das WLD-Detektorsignal und Abb. 4.7 für das FID-Signal. Wie anhand Abb. 4.6 zu erkennen ist, stellt die Detektion von Kohlenmonoxid den zeitlich limitierenden Faktor dar. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe auf der Restek RTx-5-Säule, Abb. 4.7, erfolgt in zeitlich relativ großen Abständen. Durch den Einsatz einer kürzeren sog. Widebore-Säule von J&W DB-5³ konnte einerseits die Analysenzeit für die Kohlenwasserstoffe von ca. 5.5 min auf 2 min verkürzt und andererseits die Peak-Breite verringert und damit die Auflösung verbessert werden (verringertes Peak-Tailing). Ein typisches Chromatogramm dafür zeigt Abb. 4.8.

²Beispielsweise Polymerisationsprodukte von MSA in den Leitungen etc.

³Quasi identische stationäre Phase wie Restek RTx-5.



Abbildung 4.2: Der katalytische Wandreaktor im geöffneten Zustand.

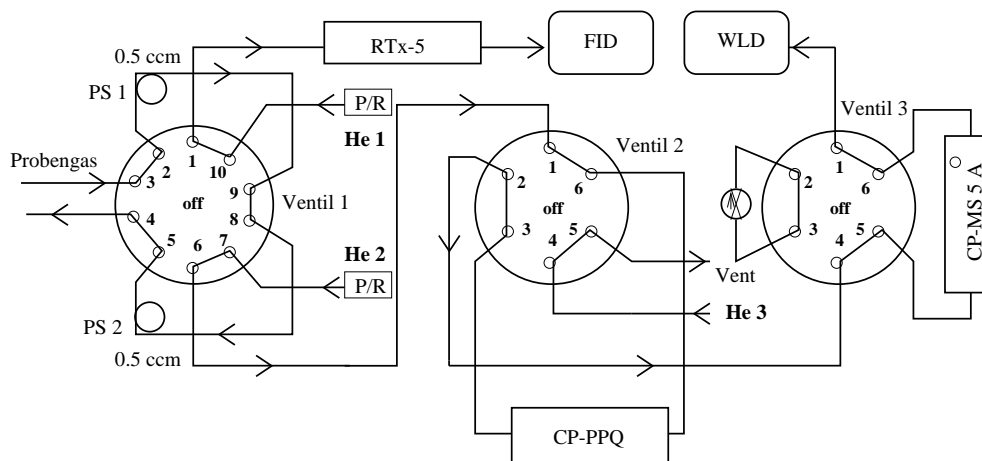


Abbildung 4.3: Ventile in OFF-STELLUNG: Probenentnahme.

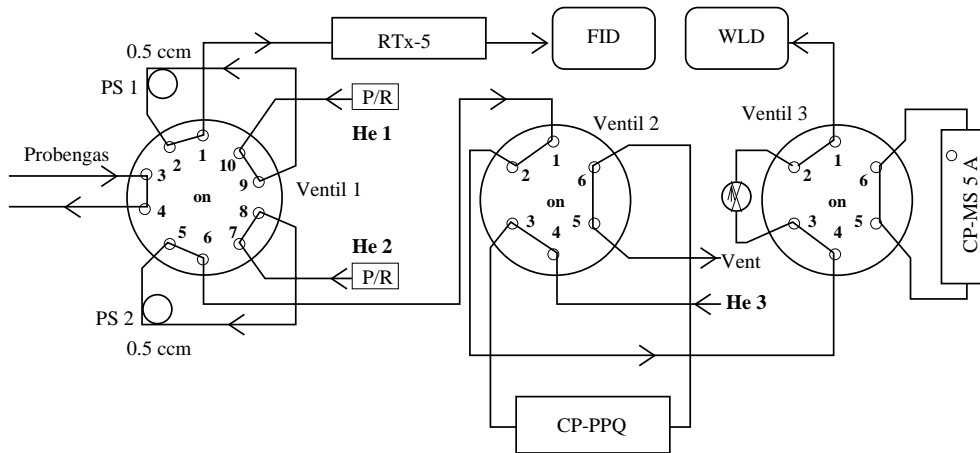


Abbildung 4.4: Ventile in ON-STELLUNG: Spülen der Probenschleifen mit Trägergas.

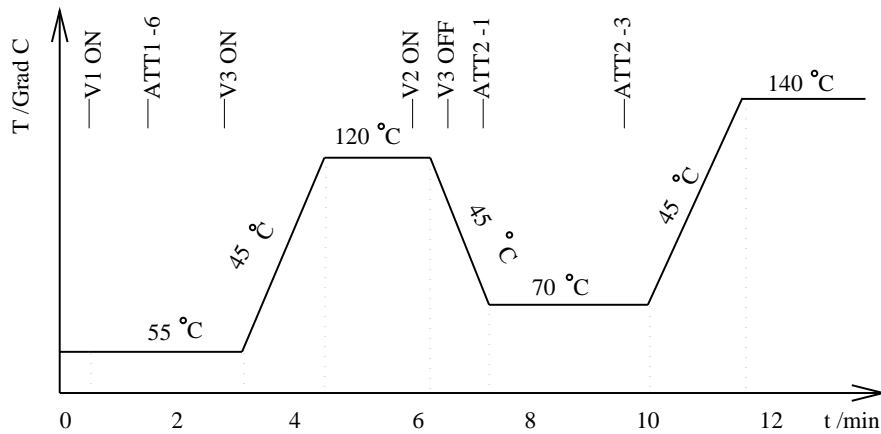
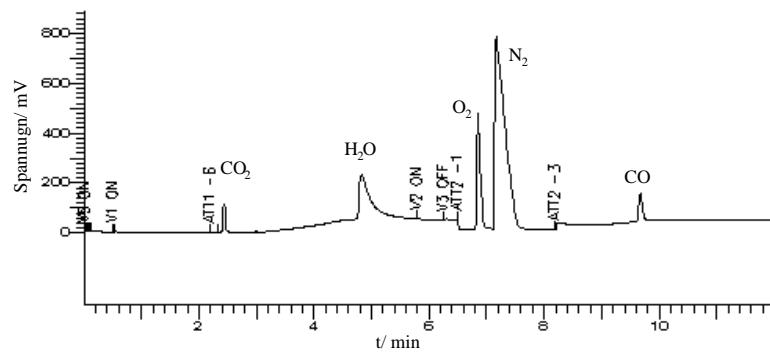


Abbildung 4.5: Temperatur- und Schaltprogramm für die MSA-Analytik.

Abbildung 4.6: Beispielhaftes Chromatogramm des WLD-Detektorsignals. Säulen: Chrompack PPQ, $L = 25\text{ m}$, $d = 0.53\text{ mm}$, $df = 20\mu\text{m}$; Chrompack MS 5 Å, $L = 25\text{ m}$, $d = 0.53\text{ mm}$, $df = 20\mu\text{m}$.

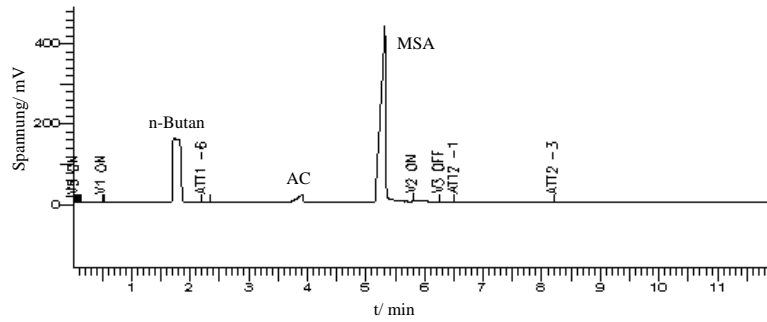


Abbildung 4.7: Beispielhaftes Chromatogramm des FID-Detektorsignals (AC=Acrylsäure). Säule: Restek Rtx-5 $L = 25\text{ m}$, $d = 0.32\text{ mm}$, $df = 0.52\text{ }\mu\text{m}$

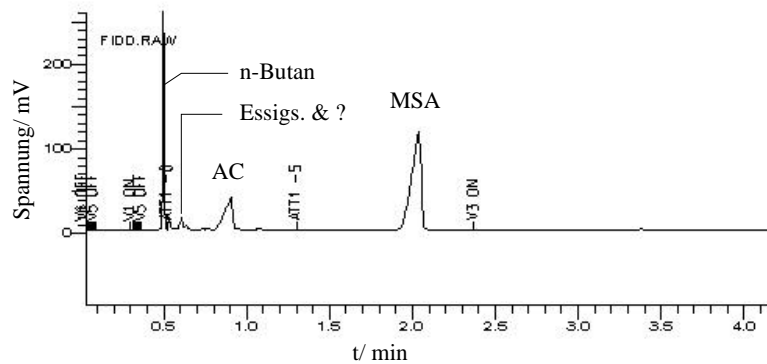


Abbildung 4.8: Beispielhaftes Chromatogramm des FID-Detektorsignals (AC=Acrylsäure). Säule: J&W DB-5, $L = 15\text{ m}$, $d = 0.53\text{ mm}$, $df = 1.5\text{ }\mu\text{m}$

4.3.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung des Gaschromatographen erfolgte über die Methode des externen Standards. Für die Gase (n-Butan, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid) konnten Prüfgase verschiedener Zusammensetzungen verwendet werden. Zur Kalibrierung des Feststoffes MSA wurden Lösungen in Aceton verschiedener Konzentrationen angesetzt und über einen Kapillarinjektor direkt auf die Säule aufgegeben. Der Injektor befindet sich zwischen dem Anschluß 1 des 10-Portventils und der Kapillarsäule RTx-5, wird aber während der Analyse des Reaktionsgases abgeklemmt, da durch den Injektor eine zu starke Verbreiterung des n-Butanpeaks auftrat. Neben dem Hauptprodukt MSA konnten sowohl Essigsäure als auch Acrylsäure in geringen Mengen detektiert werden, sie wurden jedoch aufgrund zu geringer Mengen gegenüber MSA nicht quantifiziert⁴.

Die Wasserkalibrierung wurde zunächst auf ähnliche Weise wie die MSA-Kalibrierung durch Injektion verschiedener Flüssigkeitsmengen über einen Injektor durchgeführt (Anschluß zwischen Port 6 des 10-Portventils und Port 1 des Ventils 2). Dabei wurden jedoch große systematische Abweichungen (Sollwert um ca. 1/3 zu klein) bei späteren reaktionstechnischen Messungen festgestellt. Die genaue Ursache für diese Abweichungen konnte nicht gefunden werden. Daher wurde gezielt Wasserstoff mit Luft an einem Pt/Pd-Autoabgaskatalysator verbrannt und der Anlage als Wasserdampf zugeführt. Die Konzentration läßt sich über den Wasserstoffvolumenstrom einstellen, die Genauigkeit hängt von den eingesetzten Massendurchflußreglern ab.

Zur Überprüfung der Analytik wurden die Atombilanzen für jeden Punkt überprüft. Für die Kohlenstoffbilanz muß an jedem Analysenpunkt gelten

$$4 \cdot N_{Bu} + N_{CO} + N_{CO_2} + 4 \cdot N_{MSA} = 100\%N_C^+ \quad , \quad (4.1)$$

wobei die Mengen an Acryl- und Essigsäure sowie unbekannter Komponenten als vernachlässigbar gering angesehen werden.

Ebenso muß für die Sauerstoff- und Wasserstoff-Atombilanzen gelten:

$$2 \cdot N_{O_2} + N_{H_2O} + N_{CO} + 2 \cdot N_{CO_2} + 3 \cdot N_{MSA} = 100\%N_O^+ \quad (4.2)$$

$$10 \cdot N_{Bu} + 2 \cdot N_{H_2O} + 2 \cdot N_{MSA} = 100\%N_H^+ \quad (4.3)$$

4.3.2 Probleme der Analytik

Eine sequentielle Abarbeitung mehrerer Analysen ist mit der vorhandenen Software TURBOCHROM nicht möglich, so daß eine vollautomatische Meßwerterfassung (automatische Messung an den einzelnen Zapfstellen und Auswertung) zunächst nicht

⁴Der Acrylsäure-Peak ist hierbei der größere von den beiden Nebenprodukten, seine äquivalente Menge betrug jedoch weniger als $\frac{1}{10}$ des MSA-Peaks und wurde in den meisten Fällen vom Integrator nicht erkannt.

durchgeführt werden konnte. Desweiteren hat sich herausgestellt, daß die gemeinsame Installation der Schaltventile und Säulen in einem einzigen Ofen zu großen meßtechnischen Problemen führt: da das Temperaturprogramm bei $T = 55^{\circ}\text{C}$ gestartet wird, kommt es bei größeren MSA-Partialdrücken entsprechend $0.4 \text{ Vol}\%⁵$ zu einem teilweise Auskondensieren des Produktes in den Schaltventilen, so daß hohe C-Bilanzdefekte auftreten. Wurde dagegen bei einer höheren Anfangstemperatur von $T = 120^{\circ}\text{C}$ eine Probe aus dem Reaktor abgezogen und auf MSA detektiert, so lag die C-Bilanz in einem Bereich von 96% bis 103%. Aus diesem Grund wurde bei höheren Konzentrationen zunächst mit einer zweiten Analysenmethode gearbeitet. Hier wird bei sonst gleichen Einstellungen die Trennung der Kohlenwasserstoffe bei 120°C durchgeführt, eine Trennung der Gase ist bei diesen Temperaturen nicht mehr möglich. Die zweite (Gas-)Analyse ist mit ca. 4 min wesentlich kürzer und bedarf keiner Temperatur- oder Schaltprogramme. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde ein zweiter externe Ofen für die Schaltventile montiert; diese konnten damit unabhängig vom Analysen-Temperaturprogramm temperaturgeregelt bei ca. 180°C beheizt werden. Somit konnten beide Detektorlinien wiederum parallel betrieben werden.

Bei der Auswertung hat sich gezeigt, daß bei einer genauen Bestimmung von C_4H_{10} , CO_2 und CO die Schließbedingung (Restkohlenstoff = MSA) fast immer erfüllt ist. Dennoch sollte auf die getrennte Bestimmung der MSA-Konzentration nicht verzichtet werden, da bei häufigen Messungen die Trennqualität der Vortrennsäule PPQ trotz Ausheizens mit der Zeit abnimmt, so daß CO_2 nicht detektiert werden kann. Erst durch mehrtägiges Ausheizen kann die Trennwirkung wieder nahezu erreicht werden.

4.4 Steuerung der Anlage und Meßwerterfassung

Die Temperaturregelung der einzelnen Heizsegmente der beiden Reaktoren erfolgt jeweils über einen PID-Mehrkanalregler HT60 der Fa. *Horst*. Die Kommunikation zwischen Regler und Rechner erfolgt über eine serielle Schnittstelle RS232. Die Steuerung der Massenflüsse wird durch am ICVT entwickelte Einheiten vorgenommen; über Analogsignale (Spannung 0-5 V) werden die Regler-Sollwerte vorgegeben und die Regler-Istwerte empfangen. Die Steuereinheiten können wahlweise im Handsteuerbetrieb oder rechnergesteuert (AD/DA-Wandler) betrieben werden. Die Messung der Temperaturen erfolgt über eine spezielle PC-Temperaturmeßkarte DAS-TC der Fa. *Keithley*. Im Dauerbetrieb der Versuchsanlage hat sich jedoch herausgestellt, daß das Spannungsausgangssignal der Meßkarte nicht stabil ist, sondern z. T. starken Schwankungen unterliegt. Daher wurde zur Messung des axialen Temperaturprofils im Reaktor ein Digital-Multimeter DMM2000 mit Temperatur-Scancarte, ebenfalls der Fa. *Keithley*, eingesetzt. Die gesamte Steuerung der Versuchsanlage wird über einen PC mit Hilfe der Meßsoftware TESTPOINT (Fa. *Keithley*) vorgenommen. Die Ansteuerung

⁵Der Partialdruck von MSA nach [1] bei $T=55^{\circ}\text{C}$ beträgt 450 Pa

des Gaschromatographen sowie die Auswertung der Chromatogramme übernimmt ein weiterer PC mittels der Software TURBOCHROM der Fa. Perkin-Elmer. Das Multipositionsventil kann wahlweise über einen Handschalter oder über TURBOCHROM gesteuert werden. Für den (späteren) vollautomatischen Meßablauf wurde der GC-PC über die SPS angesteuert, so daß zu definierten Zeiten während des Versuchsablaufs gemessen werden konnte.

Kapitel 5

Experimentelle Untersuchungen

5.1 Reaktionstechnische Untersuchungen im Rohrreaktor

Die ersten reaktionstechnischen Untersuchungen zur MSA-Synthese wurden in dem in Kap. 4 beschriebenen Rohrreaktor durchgeführt. Als Katalysator bzw. Precursor wurden geteilte Pellets in das Reaktorrohr eingefüllt¹. Der äquivalente Durchmesser betrug ca. 2 mm.

Der Reaktor wurde wie nebenstehend dargestellt auf eine Höhe von ca. 800 mm mit dem Katalysatorbruchgut befüllt. Darüber ist eine inerte Glaskugelschüttung von ca. 200 mm als Aufheiz- und Vermischungsstrecke geschichtet. Im Auslauf des Reaktors befindet sich ein Keramikmonolith von ca. 11 mm Höhe, um die Katalysatorschüttung in Position zu halten. 4 Seitenabzüge befinden sich direkt am Reaktorrohr, der letzte Seitenabzug ist am Auslauf angebracht.

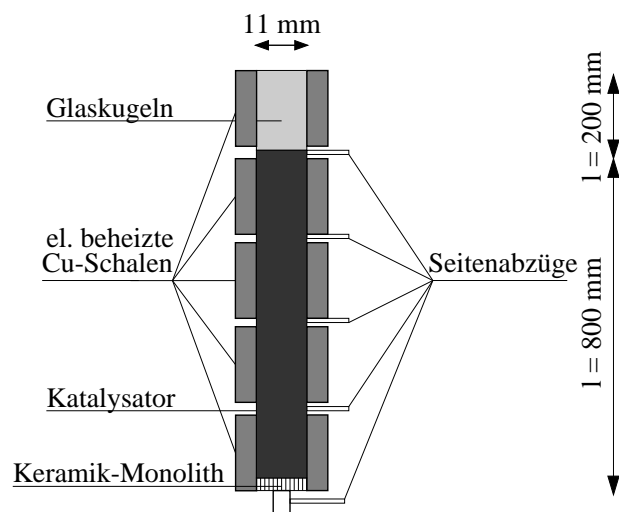


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des eingesetzten Rohrreaktors.

¹Die Pellets wurden am *ITCI* der Universität Nürnberg-Erlangen aus dem Precursorpulver zu 2×4 mm Zylindern verpreßt.

5.1.1 Einfluß von Transportlimitierungen

Um bei der späteren kinetischen Auswertung das Reaktormodell möglichst einfach halten zu können (pseudo-homogenes, eindimensionales Reaktormodell) müssen der Einfluß eines radialen Strömungsprofils sowie die inneren und äußeren Transportlimitierungen von Wärme und Stoff vernachlässigbar sein [63].

Eine Abschätzung der Einflüsse kann beispielsweise über die sog. *Damköhler-Zahlen* und den *Weisz-Modul* Ψ' erfolgen [7, 63]. Die Kriterien lauten im einzelnen:

- **Filmdiffusion**

Eine Betrachtung der Stoffübergangslimitierung zwischen Fluid und Katalysatoroberfläche führt auf die 2. Damköhlerzahl $DaII$. Eine Hemmung der Reaktion kann vernachlässigt werden, falls folgendes Kriterium erfüllt ist:

$$DaII = \frac{r_{eff}^V d_p}{c^G \beta_f} < \frac{0.3}{m}, \quad (5.1)$$

wobei r_{eff}^V die auf das Partikelvolumen bezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet. Der Parameter m kennzeichnet die Reaktionsordnung, für die bei komplexen Reaktionssystemen wie der MSA-Synthese ein Wert zwischen

$$0.5 \leq m \leq 2 \quad (5.2)$$

angesetzt werden kann.

- **Wärmeübergang**

Damit Temperaturdifferenzen zwischen Katalysator und Fluid vernachlässigt werden können, muß gelten:

$$DaIII = \frac{|(-\Delta h_R)| r_{eff}^V d_p}{\alpha_f T^G} \frac{E}{R T^G} < 0.3 \quad (5.3)$$

- **Isothermie des Katalysatorkorns**

Die Ausbildung eines Temperaturprofils innerhalb des Katalysatorkorns kann vernachlässigt werden, wenn gilt:

$$DaIV = \frac{|(-\Delta h_R)| r_{eff}^V d_p^2}{\lambda_{eff}^S T^S} \frac{E}{R T^S} < 4 \quad (5.4)$$

- **Innere Stofftransporthemmungen**

Der Einfluß von Stofftransporthemmungen innerhalb des Katalysatorkorns kann unberücksichtigt bleiben, falls gilt:

$$\Psi' = \frac{r_{eff}^V d_p^2}{4 c^S D^{eff}} < \frac{1}{m} \quad (5.5)$$

Kriterium	Transportphänomen	Abschätzung	Kritischer Wert	Einfluß
Da_{II} Gl. (5.1)	Filmdiffusion	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$\frac{0.3}{m}$	nein
Da_{III} Gl. (5.3)	Wärmeübergang	1.07	0.3	ja
Da_{IV} Gl. (5.4)	Isothermie	3	4	nein
Ψ' Gl. (5.5)	Stofftransporthemmung	1.9	$\frac{1}{m}$	möglich

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Kriterien zur Abschätzung von Wärme- und Stofftransportlimitierungen im vorhandenen Integralrohrreaktor. Die Reaktionsordnung m bezüglich Butan wurde zu 1 gesetzt.

Gl. (5.5) beschreibt das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zu Diffusionsgeschwindigkeit und entspricht dem sog. Weisz-Modul (modifizierter Thiele-Modul) als Ausdruck meßbarer und berechenbarer Größen.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff}^V ist dabei die auf das Partikelvolumen bezogene maximal zu erwartende Reaktionsgeschwindigkeit. Ihre Berechnung ist in [92] ausführlich dargestellt.

Eine weitere Vereinfachung des pseudohomogenen Modells kann erfolgen, wenn zusätzlich axiale und radiale Wärmeleitung und Dispersion im betrachteten System vernachlässigt werden können.

Axiale Wärmeleitung besitzt keinen Einfluß, falls

$$\frac{L_R}{d_p} > 30 \quad (5.6)$$

gilt. Mit $L_R = 1000 \text{ mm}$ und $d_p = 2 \text{ mm}$ ist Gl. 5.6 erfüllt und axiale Wärmeleitung zu vernachlässigen.

Axiale Dispersion ist zu vernachlässigen, falls Gl. (5.7) erfüllt ist [63]:

$$\frac{L_R}{d_p} > 20 \frac{k_{eff}^V \tau}{Pe_{ax}} = \frac{20 n}{Pe_{ax}} \ln \frac{c^+}{c} = \frac{20 n}{Pe_{ax}} \ln \frac{1}{1 - X_{Bu}} \quad (5.7)$$

Hierbei bedeuten

k_{eff}^V	effektive Geschwindigkeitskonstante pro (Einheits-)Katalysatorvolumen
τ	Verweilzeit
Pe_{ax}	axiale Peclet-Zahl; $Pe_{ax} = \frac{\bar{v} d_p}{D_{12}}$
n	Reaktionsordnung
c^+	Eingangskonzentration
c	Ausgangskonzentration
X_{Bu}	Butanumsatz

Für Reynolds-Zahlen größer als 2 liegt die Peclet-Zahl nahe bei 2 [63]². Geht man von einer Reaktion 1. Ordnung und einem Umsatz von $X = 99\%$ aus, dann erhält man als kritischen Wert für die axiale Dispersion einen Wert von 70. Demnach ist axiale Dispersion in dem Versuchsreaktor ebenfalls auszuschließen.

5.1.2 Strömungsprofil

Für eine möglichst einfache Interpretation der Meßdaten sollten im Integralrohrreaktor Pfropfenströmung herrschen und Randgängigkeiten aufgrund der radial ungleichmäßigen Hohlraumverteilung vernachlässigbar sein. Das Durchmesser Verhältnis $\frac{D_R}{d_p}$ sollte dazu größer als zehn sein. Im vorliegenden Fall erhält man

$$\frac{D_R}{d_p} = 5.5 < 10 \quad ! \quad (5.8)$$

Aufgrund der starken Exothermie der Reaktion würde jedoch ein größeres Durchmesser Verhältnis aufgrund des schlechteren Wärmetransports zu steileren Temperaturgradienten und damit zu höheren Übertemperaturen führen. Nach *Froment* ist jedoch eine Vermeidung von Transportlimitierungen höher zu bewerten ist als der Effekt der Randgängigkeit [42].

5.1.3 Temperaturprofile der MSA-Synthese im Rohrreaktor

Trotz des geringen Innendurchmessers von $d_i = 11 \text{ mm}$ zeigt sich im Zapfstellen-Rohrreaktor das typische Temperaturverhalten einer partiellen Oxidationsreaktion, das sich durch einen Hot-Spot zu Beginn der katalytischen Phase in Anschluß an die Inertschüttung auszeichnet. Dieser machte sich in den Versuchen ab einer Reaktorwandtemperatur von $T_w = 390^\circ\text{C}$ bemerkbar und ist bei $T_w = 410^\circ\text{C}$ mit einem Temperaturmaximum von $T^{max} \geq 440^\circ\text{C}$ besonders ausgeprägt, s. Abb. 5.2. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Erhöhung des Umsatzes, s. Abb. 5.3, und eine Absenkung der Selektivität, Abb. 5.4. Insgesamt wurde bei drei unterschiedlichen Durchsätzen von $\dot{n}_z = 0.263, 0.351, 0.527 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{sec}} \right]$ gemessen³. Die erreichten Endumsätze und Selektivitäten am Reaktorausstritt sind in der Abb. 5.5 zusammengefaßt. In den Versuchen zeigte sich, daß technisch interessante Umsätze von 90 % nur bei geringen Querschnittsbelastungen und hohen Reaktorwandtemperaturen über 400°C erreichbar sind. Die dabei erreichbaren Selektivitäten liegen unter 50 % und damit unterhalb der für großtechnische Reaktoren genannten Werte von ca. 60 %. Die maximale Ausbeute von $Y_{MSA} = 42\%$ ergab sich in diesen Versuchen bei einer Querschnittsbe-

²Die kleinste eingestellte Leerrohrgeschwindigkeit im Rohrreaktor beträgt $\bar{v} = 0.2 \frac{\text{m}_N}{\text{s}}$; für die Diffusionsgeschwindigkeit ergibt sich für MSA in Luft bei $T = 400^\circ\text{C}$ ein Wert von $4.38 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ nach VDI [51]. Die Peclet-Zahl ergibt sich hier zu $Pe \approx 9$ und liegt somit in der angegebenen Größenordnung.

³die auf das Reaktorvolumen bezogenen Verweilzeiten bei Normbedingungen ergeben sich dementsprechend zu $\tau_N = 4, 3, 2 \text{ sec}$

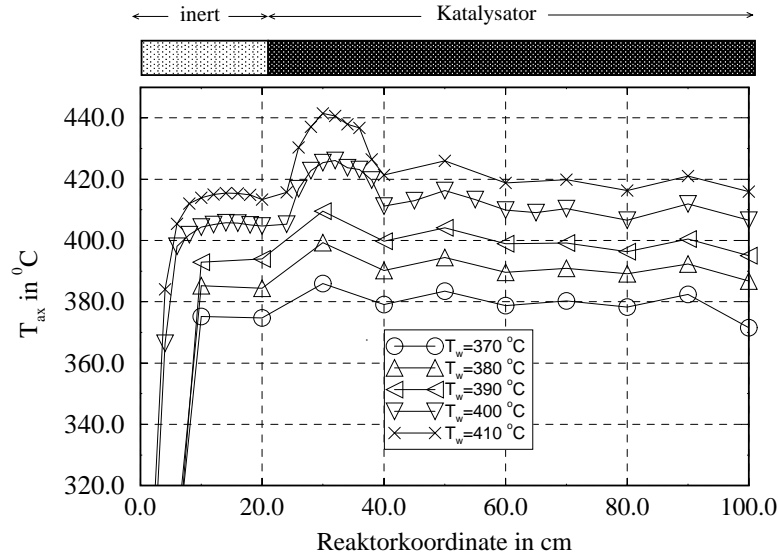


Abbildung 5.2: Axiale Temperaturverläufe im Festbettreaktor bei verschiedenen Reaktorwandtemperaturen. $\dot{m}_z = 0.351 \frac{kg}{m^2 sec}$ ($\tau_N = 3 sec$), $y_{Bu}^+ = 1.6 Vol\%$, $y_{O_2}^+ = 21 Vol\%$.

stung von $\dot{m}_z = 0.263 \frac{kg}{m^2 sec}$ und einer Wandtemperatur von $T_w = 400^\circ C$. Mit zunehmender Querschnittsbelastung verschiebt sich das Ausbeutemaximum zu höheren Wandtemperaturen. Für $\dot{m}_z = 0.527 \frac{kg}{m^2 sec}$ liegt es bei $410^\circ C$. Die größte Sensitivität bezüglich der Temperatur besitzt der Butan-Umsatz, während die MSA-Selektivität im technisch interessanten Bereich keine großen Änderungen durchläuft. Der eingesetzte Katalysator besitzt offensichtlich eine ungenügende Aktivität und entspricht in seiner Leistungsfähigkeit nicht dem aktuellen technischen Stand. Da jedoch in dieser Arbeit nicht die Katalysatoroptimierung und sein Einsatz in technischen Reaktoren untersucht werden sollte, sondern vielmehr der direkte Vergleich des katalytischen Festbettreaktors mit einem neu entwickelten Wandreaktor ist die absolute Reaktorleistung nicht entscheidend.

Überraschenderweise ergab sich, daß die Selektivität über der Reaktionslänge nur gering abfällt (Abb. 5.4). Selbst ein ausgeprägter Hot-Spot, wie er sich für eine Wandtemperatur von $T_w = 410^\circ C$ einstellt, beeinflußt den Selektivitätsverlauf kaum. Auch in der isothermen Auslaufzone, in der noch ein erheblicher Restumsatz stattfindet, ist der Verlust an Wertprodukt durch die Totaloxidation an MSA nicht von entscheidender Bedeutung.

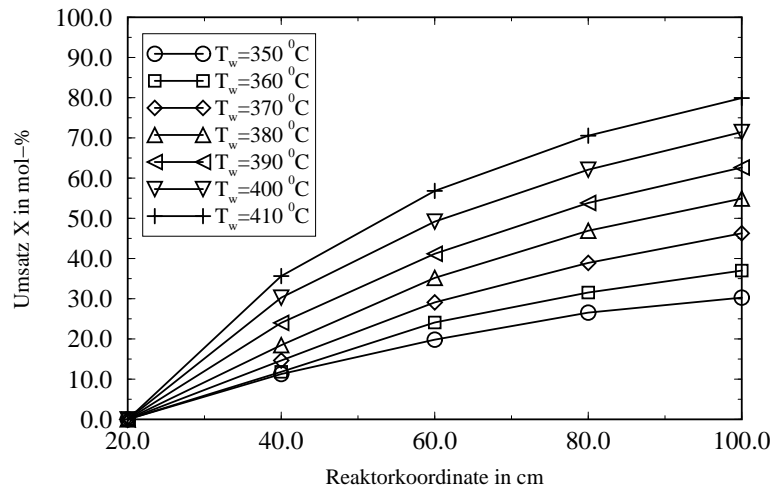


Abbildung 5.3: Typische axiale Umsatzverläufe im katalytischen Festbettreaktor für verschiedene Reaktorwandtemperaturen. $\dot{m}_z = 0.351 \frac{kg}{m^2 sec}$ ($\tau_N = 3 sec$), $y_{Bu}^+ = 1.6 Vol\%$, $y_{O_2}^+ = 21 Vol\%$.

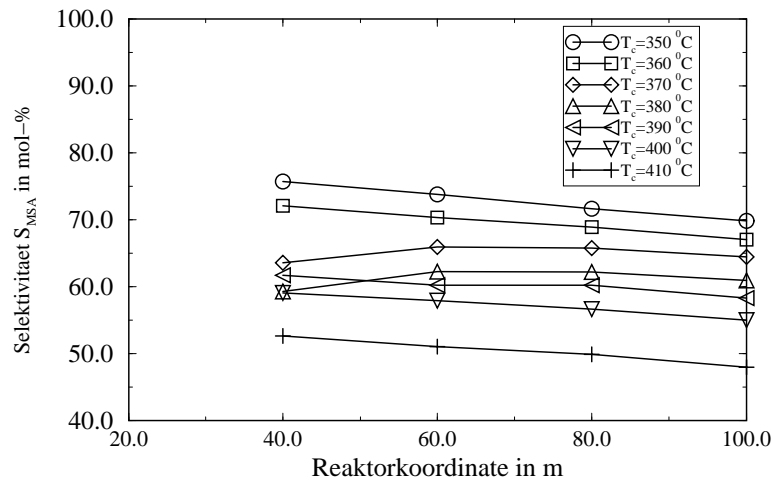


Abbildung 5.4: Typische axiale Selektivitätsverläufe im katalytischen Festbettreaktor für verschiedene Reaktorwandtemperaturen. $\dot{m}_z = 0.351 \frac{kg}{m^2 sec}$ ($\tau_N = 3 sec$), $y_{Bu}^+ = 1.6 Vol\%$, $y_{O_2}^+ = 21 Vol\%$.

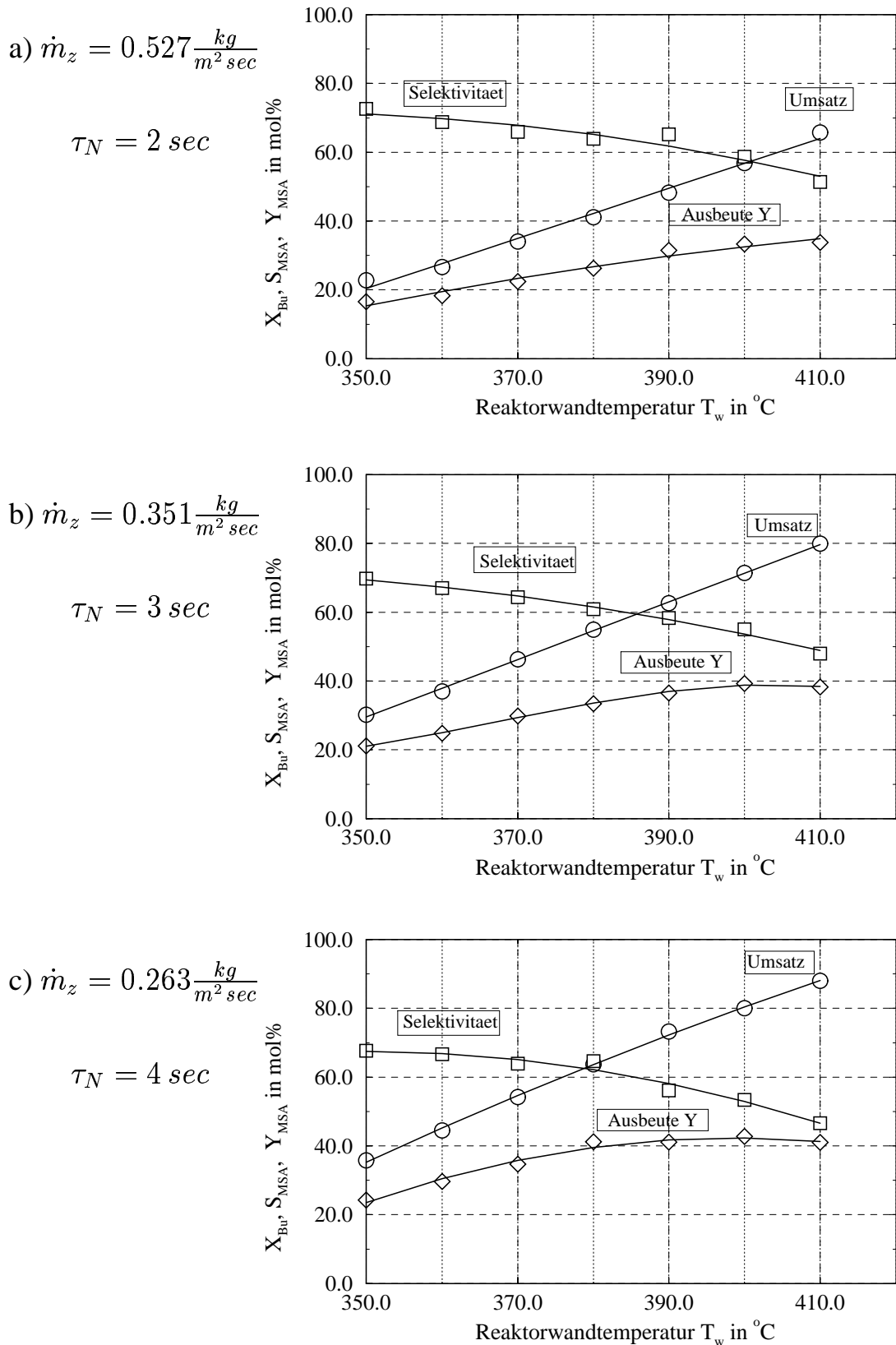


Abbildung 5.5: Umsatz, Selektivität und Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktorwandtemperatur für verschiedene Querschnittsbelastungen mit $y_{Bu}^+ = 1.6 Vol\%$ und $y_{O_2}^+ = 21 Vol\%$

5.1.4 Einfluß der Feedkonzentration

5.1.4.1 Einfluß der Sauerstoffkonzentration

Abb. 5.6 zeigt die Abhängigkeit von Butanumsatz und MSA-Selektivität von der Sauerstoffkonzentration. Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration im Feed nimmt der Umsatz deutlich zu, die Selektivität nimmt dabei geringfügig ab. Dies kann leicht dadurch erklärt werden, daß die Konzentration des aktiven, unselektiven Sauerstoffs ansteigt. Offensichtlich wird hier jedoch eine Sättigungsgrenze erreicht, so daß oberhalb von $y_{O_2}^+ > 20 \text{ Vol}\%$ die Selektivität konstant bleibt.

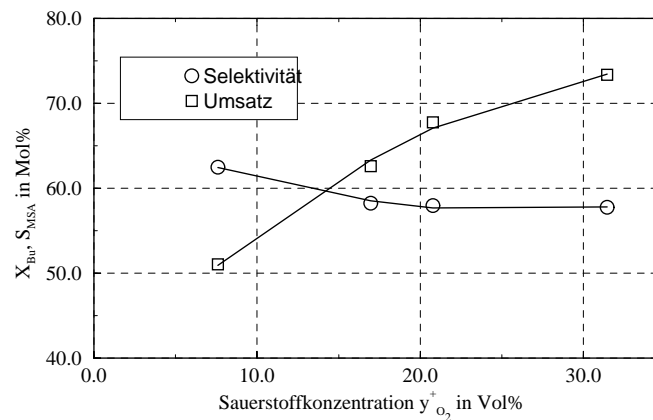


Abbildung 5.6: Einfluß der Sauerstoffkonzentration im Festbettreaktor. Versuchsbedingungen: $T_W = 390^\circ C$, $y_{Bu}^+ = 1.6 \text{ Vol}\%$, $\tau_N = 3 \text{ s}$.

5.1.4.2 Einfluß der Butankonzentration

Mit zunehmender Butankonzentration im Feed sinkt der Umsatz ab und erreicht eine Sättigungsgrenze, die im gemessenen Bereich, s. Abb. 5.7, oberhalb von $y_{Bu}^+ > 1.5 \text{ Vol}\%$ liegt. Die Selektivität nimmt mit zunehmender Butankonzentration leicht zu und erreicht einen Sättigungswert, der hier bei ca. 56 % liegt. Hier ist zu vermuten, daß bei niedrigen Butankonzentrationen der Katalysatorsauerstoff zur unselektiven MSA-Oxidation beiträgt, während bei höheren Konzentrationen zunehmend mehr gespeicherter Sauerstoff zur Butanoxidation benötigt wird. Insgesamt zeigt sich, daß für den Katalysator die technisch üblichen Bedingungen von $y_{Bu}^+ > 1.5 \text{ Vol}\%$ und Luftsauerstoffanteil im Feed weitgehend optimal sind; durch eine Sauerstoffanreicherung könnten zwar höhere Umsätze erzielt werden, eine Selektivitätssteigerung ist jedoch nicht möglich.

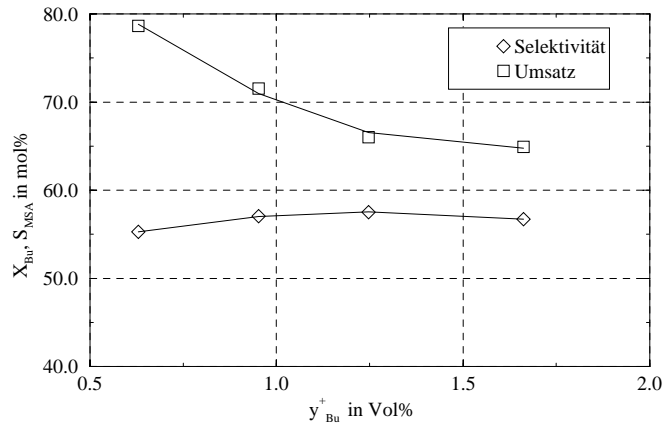


Abbildung 5.7: Einfluß der Butankonzentration im Festbettreaktor. Versuchsbedingungen: $T_W = 390^\circ C$, $y_{O_2}^+ = 17 Vol\%$, $\tau_N = 3 s$.

5.2 Experimentelle Ergebnisse im katalytischen Wandreaktor

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse der MSA-Synthese im katalytischen Wandreaktor ausführlich dargestellt und diskutiert. Insbesondere wird auf das Temperaturverhalten eingegangen, um das mögliche Potenzial einer streng isothermen Reaktionsführung partieller Oxidationsreaktionen aufzuzeigen. Ebenfalls wird die Möglichkeit temperaturgestufter Reaktionsführung näher untersucht. Wie die experimentellen Ergebnisse im katalytischen Festbettreaktor gezeigt haben, ist allerdings die Temperatursensitivität der Folge- und Nebenreaktionen der MSA-Synthese nicht so stark ausgeprägt, als daß eine isotherme Reaktionsführung im katalytischen Wandreaktor zu drastischeren Verbesserungen führen sollte.

5.2.1 Einfluß von Transportlimitierungen

In Analogie zu den Überlegungen bezüglich eines möglichen Einflusses von Transportlimitierungen im Rohrreaktor gelten die folgenden Abschätzungen für die Betrachtung des Wandreaktors.

- **Filmdiffusion**

Um den Einfluß äußerer Stofftransportlimitierung abzuschätzen, wird die stationäre Massenbilanz an der Diffusionsgrenzschicht zwischen Bulk und Katalysatoroberfläche betrachtet, s. Gl. 5.9.

$$(1 - \varepsilon^G) \varrho^S r_{eff}^V = \frac{\beta_f a^v}{\mathcal{R}T} (p_{Bu}^G - p_{Bu}^S) \quad (5.9)$$

Der Stoffübergangskoeffizienten beträgt bei einer Temperatur von $T_R = 420^\circ C$, bei der auch die meisten Messungen im KWR durchgeführt worden sind,

ca. $0.1 \frac{m}{s}$. Die auf das Reaktionsvolumen (Gas- und Katalysatorphase) bezogenen Werte für die spezifische Oberfläche a^v und den Gasphasenanteil ε^G , sowie die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten sind in Abschnitt 6.4.1 (Tab. 6.7) dargestellt. Die Berechnung der maximalen Partialdruckdifferenz zwischen Bulk und Katalysatoroberfläche ergibt

$$(p_{Bu}^G - p_{Bu}^S) = 180 \text{ Pa} \quad , \quad (5.10)$$

so daß sich unter der Annahme einer Reaktionsordnung von Eins bezüglich Butan für den äußeren Katalysatorwirkungsgrad als Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne Stoffübergangshemmung nach [63] ergibt:

$$\eta_{ext} = \frac{k_{1,3} p_{Bu}^S}{k_{1,3} p_{Bu}^G} = \frac{p_{Bu}^S}{p_{Bu}^G} = 90 \% \quad (5.11)$$

In Gl. 5.11 wurde ein experimentell typischer Wert von 1720 Pa (entsprechend $1.6 \text{ Vol}\%$ bei $p = 1080 \text{ mbar}$) angesetzt. Damit kann eine äußere Stofftransporthemmung nicht ausgeschlossen werden, da nach [63] ein äußerer Katalysatorwirkungsgrad η_{ext} von mindestens 95% erforderlich ist. Der Einfluß der Filmdiffusion muß somit in die späteren Betrachtungen und Auswertungen mit berücksichtigt werden.

- **Äußerer Wärmeübergang**

Da sich die Thermohülse direkt in der unteren Trägerplatte des Wandreaktors befindet, Abb. A.2 und Abb. A.3, können Katalysator- und Meßtemperatur aufgrund der guten Wärmeleitung als homogen betrachtet werden, so daß für die Auswertung der reaktionskinetischen Daten die gemessenen Temperaturprofile zugrunde gelegt werden können. Daß die Temperaturdifferenzen zwischen Gas- und Katalysatorphase nahezu vernachlässigbar sind, konnte durch detaillierte Simulationsrechnungen bereits in [84] gezeigt werden.

- **Innere Stofftransporthemmung**

Wird zur Abschätzung von Porendiffusion wiederum das in Abschnitt 5.1.1 eingeführte Weisz-Modul angesetzt, so ist in Gl. 5.5 anstelle des Pelletdurchmessers die Schichtdicke als maximale Diffusionsweglänge anzusetzen. Da Pelletdurchmesser als auch die Schichtdicken in ungefähr gleicher Größenordnung zwischen $0.5 - 2 \text{ mm}$ auftreten, ist, gleiche morphologische Eigenschaften von Beschichtung und Pellets vorausgesetzt, ebenfalls mit Porendiffusion zu rechnen. Aus den gleichen geometrischen Überlegungen heraus kann in der Katalysatorschicht im KWR, ebenso wie für das Pellet des KFBR in Abschnitt 5.1.1 bereits abgeschätzt, mit Isothermie gerechnet werden.

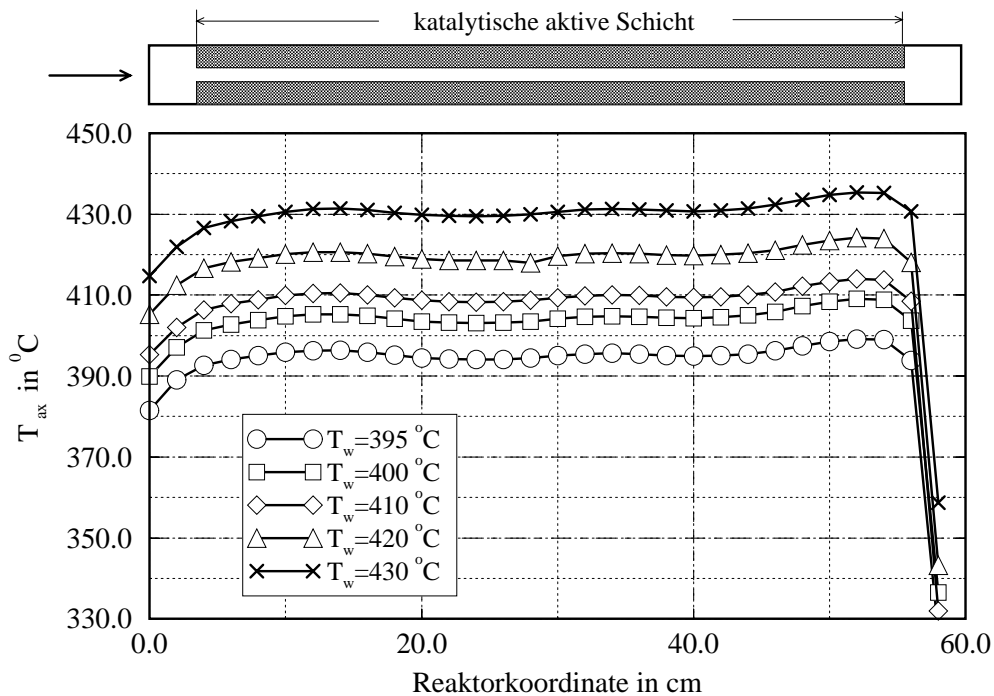


Abbildung 5.8: Axiale Temperaturprofile im KWR bei unterschiedlichen Wandtemperaturen.

5.2.2 Axiale Profilverläufe im katalytischen Wandreaktor

In den Abb. (5.8, 5.9, 5.10) sind die gemessenen Temperatur-, Umsatz-, und Selektivitätsprofile sowie Konzentrationsverläufe dargestellt. Im Gegensatz zu den Versuchen im Rohrreaktor fällt hier sofort auf, daß sich im Wandreaktor im katalytisch aktiven Bereich ein nahezu isothermes Profil ($T = \bar{T}_R + 3K / - 1K$) bei einem hohen Umsatz $X = 90\%$ einstellt (s. Abb. 5.9). Ein isothermer Betrieb der MSA-Synthese im technisch interessanten Bereich ist somit möglich.

Interessant ist auch die Betrachtung der Konzentrationsverläufe: Sofort nach Eintritt des Reaktionsgasgemisches tritt eine starke CO_2 -Entwicklung ein, während ein Anstieg der Profile für MSA und CO (u. a. als Folgeprodukt von MSA) mit einem wesentlich kleinerem Gradienten erfolgt. Nach ca. halber Reaktorlänge hat die CO_2 -Konzentration im Reaktor ihren Endwert erreicht, während alle übrigen Konzentrationen weiter ansteigen bzw. fallen. Nach dem postulierten Reaktionsschema Abb. 6.1 kann CO_2 nur durch Totaloxidation entstehen. Wieweit eine Zugabe von CO_2 im Zulauf die Reaktion beeinflusst, wurde in getrennten Experimenten untersucht. Wie Abb. 5.11 zeigt, ist ein Einfluß eines erhöhten CO_2 -Gehaltes auf Umsatz und Selektivität nicht feststellbar.

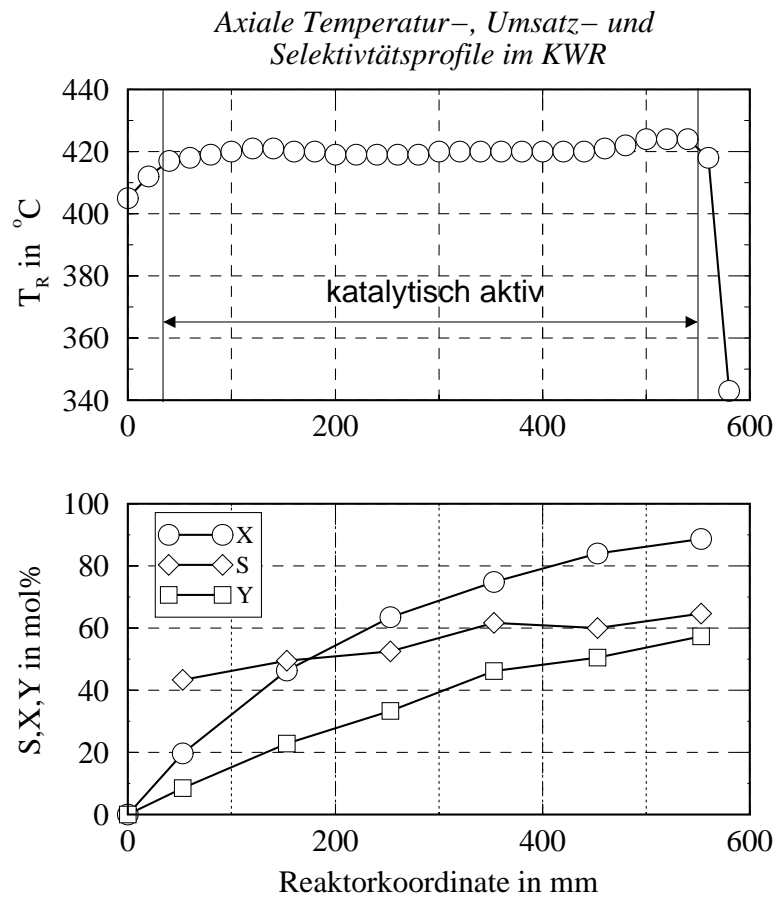


Abbildung 5.9: Axiale Temperatur-, Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeuteprofile im katalytischen Wandreaktor. $T_R = 420^{\circ}C$, $\dot{m}_z = 0.217 \frac{kg}{m^2 s}$, $y^+ = 1.5\%$. Spalthöhe 1.5 mm, Katalysatordicke $s_{kat} = 1 mm$.

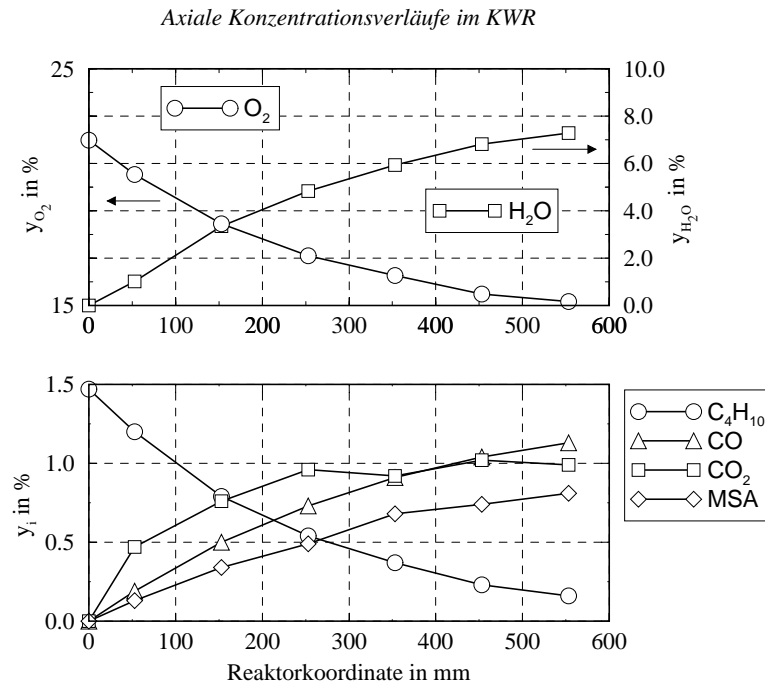


Abbildung 5.10: Axiale Konzentrationsprofile im katalytischen Wandreaktor für $T_R = 420 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$, $y^+ = 1.5 \%$. Spalthöhe 1.5 mm , Katalysatordicke $s_{kat} = 1 \text{ mm}$.

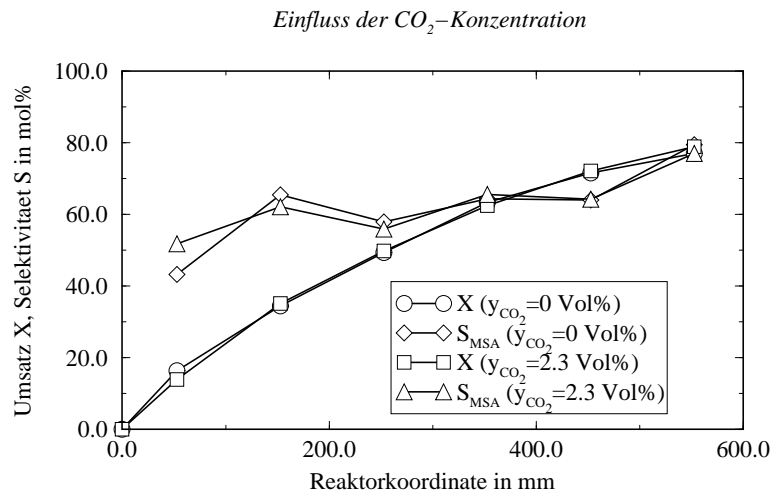


Abbildung 5.11: Einfluß der CO_2 -Konzentration auf das Reaktionsverhalten bei 0 oder $y_{CO_2}^+ = 2.3 \text{ Vol}\%$ im Zulauf. $T_R = 420 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$, $y_{Bu}^+ = 1.6 \%$. Spalthöhe 1.5 mm , Katalysatordicke $s_{kat} = 2 \text{ mm}$.

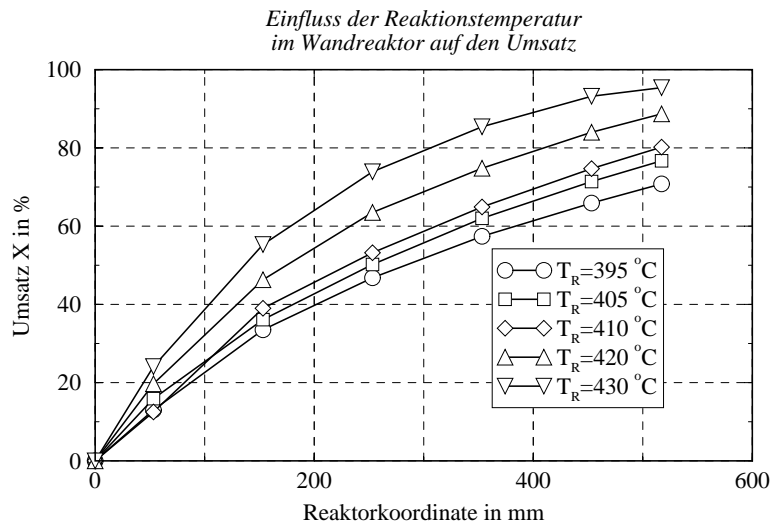


Abbildung 5.12: Axiale Umsatzprofile im KWR bei unterschiedlichen mittleren Reaktortemperaturen \bar{T}_R bei einer Spaltquerschnittsbelastung von $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$ und Feedkonzentration von $y^+ = 1.6\%$. Spalthöhe 1.5 mm , Katalysatordicke $s_{kat} = 1 \text{ mm}$.

5.2.3 Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten ist in den Abb. 5.12 und Abb. 5.13 dargestellt. Als Reaktionstemperatur wird hier die aus dem gemessenen axialen Temperaturprofil gemittelte Reaktortemperatur bezeichnet. Die Umsatzprofile steigen in dem hier dargestellten Bereich von $\bar{T}_R = 395^\circ\text{C} \dots 430^\circ\text{C}$ stetig an. Der Endumsatz beträgt bei einer mittleren Reaktortemperatur von $\bar{T}_R = 395^\circ\text{C}$ ca. 71% und steigt bei $\bar{T}_R = 430^\circ\text{C}$ auf knapp 96% an. Auch die axialen Selektivitätsprofile steigen alle in Strömungsrichtung an, wobei die Selektivität zu Beginn der Reaktion am geringsten ist. Dies ist insofern ungewöhnlich, da mit zunehmender Reaktorlänge durch Einsetzen der Folgereaktion von MSA eher mit einem abfallenden Selektivitätsprofil zu rechnen war. Ein ähnlicher Effekt der ansteigenden Selektivität mit zunehmenden Umsatz konnte von *Weißmeier* und *Hönicke* in einem Mikroreaktor beobachtet werden [97]. Anhand einer Folgereaktion, der Hydrierung von Cyclodecatrien zu Cyclodecen, konnten sie in einem strukturierten mehrkanaligen Mikroreaktor gegenüber einem Festbettreaktor unter vergleichbaren Bedingungen ein Ansteigen der Selektivität des instabilen Zwischenproduktes Cyclodecen feststellen. Als Begründung geben sie ein bezüglich der Folgereaktion verringertes Totvolumen des Mikroreaktors an, so daß sich der äußere Stoffübergang und die damit verbundenen Diffusionswege (Desorption des Zielproduktes) nicht mehr negativ auf die Produktselektivität auswirken. Die Frage des Reaktionsmechanismus spielt dabei jedoch weiterhin eine entscheidende Rolle. Wie man anhand von Abb. 5.10 erkennen kann, ist sofort nach Eintritt des Reaktionsgases in den Reaktor ein starker Anstieg

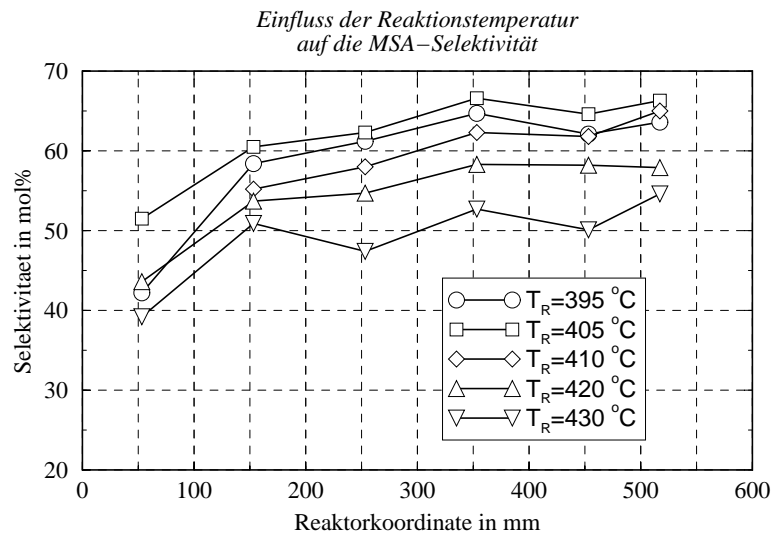


Abbildung 5.13: Axiale Selektivitätsprofile im KWR bei unterschiedlichen mittleren Reaktortemperaturen \bar{T}_R bei einer Spaltquerschnittsbelastung von $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$ und Feedkonzentration von $y^+ = 1.6\%$. Spalthöhe 1.5 mm , Katalysatordicke $s_{kat} = 1 \text{ mm}$.

der CO_2 -Konzentration zu verzeichnen, während die MSA-Konzentration nur mäßig ansteigt; die Selektivität ist dementsprechend gering.

Insgesamt fällt die Selektivität erwartungsgemäß mit steigender Reaktionstemperatur ab, s. Abb. 5.13. Allerdings ist zwischen 395°C und 410°C noch kein nennenswerter Selektivitätsverlust zu verzeichnen. Erst ab 410°C tritt eine spürbare Selektivitätsabnahme ein. Aber auch bei hohen Temperaturen steigt die Selektivität über der Reaktorlänge an. Die Totaloxidation von Butan spielt offensichtlich eine wesentlich größere Rolle als die Folgereaktion von MSA.

Einen Versuch bei einer sehr hohen Temperatur von 460°C und einer Querschnittsbelastung von $\dot{m}_z = 0.417 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$ zeigt Abb. 5.14. Auch hier steigt die Selektivität an den Zapfstellen #3 bis #7 tendenziell an. Butan wird dabei zu 100% im Reaktor umgesetzt. Es zeigt sich, daß der katalytische Wandreaktor auch unter diesen extremen Bedingungen isotherm zu halten ist, obwohl bei einer Selektivität von ca 40% die Wärmeentwicklung aufgrund der Totaloxidation sehr groß ist.

Die Abhängigkeit von Umsatz, Selektivität und Ausbeute ist zusammenfassend in Abb. 5.15 für die 1 mm sowie 2 mm Katalysatorschichtdicke dargestellt. Die Selektivität ist hier als mittlere Selektivität, gemessen an den Zapfstellen #3 bis #7, aufgetragen. Die maximale Ausbeute von $Y = 56 \text{ mol}\%$ erhält man an der 2 mm dicken Katalysatorschicht bei einer mittleren Reaktortemperatur um $\bar{T}_R = 400^\circ\text{C}$.

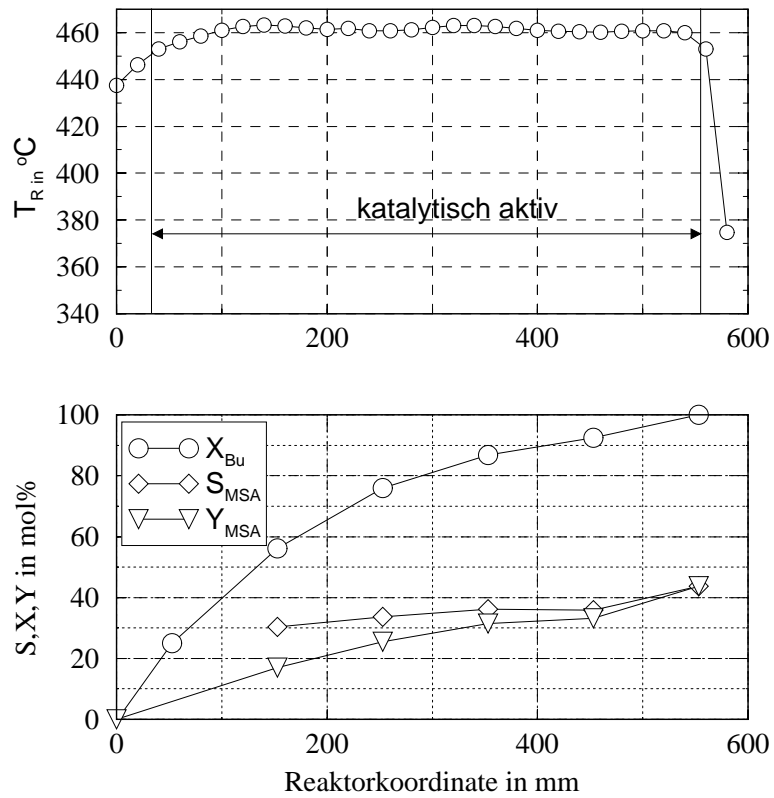


Abbildung 5.14: Temperatur- und Umsatzverhalten im katalytischen Wandreaktor bei $T_R = 460^{\circ}\text{C}$, einer Spaltquerschnittsbelastung von $\dot{m}_z = 0.434 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$ und Feedkonzentration von $y^+ = 1.43\%$, Katalysatorschichtdicke $s_{kat} = 1 \text{ mm}$.

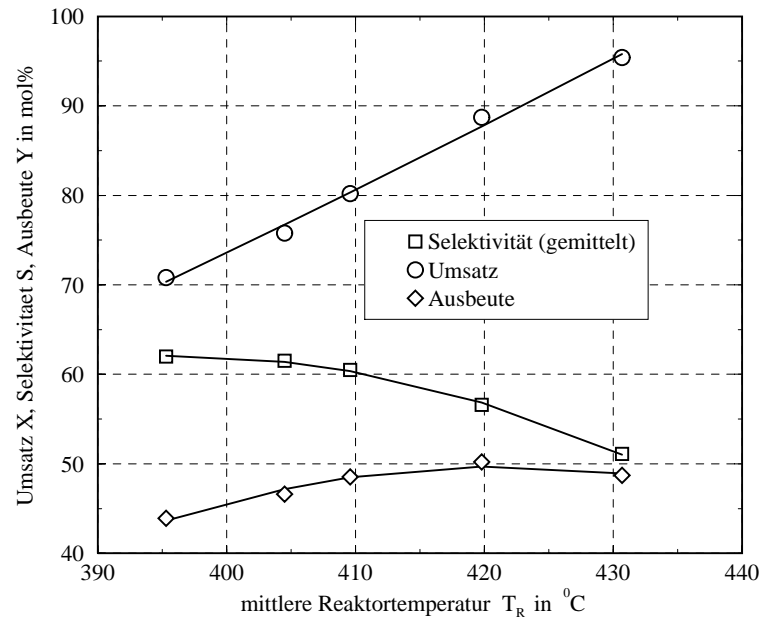
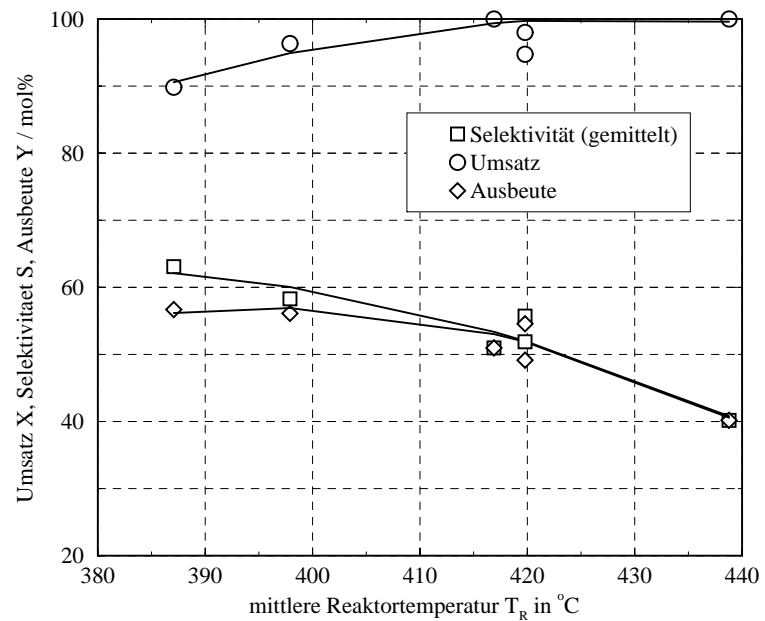
a) $s_{kat} = 1 \text{ mm}$ a) $s_{kat} = 2 \text{ mm}$ 

Abbildung 5.15: Einfluß der Temperatur auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten im KWR für zwei unterschiedliche Katalysatorschichtdicken. Betriebsbedingungen: $y_{Bu}^+ = 1.6 \text{ Vol\%}$, $y_{O_2} = 20 \text{ Vol\%}$, $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sec}}$.

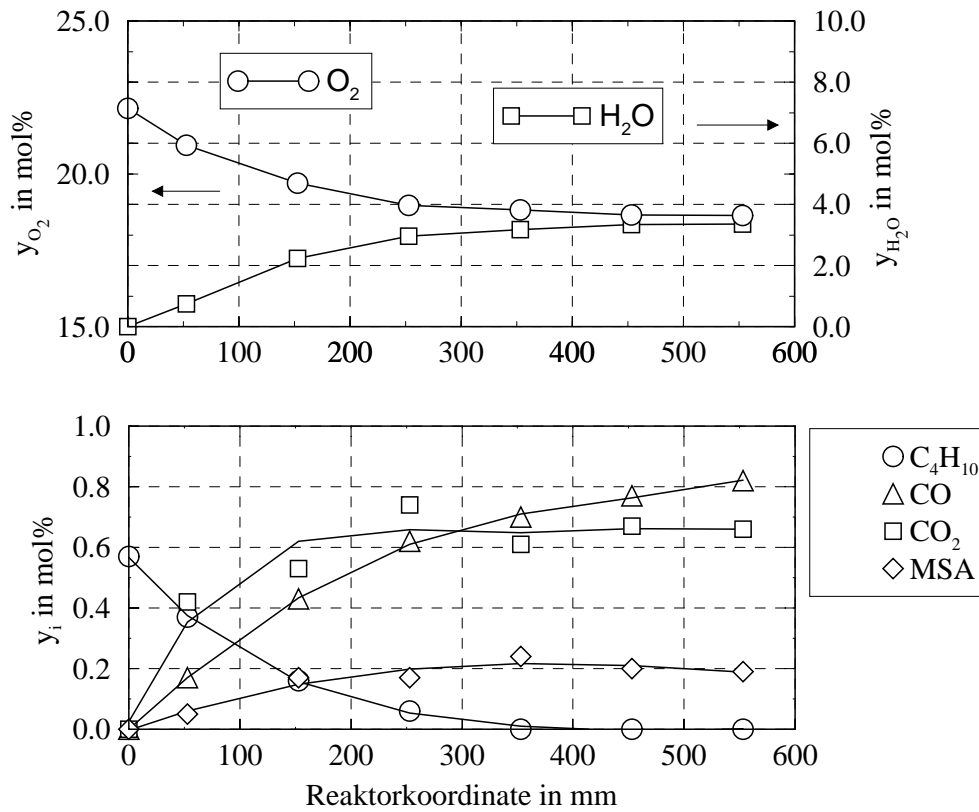


Abbildung 5.16: Zum Einfluß der Folgereaktionen. Spaltquerschnittsbelastung: $\dot{m}_z = 0.217 \frac{kg}{m^2 \cdot s}$; Feedkonzentration: $y_{Bu}^+ = 0.57\%$ in synthetischer Luft. Mittlere Reaktortemperatur: $440^\circ C$.

5.2.3.1 Folgereaktion von MSA

Um den Einfluß der Folgereaktion von MSA zu den Totaloxidationsprodukten zu untersuchen, müßten Oxidationsversuche von MSA im Reaktor durchgeführt werden. Eine direkte Verdampfung und Feedzuführung von MSA ist apparativ sehr aufwendig, so daß in dieser Arbeit darauf verzichtet wurde. Um dennoch ein Gefühl für die Stabilität von MSA in einer oxidativen Umgebung bei hohen Temperaturen zu bekommen, wurden Versuche mit geringer Butankonzentration ($y_{Bu}^+ < 1 \text{ Vol}\%$) und hoher Temperatur durchgeführt, so daß das Butan nach ca. halber Reaktorlänge abreagiert ist und als einzige zu oxidierende Komponenten lediglich noch CO und MSA der Oxidation ausgesetzt waren.

In Abb. 5.16 ist zu erkennen, daß mit Einsetzen der Reaktion wiederum eine starke CO_2 -Entwicklung eintritt. Die MSA -Konzentration steigt solange im Reaktor an, wie noch Butan vorhanden ist; ab diesem Punkt nimmt die MSA -Konzentration, wenn auch nur geringfügig, ab. Die CO_2 -Konzentration bleibt dabei konstant, während die CO -Konzentration noch weiter ansteigt. Offensichtlich wird ein Teil des gebildeten

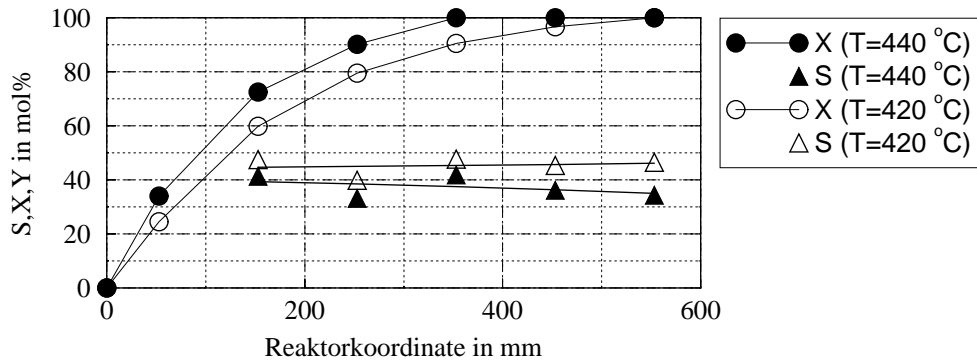


Abbildung 5.17: Zum Einfluß der Temperatur auf die Folgereaktion. Spaltquerschnittsbelastung: $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$; Feedkonzentration: $y_{Bu}^+ = 0.57\%$ in Luft.

MSA wieder oxidiert, jedoch nicht zu CO_2 , sondern zu CO sowie dem Koppelprodukt Wasser. Deutlicher wird das Einsetzen der Folgereaktion bei Betrachtung der Ausbeute- und Selektivitätsverlaufprofile, Abb. 5.17 bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Während bei $420^\circ C$ die Selektivität ab der 3. Zapfstelle nahezu konstant bleibt, geht die Selektivität bei einer höheren Temperatur von $440^\circ C$ ab dem Bereich des Vollumsatzes leicht zurück. Der Rückgang der Selektivität ist jedoch nicht besonders ausgeprägt, so daß die MSA-Verbrennung offensichtlich nur eine untergeordnete Rolle spielt und dann auch nur bei sehr viel höheren Temperaturen. Ein spontanes Abreagieren von MSA ist damit nicht zu beobachten.

5.2.4 Einfluß der Butankonzentration

Der Einfluß der Butankonzentration auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten ist in den Ortsprofilen in Abb. 5.18 dargestellt. Eine zusammenfassende Darstellung für unterschiedliche Katalysatorschichtdicken findet sich in den Abb. 5.19 und Abb. 5.20. Auffallend ist zunächst, daß der Umsatz mit steigender Konzentration deutlich abfällt. Die Selektivität nimmt zwar etwas zu, jedoch nicht im gleichen Maße, so daß die Ausbeute abfällt. Die gleichen experimentellen Beobachtungen konnten auch von *Uihlein* gemacht werden [90]. Für kleinere Butan-Feedkonzentrationen $y_{Bu}^+ < 2.5 \text{ Vol}\%$ kann ein nahezu linearer Abfall des Umsatzes festgestellt werden. Erst bei höheren Konzentrationen nimmt der Umsatzrückgang überproportional zu. *Uihlein* stellte in seinen Versuchen für Konzentrationen $y_{Bu}^+ > 3 \text{ Vol}\%$ eine leichte Sättigung des Umsatzrückgangs fest [90]. In dieser wie auch in der Arbeit von *Uihlein* ergibt sich in etwa ein Umstrückgang von 10% pro Erhöhung der Zulaufkonzentration um einen Prozentpunkt an Butan. Eine möglich Ursache könnte im Reoxidationsverhalten des Katalysators liegen: je höher die Butankonzentration, desto stärker sind die reduzierenden Bedingungen, denen der Katalysator ausgesetzt ist. Der zur Oxidation nötige Gittersauerstoff kann nicht schnell genug nachgeliefert werden (langsame Reoxidation), so daß weniger Butan umgesetzt wird. Gleichzeitig erhöht sich dabei die Selekti-

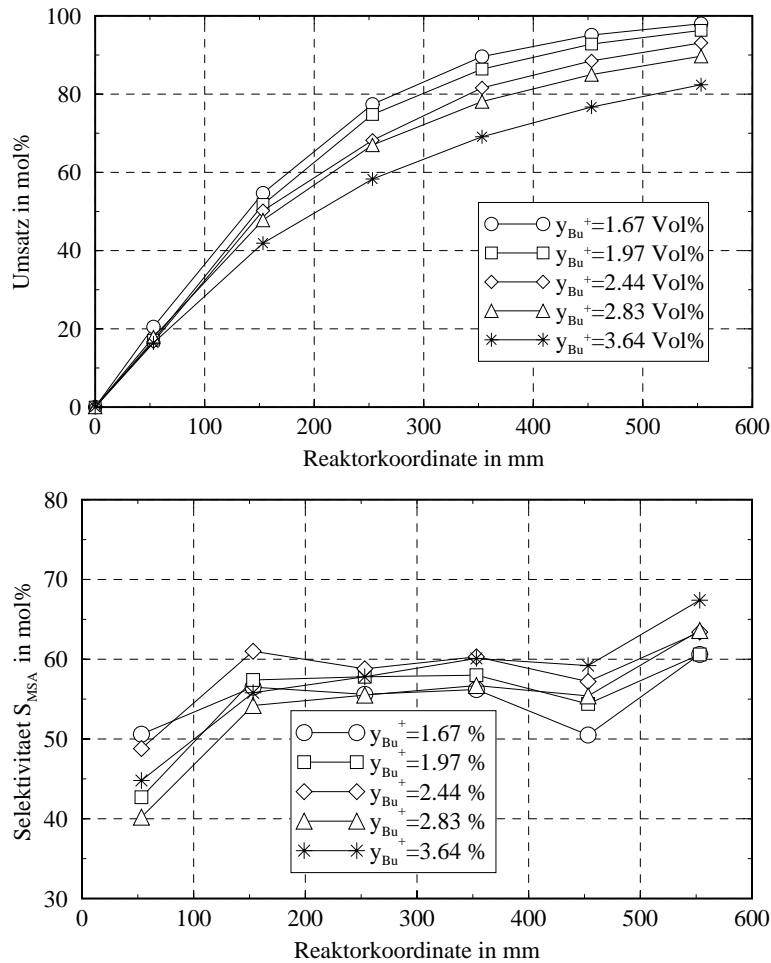


Abbildung 5.18: Umsatz- und Selektivitätsprofile im KWR in Abhängigkeit der Butan-Feedkonzentration. Betriebsbedingungen: $\dot{m}_z = 0.217 \frac{kg}{m^2 s}$, $\bar{T}_R = 420^\circ C$, $s_{kat} = 2 mm$

vität, weil insgesamt weniger Sauerstoff an den oberen Schichten des Katalysators zur Verfügung steht. Ein niedrigerer Oxidationszustand begünstigt dabei vermutlich die MSA-Bildung. Die zu langsame Reoxidation, ein Nachteil beispielsweise im Riser-Regeneratorverfahren [90] wirkt sich hier positiv auf das Selektivitäts- aber nachteilig auf das Umsatzverhalten aus.

Um größere Ausbeuten zu erzielen, sollte der Reaktor demnach bei niedriger Butanfeedkonzentration ($y_{Bu}^+ \approx 2.0 Vol\%$) betrieben werden. Hierdurch wird jedoch gleichzeitig die Raumzeitausbeute⁴ erniedrigt, so daß eine Reaktionsführung mit Butan-Zwischeneinspeisung als sinnvolle Alternative erscheint. Entsprechende Ergebnisse werden in Abschnitt 5.2.8 diskutiert.

⁴RZA = $\frac{kg_{MSA}}{kg_{Kat} h}$.

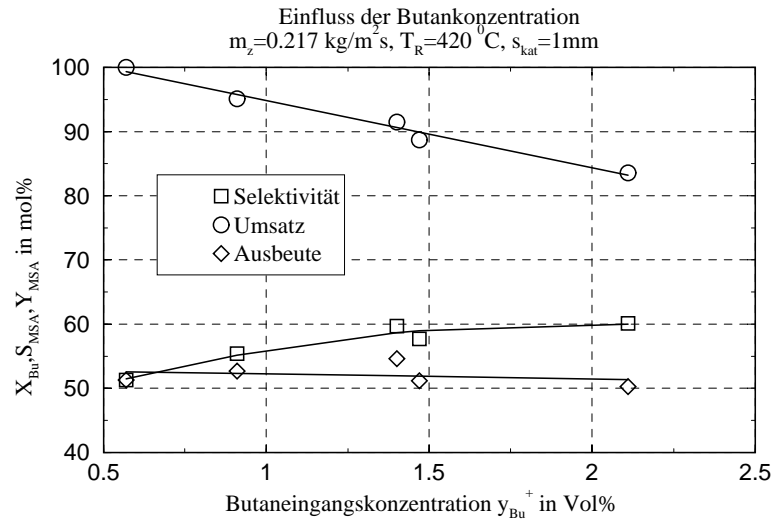


Abbildung 5.19: Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens im KWR von der Butanzu-
 laufkonzentration bei einer Katalysatorschichtdicke von 1 mm. Betriebsbedingungen:
 $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$, $\bar{T}_R = 420^\circ \text{C}$

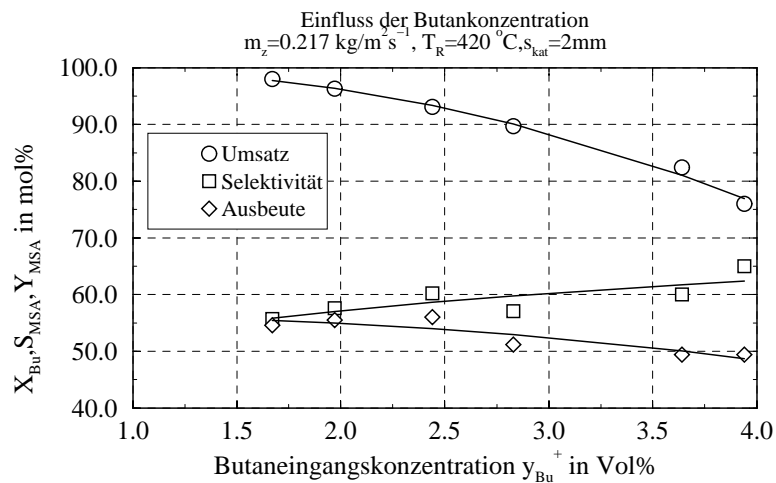


Abbildung 5.20: Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens im KWR von der Butanzu-
 laufkonzentration bei einer Katalysatorschichtdicke von 2 mm. Betriebsbedingungen:
 $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$, $\bar{T}_R = 420^\circ \text{C}$

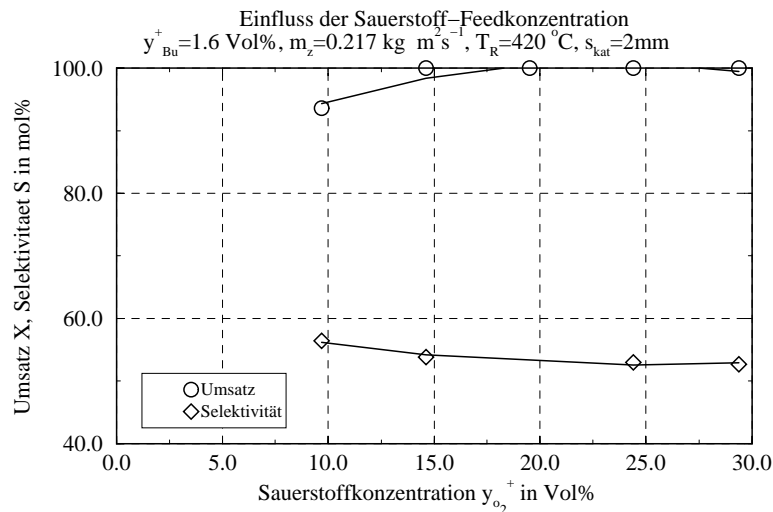


Abbildung 5.21: Einfluß der Sauerstoff-Feedkonzentration auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten im katalytischen Wandreaktor.

5.2.5 Einfluß der Sauerstoffkonzentration

Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf Umsatz und Selektivität ist in der Abb. 5.22 in den einzelnen Profilen sowie zusammenfassend in Abb. 5.21 dargestellt. Grundsätzlich ist im Wandreaktor tendenziell das gleiche Verhalten wie im Festbettreaktor, s. Abschnitt 5.1.4, festzustellen. Im KWR wurde die Reaktionstemperatur mit $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ so hoch eingestellt, daß Vollumsatz über nahezu den gesamten Bereich der Sauerstoffkonzentration gemessen werden konnte. Dennoch zeigte sich, daß trotz hoher Sauerstoffkonzentration der Selektivitätsabfall insgesamt nur sehr gering ist und im gesamten Bereich nur wenig Prozentpunkte ausmacht. Zum gleichen Ergebnis gelangte auch *Uihlein* [90]. Die Folgereaktion wird demnach auch bei hohen Sauerstoffkonzentrationen nur mäßig begünstigt.

Der Umsatz steigt dagegen stark mit der Sauerstoffkonzentration an, wobei bei Feedkonzentrationen über $y_{\text{O}_2}^+ = 20 \text{ \%}$ eine gewisse Sättigung eintritt, was sich in den örtlichen Umsatzprofilen sehr gut widerspiegelt. Eine Sauerstoffanreicherung des Feeds erscheint daher nicht sinnvoll.

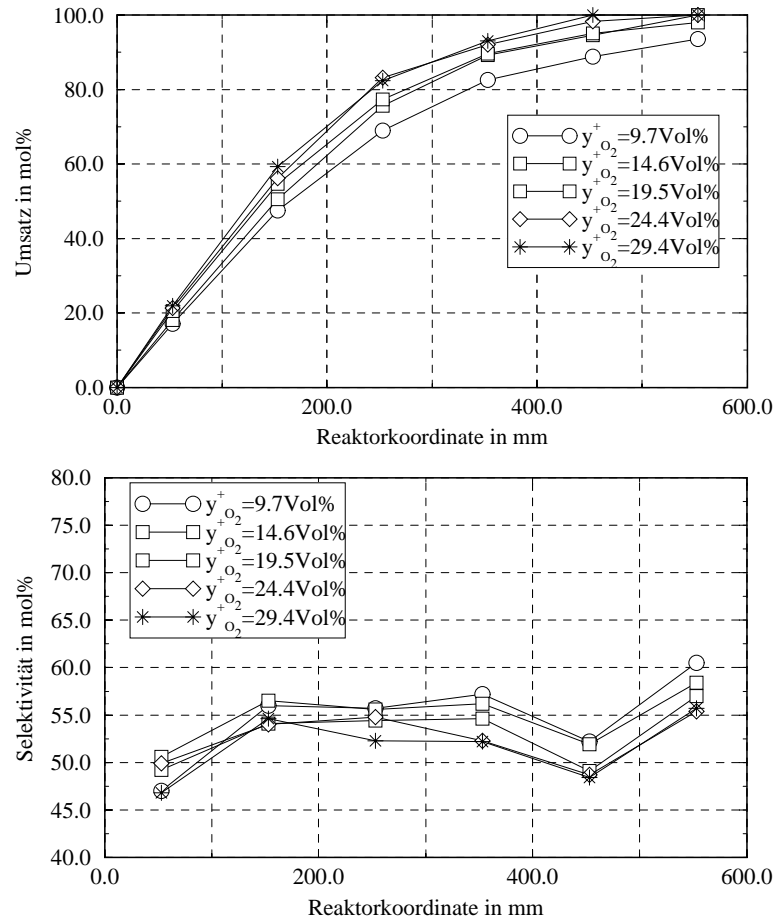


Abbildung 5.22: Umsatz- und Selektivitätsprofile im KWR in Abhängigkeit der Sauerstoff-Feedkonzentration. Betriebsbedingungen: $y_{Bu}^+ = 1.6\text{Vol}\%$, $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$, $\bar{T}_R = 420^\circ\text{C}$, $s_{kat} = 2\text{mm}$

5.2.6 Einfluß der Querschnittsbelastung

Der Einfluß der Verweilzeit auf das Reaktionsverhalten im KWR ist in Abb. 5.23 für die 1 mm-Beschichtung und Abb. 5.25 (links) für die 2 mm-Beschichtung abzulesen. Mit zunehmender Querschnittsbelastung nimmt bei gleicher Verweilzeit⁵ der Umsatz leicht zu. Diese Beobachtung läßt auf eine äußere Stofftransporthemmung der Reaktion schließen, so daß diese bei der kinetischen Auswertung der Ergebnisse entsprechend berücksichtigt werden muß. Die Selektivität dagegen streut axial um über 25 % (Abb. 5.25, rechts), so daß hier im Gegensatz zum Umsatz kein eindeutiger Trend in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer konstanten Massenstrombelastung ermittelt werden kann. Erst die gemittelten axialen Werte der örtlichen Selektivitäten in Abhängigkeit der Massenstrombelastungen zeigen, daß die Selektivität mit abnehmender Verweilzeit (zunehmender Querschnittsbelastung) konstant bleibt (Abb. 5.24) bzw. leicht ansteigt (Abb. 5.26). Diese Beobachtung konnte bereits im Festbettreaktor gemacht werden und stimmt ebenfalls in seiner schwachen Tendenz mit Literaturwerten gut überein. Auch läßt sich insgesamt, wie bei fast allen Änderungen von Betriebsparametern, ein größerer Effekt der Verweilzeit auf den Umsatz als auf die Selektivität beobachten.

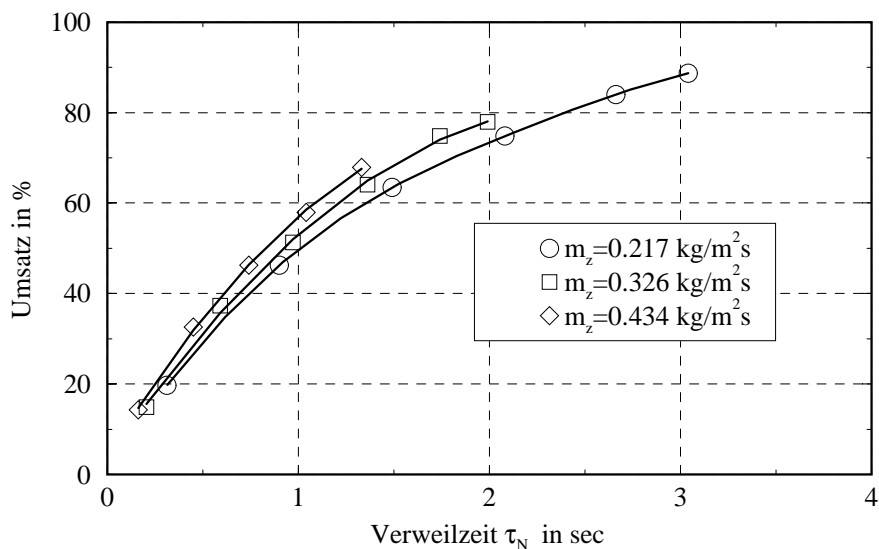


Abbildung 5.23: Einfluß der Spaltquerschnittsbelastung auf das Reaktionsverhalten. Betriebsbedingungen: $y_{Bu}^+ = 1.6 \text{ Vol}\%$, $\bar{T}_R = 420^\circ\text{C}$, $s_{kat} = 1 \text{ mm}$

Während der Versuche mit der 1 mm-Katalysatorträgerplatte konnte eine Aktivitätsänderung des Katalysators nach ca. 500 Stunden beobachtet werden. Sie äußerte sich in einen zunehmenden Umsatz bei gleichzeitiger Abnahme der Selektivität. Eine mögliche Ursache dafür kann nach [15] ein zunehmender Mangel an Phosphor sein.

⁵bezogen auf Normbedingungen

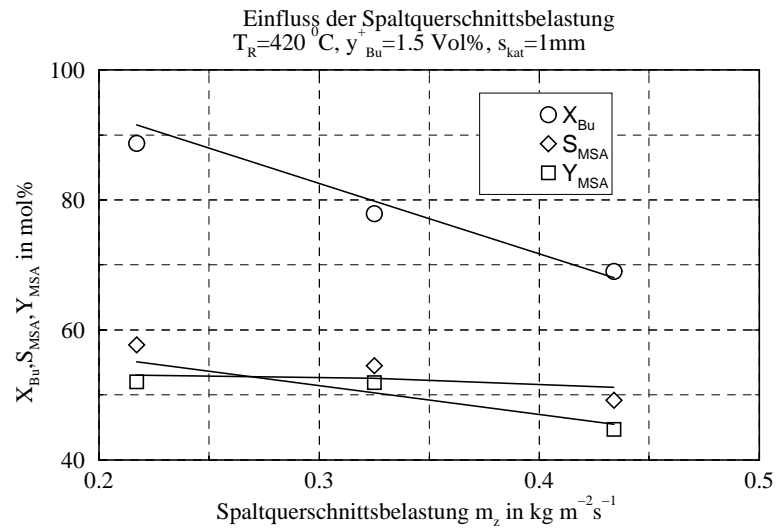


Abbildung 5.24: Einfluß der Spaltquerschnittsbelastung auf das Reaktionsverhalten bei einer Katalysatorschichtdicke von $s_{kat} = 1 \text{ mm}$.

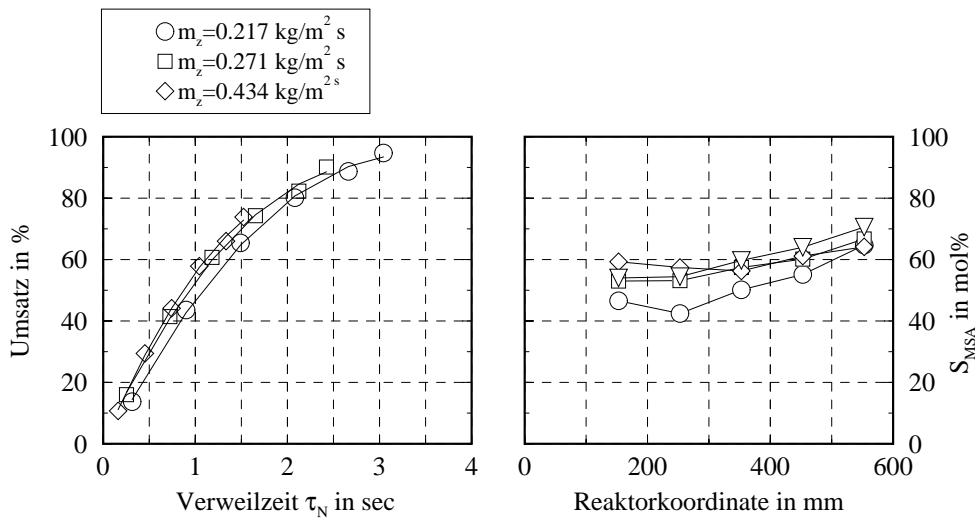


Abbildung 5.25: Einfluß der Spaltquerschnittsbelastung auf Umsatz und Selektivität bei einer Katalysatorschichtdicke von $s_{kat} = 2 \text{ mm}$. Versuchsbedingungen: $\bar{T}_R = 420^\circ\text{C}$, $y_{Bu}^+ = 1.6 \text{ Vol\%}$, $y_{O_2}^+ = 20 \text{ Vol\%}$.

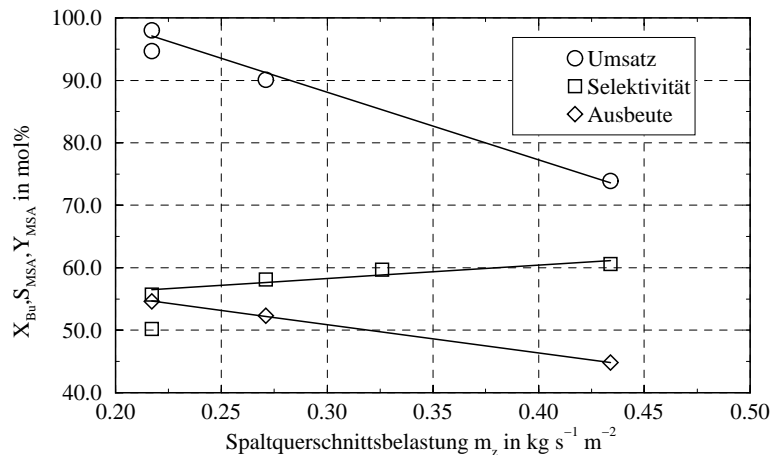


Abbildung 5.26: Einfluß der Spaltquerschnittsbelastung auf Umsatz und Selektivität bei einer Katalysatorschichtdicke von $s_{kat} = 2 \text{ mm}$. Versuchsbedingungen: $\bar{T}_R = 420^\circ\text{C}$, $y_{Bu}^+ = 1.6 \text{ Vol}\%$, $y_{O_2}^+ = 20 \text{ Vol}\%$.

Diesem Phosphorverlust wird in der industriellen Praxis durch Beimischung von organischen phosphorhaltigen Komponenten (z. Bsp. Trimethyl- oder Triethylphosphit) im Zulauf begegnet.

5.2.7 Einfluß der Katalysatorschichtdicke

Mit Hilfe von Katalysatorträgerplatten unterschiedlicher Nutttiefe (0.5, 1.0, 2.0 mm) läßt sich die Höhe der Katalysatorschicht im Reaktor variieren. Hier zeigt sich, daß mit abnehmender Katalysatorschichtdicke der Umsatz stark zurückgeht während die Selektivität nahezu konstant bleibt, Abb. 5.27. Mit Hilfe der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Beschichtungstechnik war es nicht möglich, in den Nuten der Trägerplatte gleiche Katalysatordichten (s. a. Tabelle 6.8) einzustellen, so daß eine Verdopplung der Nuttiefe nicht automatisch einer Verdopplung der Katalysatormasse entspricht. Daher ist es zweckmäßig, die Meßwerte auf die spezifische Katalysatorbelastung ϕ zu beziehen. So ergibt sich auch für den Umsatz ein klarer Trend, s. Abb. 5.28: mit zunehmender Katalysatorbelastung nimmt der Umsatz stark ab. Der Umsatz ist somit direkt proportional zur eingesetzten Katalysatormasse, wobei die Selektivität davon unabhängig ist. Somit können im Wandreaktor innere Diffusionslimitierungen bei der Auswertung vernachlässigt werden. Die Aktivität hängt dabei lediglich von der Katalysatormasse ab. Dadurch wird auch eine Auswertung kinetischer Daten erheblich erleichtert.

Dieser Versuch bestätigt somit, daß eine ausreichende Katalysatormasse zur Oxidation zur Verfügung gestellt werden muß; das Speicherreservoir bezüglich des Gittersauerstoffs muß ausreichend groß sein, da seine „Entleerung“ (Reduktion) offensichtlich schneller erfolgt als die „Wiederauffüllung“ (Reoxidation).

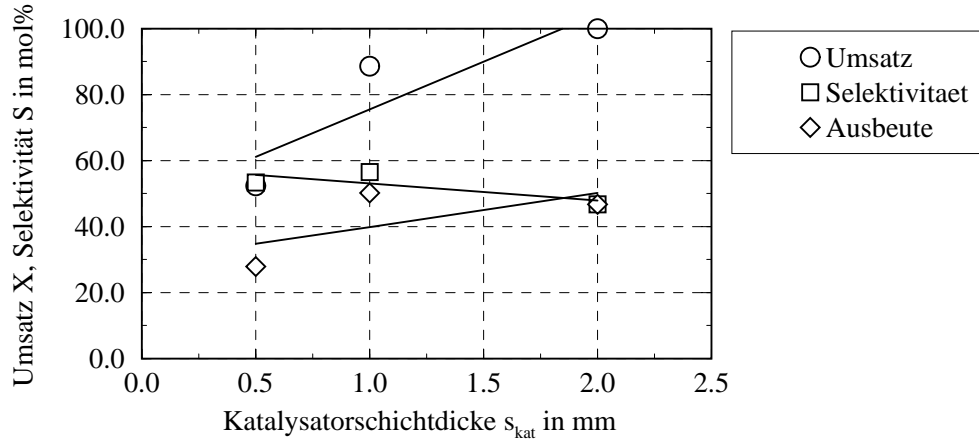


Abbildung 5.27: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Katalysatorschichtdicke bei konstanter Spaltquerschnittsbelastung und mittlerer Reaktortemperatur $\bar{T}_R = 420^\circ\text{C}$.

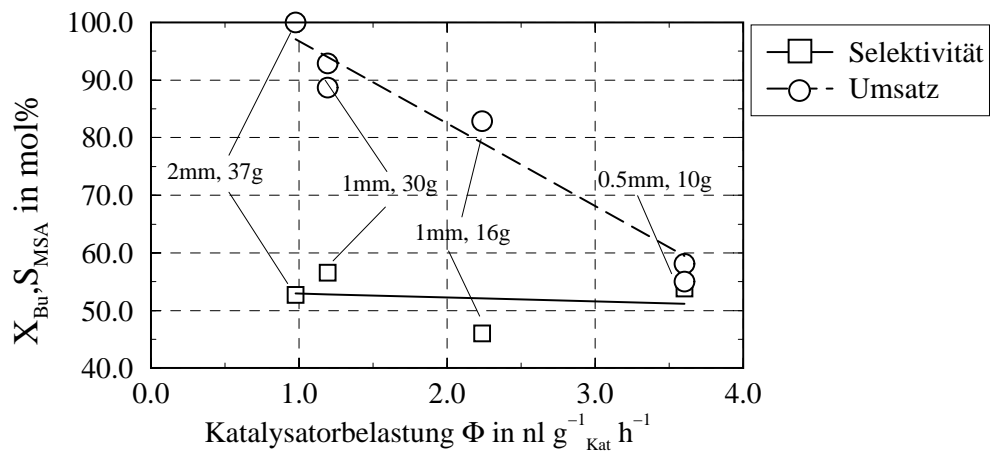


Abbildung 5.28: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Katalysatorbelastung ϕ . Feed-Volumenstrom $\dot{V}^+ = 600 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, $y_{\text{Bu}}^+ = 1.6 \text{ Vol\%}$, $\bar{T}_R = 420^\circ\text{C}$.

5.2.8 Reaktionsgasnachspeisung

Anhand der Versuche in Abschnitt 5.2.4 konnte eine starke Abnahme des Umsatzes und eine schwache Abnahme der Ausbeute mit zunehmender Butankonzentration im Feed festgestellt werden. Ebenso stößt eine Erhöhung der Butankonzentration im Zulauf des Festbettreaktors über der UEG von 1.8 Vol% in Luft auf sicherheitstechnische Bedenken. Dennoch ist es wünschenswert, die Katalysatorausnutzung und damit die Raumzeitausbeute des Reaktors zu erhöhen. Eine Erhöhung der Raumzeitausbeute durch Konzentrationserhöhung kann daher nur über eine Butannachdosierung erfolgen.

Das im Wandreaktor erreichte Ergebnis zeigt Abb. 5.29. Trotz einer erzielbaren höheren Selektivität durch den Betrieb mit Zwischeneinspeisung gegenüber dem Standardbetrieb ist der erreichbare Endumsatz zu gering, so daß die Ausbeute insgesamt zu niedrig ausfällt. Als Ursache hierfür konnten Probleme mit der Einspeisung und Gleichverteilung an der Einspeisungsstelle (Abb. A.3) ausfindig gemacht werden: an der Einspeisungsstelle ungefähr in Reaktormitte kam es zu einer extremen Butankonzentrationsüberhöhung, die, wie aus Abschnitt 5.2.4 bekannt, zu einer Hemmung der Reaktion und damit zu einem Umsatzeinbruch führte. Die Einmischung im Reaktor konnte auch durch Einbauten (Spacer) nicht verbessert werden. Eine Verbesserung des Ausbeuteverhaltens konnte im Wandreaktor durch die Zwischeneinspeisung somit nicht erzielt werden.

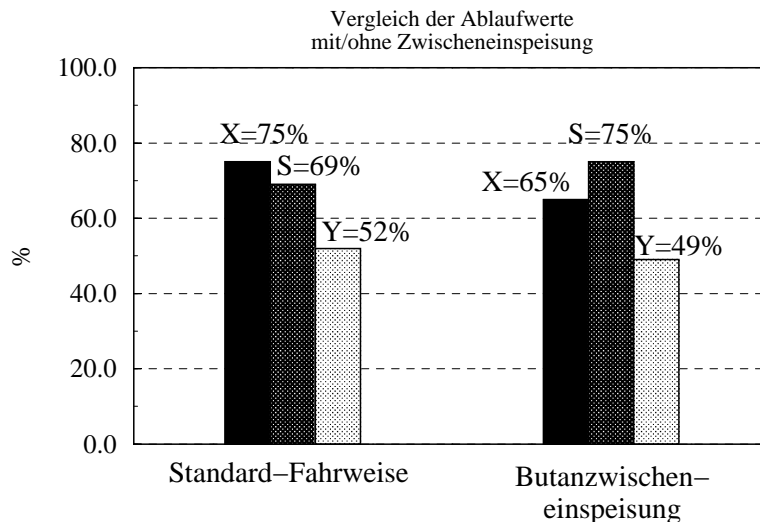


Abbildung 5.29: Vergleich des Ausbeuteverhaltens mit und ohne Butanzwischeneinspeisung. Versuchsbedingungen: $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$, $\bar{T}_R = 420^\circ \text{C}$, $s_{kat} = 2 \text{ mm}$. Zulaufkonzentrationen: $y_{Bu}^+ = 4 \text{ Vol}\%$ (links), $y_{1,Bu}^+ = y_{2,Bu}^+ = 2 \text{ Vol}\%$ (rechts: 1=Feed, 2=Zwischeneinspeisung), Sauerstoffkonzentration $y_{O_2}^+ = 20 \text{ Vol}\%$

5.2.9 Nichtisotherme Fahrweise im katalytischen Wandreaktor

5.2.9.1 Aufprägung eines Hot-Spots

Die Konstruktion des katalytischen Wandreaktors mit seinen sechs unabhängig voneinander regelbaren Heizkreisen erlaubt die Aufprägung unterschiedlicher Temperaturprofile. Dadurch konnte untersucht werden, wie sich ein „Hot-Spot“ im vorderen Bereich des Reaktors auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten gegenüber einer isothermen Fahrweise auswirkt. In Abb. 5.30 sind für drei verschiedene aufgeprägte Heiztemperaturprofile gemäß Tab. 5.2 die sich einstellenden Umsatz- und Selektivitätsprofile im Reaktor dargestellt. Mit größerer Maximaltemperatur steigt erwartungsgemäß

Nr.	T_{H1}	T_{H2}	T_{H3}	T_{H4}	T_{H5}	T_{H6}
1	420	420	420	410	410	410
2	420	440	410	410	410	410
3	420	460	410	410	410	410

Tabelle 5.2: Sollwerte der einzelnen Heizabschnitte des KWR zur Aufprägung eines Hot-Spots in $^{\circ}C$ für drei Versuchsläufe.

der Umsatzgradient im Bereich des Hot-Spots. Interessanterweise unterscheiden sich die Endumsätze jedoch nur unwesentlich. Die Selektivität fällt zwar im Bereich des Hot-Spots mit steigender Maximaltemperatur, jedoch wird dieser Abfall über der Reaktorlänge wieder ausgeglichen, so daß sich für alle drei Fälle etwa gleiche Ausbeuten ergeben. Es ist also festzuhalten, daß –entgegen der ursprünglichen Annahmen– ein ausgeprägter Hot-Spot im untersuchten Parameterbereich die Ausbeute nicht merkbar verschlechtert.

5.2.9.2 Gestufte Temperaturprofile

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß bei der isothermen MSA-Synthese nicht nur der Umsatz in Strömungsrichtung ansteigt, sondern auch die Selektivität geringfügig zunimmt. Das führte zu der Überlegung, Umsatz und Selektivität durch ein aufgeprägtes, in Strömungsrichtung ansteigendes Temperaturprofil zu verbessern. Abb. 5.31 zeigt das Ergebnis entsprechender Versuche, beginnend mit einem isothermen Temperaturprofil von $400^{\circ}C$. Beim ansteigendem Temperaturprofil wird die Temperatur ab der zweiten Heizzone von $T_R = 400^{\circ}C$ linear auf $T_R = 416^{\circ}C$ angehoben. Dadurch wird der Endumsatz von $X = 77\%$ auf $X = 85\%$ gesteigert, die Selektivität fällt dagegen im Mittel lediglich von $S_{MSA} = 59\%$ auf $S_{MSA} = 56\%$ ab, was einer Ausbeutesteigerung um fast 5% entspricht. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn das Temperaturprofil in zwei Temperaturniveaus gestuft aufgeprägt wird (Temperaturprofil 2 in Abb. 5.31); hier wird ab der zweiten Heizzone die Temperatur von $T_R = 400^{\circ}C$ auf $T_R = 416^{\circ}C$ quasi sprunghaft angehoben. Hierdurch wird

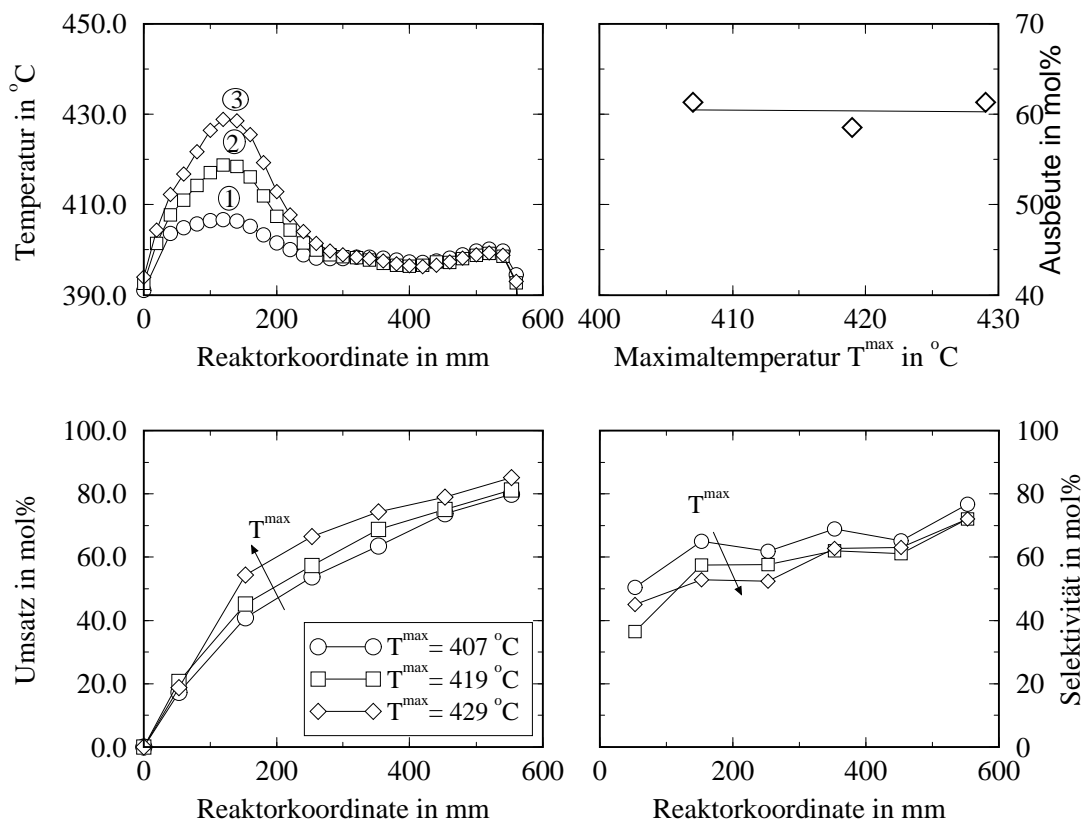


Abbildung 5.30: Auswirkung eines auf den Reaktor aufgeprägten Hot-Spot auf das Reaktionsverhalten. Versuchsbedingungen: $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sec}}$, $y_{Bu}^+ = 1.8 \text{ Vol}\%$. Katalysatorträger: 2 mm ($m_{kat} = 37 \text{ g}$).

zwar der Umsatz weiter gesteigert ($X = 88\%$), jedoch wird durch die längere Strecke des hohen Temperaturniveaus ein Selektivitätsverlust von 3% auf 53% eingebüßt, die Ausbeute bleibt jedoch gegenüber dem ansteigenden Temperaturprofil konstant. Hebt man das zweite Temperaturniveau weiter auf 435°C an, so stellt sich schliesslich ein Endumsatz von 100% ein, die Selektivität fällt jedoch im Mittel auf $S_{MSA} = 46\%$ ab und entspricht damit der mittleren Ausbeute bei isothermer Fahrweise. Ein gestuftes Temperaturprofil, bei dem im vorderen Bereich des Feedzulaufs eine niedrigere Temperatur eingestellt wird und ein anschliessendes Anheben des Temperaturniveaus bietet also gegenüber der rein isothermen Fahrweise zusätzliche Vorteile der Ausbeutesteigerung. Dabei scheint die Form des Temperaturprofils, also gestuft oder ansteigend, wenig Einfluß auf die Ausbeute zu haben, sofern man die gleiche Endtemperatur erreicht, da sich Umsatzsteigerung und Selektivitätsverlust in etwa die Waage halten.

In Abb. 5.32 sind die CO - und CO_2 -Konzentrationsverläufe für den isothermen sowie die beiden gestuften als auch das ansteigende Temperaturprofil aus Abb. 5.32 dargestellt. Generell ist der CO_2 -Anstieg steiler als der von CO , was auf die schnell ablaufende Totaloxidation zurückzuführen ist. Wie auch schon an den Beispielen von Abb. 5.10 und Abb. 5.16 erläutert wurde, ist nach dem schnellen CO_2 -Anstieg ab einer Position von $x = 200\text{ mm}$ eine Sättigungskonzentration zu verzeichnen. Die CO -Konzentration dagegen steigt nahezu stetig an, auch wenn mit einem starken sprunghaften Anstieg der Temperatur (Temperaturprofil 3 in Abb. 5.31) die CO -Konzentration als Produkt der Totaloxidation und Folgereaktion stärker ansteigt als in den anderen gezeigten Fällen. Offensichtlich wird mit zunehmender Verweilzeit die Totaloxidation weiter zurückgedrängt, so daß daraus ein Ansteigen der Selektivität über der Reaktorlänge resultiert. Die Ursache für dieses Verhalten konnte jedoch nicht geklärt werden.

Diese experimentell ermittelten Ergebnisse stimmen mit den Simulationsergebnissen von *Wellauer* insofern überein, da auch dort gezeigt werden konnte, daß sich durch ein zweistufiges Kühltemperaturprofil die Ausbeute gegenüber einem einstufigen isothermen Kühltemperaturprofil steigern läßt [96].

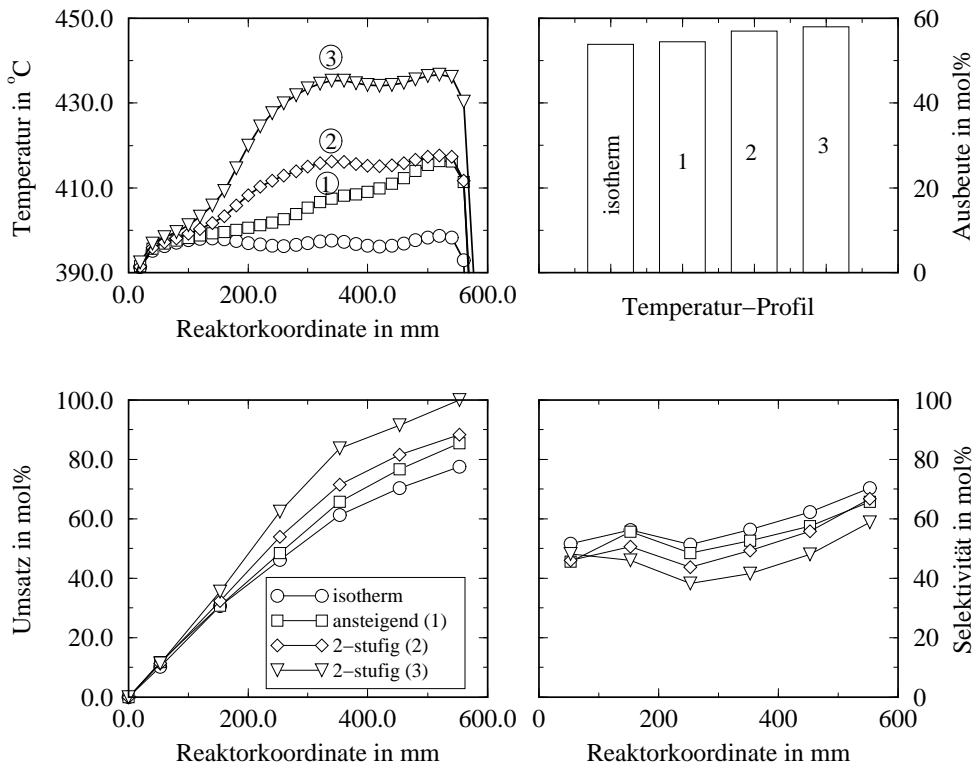


Abbildung 5.31: Vergleich isothermer Reaktionsführung mit gestuften bzw. ansteigendem Temperaturprofil bei $\dot{m}_z = 0.217 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sec}}$ und $y_{Bu}^+ = 1.6 \text{ Vol}\%$. Katalysatorträger: 2 mm ($m_{kat} = 37 \text{ g}$).

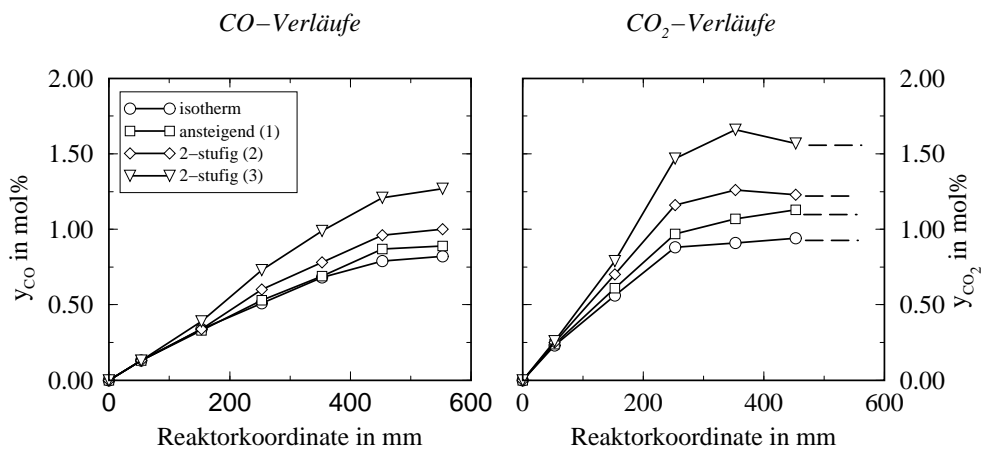


Abbildung 5.32: Korrespondierende CO - und CO_2 -Konzentrationsverläufe zu Abb. 5.31

5.3 Zusammenfassung und erste Schlußfolgerungen

Experimentelle Untersuchungen zum Verhalten der MSA-Synthese wurden in einem Labor-Festbettreaktor und in einem neu entwickelten katalytisch beschichteten Wandreaktor durchgeführt. Dabei wurde in beiden Fällen der gleich Katalysator-Precursor eingesetzt. Allerdings erwies sich der Schüttungskatalysator aufgrund der anderen Pelletier- und Formierungsbedingungen als deutlich weniger aktiv als der Katalysator im Wandreaktor. Daher beziehen sich die folgenden Aussagen auf die Wandreaktorergebnisse, zumal hierbei sowohl Katalysatortemperatur wie Katalysatorschichtdicke eindeutig vorgegeben werden konnten.

Die MSA-Synthese zeigte insofern ein für partielle Oxidationsreaktionen überraschendes Verhalten, als Umsatz *und Selektivität* über der Reaktorlänge zunehmen. Dabei kommt es offensichtlich nur am Katalysatoreintritt zu einer verstärkten Totaloxidation, was sich in einer starken Anfangssteigung der CO_2 -Bildung ausdrückt. Demgegenüber erweist sich einmal gebildetes MSA als recht oxidationsstabil und wird auch bei höheren Temperaturen nur langsam in CO und H_2O umgewandelt (Abb. 5.17).

Insgesamt zeigte sich die MSA-Synthese gegenüber Änderungen der Betriebsbedingungen als relativ unempfindlich. Optimale Ausbeuten wurden unter isothermen Bedingungen bei Temperaturen von $410 - 420^\circ C$ erreicht. Zulaufkonzentrationen für Butan zwischen 1.5 und $2.5 Vol\%$ sowie für Sauerstoff zwischen 15 und $30 Vol\%$ hatten nur einen geringen Einfluß auf die Ausbeute, wobei eine Erhöhung der Butankonzentration den Umsatz reduziert und die Selektivität erhöht und Sauerstoff tendenziell umgekehrt wirkt. Bemerkenswert war, daß im Wandreaktor die untere Zündgrenze bezüglich Butan von $y_{Bu} \approx 1.8 Vol\%$ ohne erkennbare Auswirkungen überschritten werden konnte. Eine ebenfalls untersuchte Nachdosierung von Butan über eine Zwischeneinspeisung in Reaktormitte führte zu einer geringfügigen Ausbeuteverschlechterung. Ursache war vermutlich eine nicht vollständige Vermischung des zudosierten Butans mit dem Hauptstrom.

Für den erreichbaren Umsatz erwies sich nicht die Gasverweilzeit sondern die Katalysatorbelastung $\frac{m^3}{kg_{katal} s}$ als entscheidend. Das bedeutet, daß bis zu Wandschichtdicken von $2 mm$ keine Porendiffusionshemmung zu beobachten war.

Durch gezielte Temperaturprofileinstellung konnte gezeigt werden, daß –im Gegensatz zur ursprünglichen Annahme und zu zahlreichen anderen partiellen Oxidationsreaktionen– die Ausbildung eines Temperaturmaximums (Hot-Spots) im vorderen Bereich des Reaktors keinen deutlichen Einfluß auf Umsatz und Ausbeute hatte, solange die Maximaltemperatur auf Werte unter $440^\circ C$ beschränkt blieb. Dagegen ergab ein in Strömungsrichtung ansteigendes Temperaturprofil mit Maximaltemperaturen unter $440^\circ C$ eine erkennbare Ausbeutesteigerung.

Kapitel 6

Kinetik der MSA–Synthese

Ziel dieses Kapitels ist die Beschreibung und Herleitung eines kinetischen Modells, das die reaktionstechnischen Versuche aus Kapitel 5 am besten widerspiegelt. Dazu werden verschiedene Literaturkinetikmodelle untersucht und miteinander verglichen. Ebenso werden die zur Anpassung der kinetischen Parameter verwendeten mathematischen Methoden vorgestellt. Abschließend findet eine Beurteilung der Ergebnisse statt.

6.1 Reaktionssystem der MSA–Synthese

Die partielle Oxidation von Butan zu MSA verläuft vereinfacht wie die Ethylenoxidsynthese und die PSA–Synthese nach einem Dreiecksmechanismus, s. Abb. 6.1. In der Synthesereaktion 1 wird aus Butan und Luftsauerstoff das gewünschte Zielprodukt MSA gebildet. Sie konkuriert mit der Totaloxidation 3, in der Butan zu den Oxidationsprodukten CO_2 , CO und Wasser reagiert. Das gebildete MSA reagiert in der Folgereaktion 2 ebenfalls zu den Oxidationsprodukten.

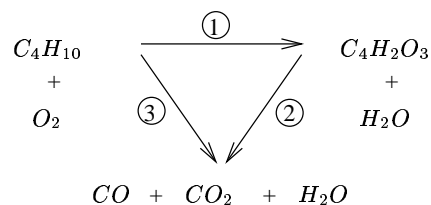
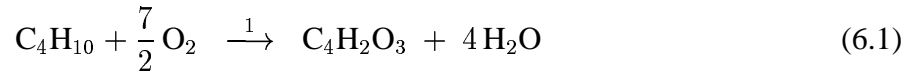


Abbildung 6.1: Vereinfachter Dreiecksmechanismus der MSA–Synthese. 1=Synthesereaktion, 2=Folgereaktion, 3=Totaloxidation(Parallelreaktion).

Für eine vollständige Berechnung eines Reaktionssystems ist neben der Reaktionskinetik auch die Stöchiometrie von Bedeutung. Sie hängt vom Verhältnis des gebildeten CO und CO_2 ab und wird mit den Koeffizienten p und n beschrieben.

SYNTHESEREAKTION:



FOLGEREAKTION:



PARALLELREAKTION:



Sharma und *Cresswell* geben für die Koeffizienten Werte von $p = 1$ und $n = 5.5$ an und berücksichtigen dabei die experimentelle Beobachtung, daß das Verhältnis CO/CO_2 stets Werte größer als 1 annimmt [86]. *Martin* fand in seinen reaktionstechnischen Experimenten das Verhältnis der Molenbrüche zu ca. 3/1, so daß in obigen Reaktionsgleichungen die Werte $p = 1.5$ und $n = 5$ einzusetzen sind [62]. *Uihlein* gibt für seine Versuche ein festes CO/CO_2 -Verhältnis von 1.2 an. Die eigenen Messungen zeigten, daß sich das CO/CO_2 -Verhältnis über der Reaktorlänge von niedrigen Werten um 0.3 am Zulauf bis auf 1.3 am Ablauf ändert. Dabei sollte die Parallelreaktion mit $n = 6$ für die starke CO_2 -Bildung am Katalysatoranfang und die Folgereaktion mit $p = 1$ für die weitgehende CO -Bildung bei Butanvollumsatz verantwortlich sein. Die Reaktionsenthalpien für die Teilreaktionen lauten:

$$\text{SYNTHESEREAKTION: } \Delta h_{R,1}^o = 1206 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \quad (6.4)$$

$$\text{FOLGEREAKTION: } \Delta h_{R,2}^o = 265.6 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \quad (6.5)$$

$$\text{PARALLELREAKTION: } \Delta h_{R,3}^o = 2092.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \quad (6.6)$$

6.1.1 Struktur des Optimierungsprogrammes

Eine direkte Bestimmung kinetischer Parameter mit Hilfe integraler Meßdaten ist in dem vorliegenden Fall nicht möglich. Vielmehr müssen die isothermen Materialbilanzen Gl. 6.21, 6.22 simuliert und die Kinetikparameter dabei iterativ angepaßt werden, bis sich Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Konzentrationsprofilen ergibt.

Das entsprechende Optimierungsprogramm wurde als Master-Client-Struktur aufgebaut und ist Abb. 6.2 dargestellt. Das Masterprogramm (Optimierungsroutine) ruft dabei das Reaktormodell auf und übergibt dabei Werte für die zu optimierenden Parameter. Anschließend erfolgt ein Vergleich zwischen Modell und Experiment und der Bestimmung der Abweichungen (Residuen). Dieser Aufruf geschieht solange, bis für das Residuum ein Gütekriterium erreicht wird. Die zu minimierende Zielfunktion der Parameteroptimierung entspricht also den Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Im Fall für des Boxcomplex-Verfahrens wird sie aus der Dreifachsumme der quadratischen Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Konzentration al-

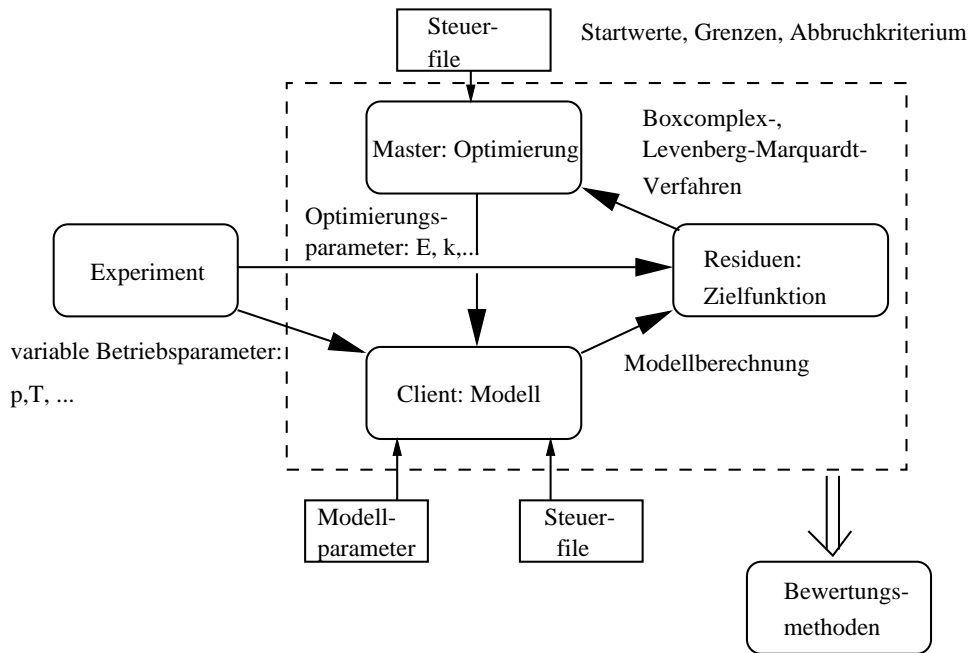


Abbildung 6.2: Struktur des Master-Client-Programms zur Anpassung der kinetischen Parameter.

ler Komponenten aus allen Experimenten an jeder Zapfstelle gebildet:

$$f = \sum_{k=1}^{N_{mess}} \sum_{j=1}^{N_{komp}} \sum_{z=1}^{N_{zapf}} (w_{k,j,z}^{Modell} - w_{k,j,z}^{Exp})^2 \quad (6.7)$$

Das alternativ benutzte Levenberg-Marquardt-Verfahren erfordert statt eines skalaren Residuums einen Vektor zur Parameterschätzung. Entfällt beispielsweise die Summierung über alle Komponenten in Gl. (6.7), so enthält der Residuenvektor die quadratischen Abweichungen jeder Komponente j an jeder Zapfstelle für jede Meßreihe:

$$f_j = \sum_{k=1}^{N_{mess}} \sum_{z=1}^{N_{zapf}} (w_{k,j,z}^{Modell} - w_{k,j,z}^{Exp})^2 \quad (6.8)$$

Dabei ist darauf zu achten, daß die Anzahl der zu optimierenden Parameter n kleiner oder gleich ist als die Anzahl der Funktionen j :

$$n \leq j \quad (6.9)$$

6.1.2 Numerische Lösungsmethode

Das in Abschn. 6.4.1 vorgestellte Modell zur Berechnung des Reaktionsverhaltens im katalytischen Laborwandreaktor muß mit Hilfe einer geeigneten und effizienten Methode numerisch simuliert werden. Dabei werden die gewöhnlichen Differentialgleichungen als Anfangswertproblem im Ort mit Hilfe des expliziten Integrators DIFEX

gelöst. Die nichtlinearen Modellgleichungen des Feststoffs werden bei der Integration unterlagert mit Hilfe des nichtlinearen Gleichungslösers NLEQ1 berechnet. Während der Integration wird aus dem gemessenen Temperaturprofil der entsprechende Temperaturwert zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten interpoliert.

Auf eine Darstellung und Angabe statistischer Parameter wie Vertrauensbereiche und Korrelationskoeffizienten wird verzichtet, da eine zu starke Kopplung der Parameter untereinander festgestellt wurde, wie sie u. a. auch für andere komplexe Reaktionsnetzwerke berichtet werden [77]. Daher wird eine Beurteilung der Güte der Lösung mit Hilfe von Paritätsdiagrammen vorgenommen, in denen gemessene und simulierte Werte gegeneinander aufgetragen werden.

6.2 Kinetikmodelle

Gemessen an der Anzahl der Veröffentlichungen zur MSA-Synthese ist die Anzahl derer, die sich um die Ableitung eines kinetischen Modells in Form mathematischer Gleichungen bemühen gering. In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten unterschiedlichen Modelle besprochen und mit den eigenen Messungen verglichen werden. Auf die Ableitung zusätzlicher Modelle wird bewußt verzichtet, da zum einen die zur Verfügung stehenden Modelle hinreichend komplex sind und das Systemverhalten ausreichend beschreiben und zum anderen eine detaillierte mechanistische Beschreibung der MSA-Kinetik an *VPO*-Katalysatoren trotz Einsatz aufwendiger Meßtechnik bis heute nicht möglich scheint. Ziel dieses Kapitels soll es daher sein, die Meßwerte hinreichend genau und vor allem trendmäßig genau genug beschreiben zu können, um das Systemverhalten unterschiedlicher Reaktorkonzepte später miteinander vergleichen zu können. Die Herleitung der einzelnen Modelle wird im Anhang B detailliert besprochen.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Kinetik-Modelle vorgestellt und ihre Unterschiede herausgearbeitet. Dies geschieht anhand von Vergleichen der einzelnen Modelle mit Messreihen, in denen jeweils nur die Feedkonzentration von Butan oder Sauerstoff variiert wurde. Sowohl im Festbettreaktor (Abb. 5.6, 5.7) wie im katalytischen Wandreaktor (Abb. 5.19, 5.20, 5.21) zeigte sich übereinstimmend, daß der Umsatz mit steigender Sauerstoffzulaufkonzentration zu- und mit steigender Butanzulaufkonzentration abnahm. Die MSA-Selektivität zeigte den umgekehrten Trend. Daraus folgt, daß ein sinnvolles Kinetikmodell bezüglich Sauerstoff für alle Teilschritte eine (schwach) positive Reaktionsordnung besitzen muß. Bezüglich Butan ist entweder eine negative Reaktionsordnung oder alternativ dazu eine Hemmung durch die Reaktionsprodukte MSA und/oder Wasser gefordert. Ein CO_2 -Einfluß scheidet nach Abb. 5.11 aus. Die damit ermittelten Kinetikparameter weichen jedoch von denen ab, die später mit der Gesamtheit der Messungen ermittelt wurden.

6.2.1 Redox-Modell (Mars- van Krevelenmechanismus)

Da es sich bei der Oxidation von Butan zu MSA um eine Oxidation und gleichzeitige Reduktion des Katalysators handelt, liegt die Annahme eines Redoxmechanismus sehr nahe. Dieser oft auch als *Mars van Krevelen Mechanismus* bezeichnete Kinetik-Ansatz geht dabei ursprünglich von folgenden Annahmen aus [61]:

1. aromatischer Kohlenwasserstoff + oxidiertes Katalysator → Oxidationsprodukte + reduzierter Katalysator
2. reduzierter Katalysator + Sauerstoff → oxidiertes Katalysator
3. im stationären Fall gilt: Reduktionsgeschwindigkeit (Synthese) = Oxidationsgeschwindigkeit (Regenerierung)

Für die Herleitung eines reaktionskinetischen Ansatzes nach dem Mars van Krevelen Mechanismus geht *Uhlein* von folgenden Annahmen aus [90]:

- Butan und MSA reagieren mit dem oxidierten Katalysator $[VPO]^{ox}$
- Die geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte seien die Aktivierung von Butan und MSA; danach können weitere Sauerstoffatome aus dem Gitter des Katalysators bereitgestellt werden.
- Die Ordnung der Reoxidation des reduzierten Katalysators $[VPO]^{red}$ bezüglich Sauerstoff betrage $\frac{1}{2}$ bzw. es kann nur ein Sauerstoffatom pro aktiven Zentrum abgegeben oder aufgenommen werden.
- Die Reoxidation wird durch adsorbiertes Wasser gehemmt

In Reaktionsgleichungen formuliert ergibt sich folgendes Kinetik-Modell:

$$r_1 = \frac{k_1 p_{Bu} k_{ox} \sqrt{p_{O_2}}}{k_{ox} \sqrt{p_{O_2}} + [(k_1 + k_3) p_{Bu} + k_2 p_{MSA}] \cdot (1 + K_{H_2O} p_{H_2O})} \quad (6.10)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{MSA} k_{ox} \sqrt{p_{O_2}}}{k_{ox} \sqrt{p_{O_2}} + [(k_1 + k_3) p_{Bu} + k_2 p_{MSA}] \cdot (1 + K_{H_2O} p_{H_2O})} \quad (6.11)$$

$$r_3 = \frac{k_3 p_{Bu} k_{ox} \sqrt{p_{O_2}}}{k_{ox} \sqrt{p_{O_2}} + [(k_1 + k_3) p_{Bu} + k_2 p_{MSA}] \cdot (1 + K_{H_2O} p_{H_2O})} \quad (6.12)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Stoßfaktoren k_i und k_{ox} wird dabei durch einen Arrheniusansatz der Form

$$k_i = k_i^0 \exp[-E_i/(\mathcal{R} T)] \quad \text{für } i = 1, 3 \quad (6.13)$$

$$k_{ox} = k_{ox}^0 \exp[-E_{ox}/(\mathcal{R} T)] \quad (6.14)$$

berücksichtigt. Die Adsorptionskonstante K_{H_2O} wird im betrachteten Bereich als konstant vorausgesetzt. Ein weiteres Redoxmodell wird von *Buchanan* und *Sundaresan* vorgestellt und entspricht in seinem Ansatz dem ursprünglichen Mars- und van

Krevelen-Mechanismus [14]. Dieses soll jedoch an dieser Stelle nicht weiter behandelt werden, da dadurch keine neueren Informationen zu erwarten sind. Zieht man das detaillierte Modell nach Gl. 6.10 bis Gl. 6.12 zu einem Vergleich mit dem Experiment heran, so erhält man das Ergebnis nach Abb. 6.3. Dieses Modell kann sowohl den Umsatz- als auch den Selektivitätsverlauf als Funktion der Butanzulaufkonzentration qualitativ und quantitativ sehr gut wiedergeben. Der Umsatz wird jedoch um ca. 5% zu niedrig vorausberechnet. Dazu sei angemerkt, daß die Anpassung der Ergebnisse an die Konzentrations- und nicht die indirekten Größen wie Umsatz und Selektivität erfolgte.

Der Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Butanzulaufkonzentration wird dabei über die Nennerterme der Produkthemmung durch MSA und Wasser beschrieben.

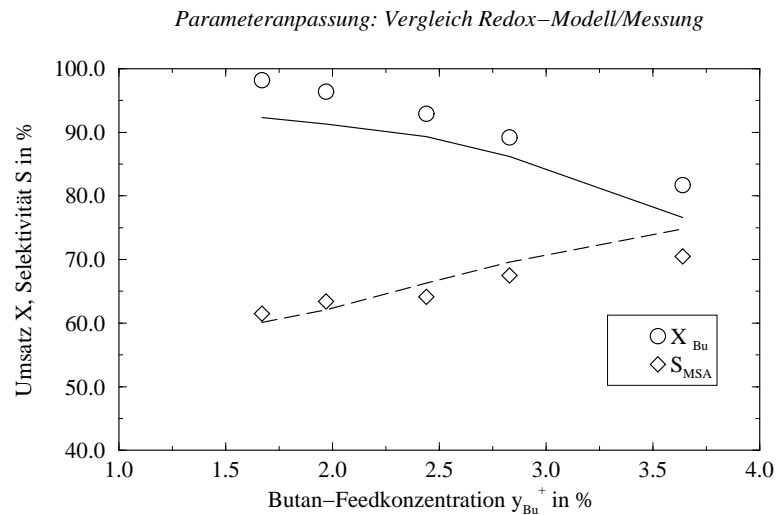


Abbildung 6.3: Vergleich von Simulation und Messung bei Variation der Feed-Butankonzentration mit dem Redox-Kinetik-Modell nach *Uihlein* (Symbole=Experiment, Linien=Simulation). Die Selektivität und der Umsatz entsprechen den Werten im Reaktorablauf.

6.2.2 Eley-Rideal-Modell

Die von *Uihlein* durchgeführten Messungen konnten am besten durch einen kinetischen Ansatz vom Typ Eley-Rideal wiedergegeben werden:

$$r_1 = \frac{k_1 p_{Bu} \sqrt{p_{O_2}}}{1 + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{Bu} p_{Bu}} \quad (6.15)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{MSA} \sqrt{p_{O_2}}}{1 + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{Bu} p_{Bu}} \quad (6.16)$$

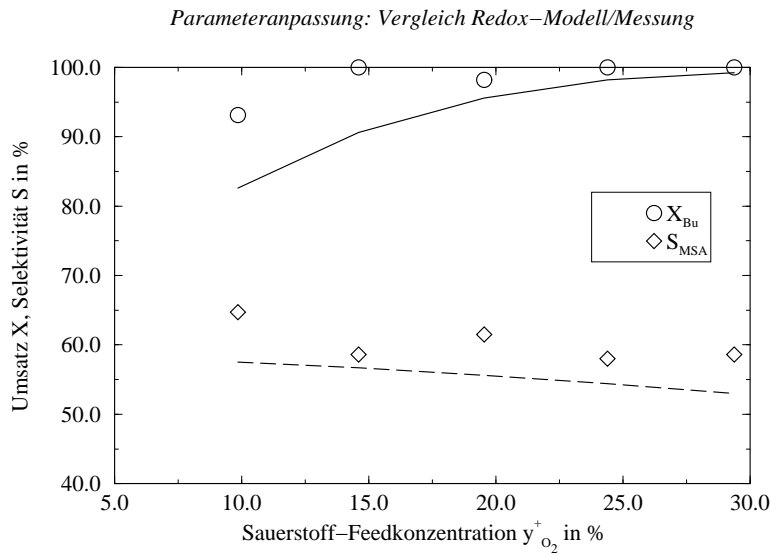


Abbildung 6.4: Vergleich von Simulation und Messung bei Variation der Feed-Sauerstoffkonzentration mit dem Redox-Kinetik-Modell nach *Uihlein* (Symbole=Experiment, Linien=Simulation).

$$r_3 = \frac{k_3 p_{Bu} \sqrt{p_{O_2}}}{1 + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{Bu} p_{Bu}} \quad (6.17)$$

Im Gegensatz zu anderen Autoren [86, 17, 20] konnte *Uihlein* keine Hemmung der Reaktion durch entstehendes MSA beobachten und schließt sie explizit aus. Dagegen hat die Wasserdampfkonzentration einen hemmenden Einfluß auf die Reaktion. Dies deckt sich mit neueren Arbeiten, die eine starke jedoch reversible Adsorption von Wasser an *VPO* bestätigen [100].

Aufgrund der Annahme, daß die Butanaktivierung und die damit verbundene Adsorption von Butan den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt darstellt, tritt ein entsprechender Term im Nenner der Reaktionsgleichungen auf. Die Reaktionsordnung $\frac{1}{2}$ der Sauerstoffkonzentration der Synthese- als auch Totaloxidation entsteht durch die Annahme chemisorbierten Sauerstoffs, der an der Oberfläche des Katalysators dissoziiert. Für die Folgereaktion mußte *Uihlein* die Reaktionsordnung auf 0.25 reduzieren, was allerdings in eigenen Anpassungsrechnungen mit dem gleichen Modell nicht erforderlich war. Die Vergleiche zwischen Simulation und Experiment bezüglich der Variation der Butan- und Sauerstoffkonzentration zeigen die Abb. 6.5 und Abb. 6.6. Dabei wurde mit den von *Uihlein* angegebenen Parametern gerechnet [90]. Insgesamt zeigt sich eine tendenziell richtige Abhängigkeit der Simulationsrechnung im Vergleich mit den Experimenten, insbesondere kann die gemessene Selektivität durch dieses Modell sehr gut wiedergegeben werden. Der Umsatz wird jedoch um ca. 10% zu niedrig berechnet. Eigene Parameteranpassungen, bei denen die Konzentrationsverläufe und

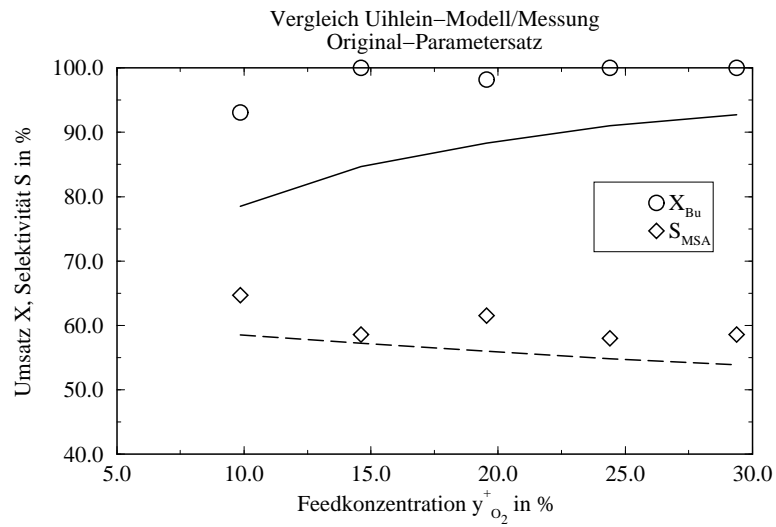


Abbildung 6.5: Vergleich von Simulation und Messung bei Variation der Feed-Sauerstoffkonzentration mit dem Kinetik-Modell nach *Uihlein* (Symbole=Experiment, Linien=Simulation).

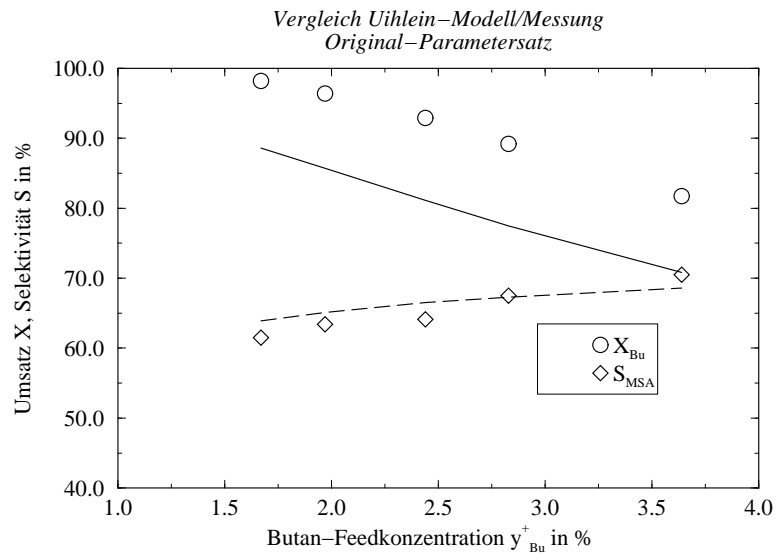


Abbildung 6.6: Vergleich von Simulation und Messung bei Variation der Feed-Butan-konzentration mit dem Kinetik-Modell nach *Uihlein* (Symbole=Experiment, Linien=Simulation). Die Selektivität und der Umsatz entsprechen den Werten im Reaktorablauf.

nicht die daraus abgeleiteten Größen wie Umsatz und Selektivität angepaßt wurden¹, führten zu keiner Verbesserung der Anpassungsgüte. Es zeigte sich insbesondere eine starke Korrelation der Parameter, so daß es schwierig war, einen eindeutigen Parametersatz zu finden.

6.2.3 Langmuir-Hinshelwood-Modell

Ein weiteres publiziertes Modell wird von *Sharma* und *Cresswell* vorgeschlagen [86]. Aufgrund kinetischer Daten aus Wirbelschichtversuchen mit einem Katalysator gleicher Zusammensetzung, schließen sie eine Sauerstoffabhängigkeit der Reaktionen bis zu einem Umsatz von 70 % und einem Sauerstoff-Feedgehalt > 15 % aus. Weiterhin wird nur ein Adsorptionsterm für MSA berücksichtigt. Eine genaue mechanistische Betrachtung erfolgt nicht, die Reaktionsraten sind eher eine Zusammensetzung aus Produktansätzen, gekoppelt mit entsprechenden Hemmtermen. Interessant ist jedoch die Tatsache, daß ihr vorgeschlagenes Modell bezüglich der Zersetzungsreaktion einen LH-Mechanismus beinhaltet, während die Synthesereaktion formal einem Eley-Rideal-Typ entspricht und die Totaloxidation einem gewöhnlichen Potenzansatz gehorcht. Im einzelnen lauten die Gleichungen nach *Sharma*:

$$r_1 = \frac{k_1 p_{Bu}^{\alpha_1}}{1 + K_{MSA} p_{MSA}} \quad (6.18)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{MSA}}{(1 + K_{MSA} p_{MSA})^2} \quad (6.19)$$

$$r_3 = k_3 p_{Bu}^{\alpha_3} \quad (6.20)$$

Für die Exponenten wird ein Wert von $\alpha_1 = \alpha_3 = 0.54$ angegeben [86]. Es bleibt jedoch kritisch anzumerken, daß in ihren eigenen Versuchen in einem Pilotreaktor die Umsätze bis zu 90 % betragen; dies widerspricht jedoch ihren Annahmen. Desweiteren ist die Reaktionsordnung von 0.54 für Butan mechanistisch nicht begründbar; die meisten Autoren gehen von einer Reaktionsordnung von 1 aus.

Unter Verwendung der reaktionskinetischen Ansätze nach den Gl.(6.18) bis Gl.(6.20) ergibt sich ein Vergleich von Simulation und Experiment nach Abb. 6.7 und Abb. 6.8. Während der Umsatzverlauf in Abhängigkeit der Butaneingangskonzentration qualitativ und quantitativ richtig wiedergegeben wird, zeigt der simulierte Selektivitätsverlauf mit steigender Butaneingangskonzentration in eine tendenziell falsche Richtung. Erwartungsgemäß kann das Modell von *Sharma* auch nicht die Sauerstoffabhängigkeit von Umsatz und Selektivität wiedergeben, da der Sauerstoffpartialdruck nicht in das Modell eingeht.

¹Die Parameteranpassung erfolgte in dieser Arbeit direkt über die Anpassung der simulierten Konzentrationsverläufe an die gemessenen und nicht an die daraus abgeleiteten Größen wie Umsatz und Selektivität. Dadurch machen sich Fehler in den Messungen in der hier gewählten Darstellung auch stärker bemerkbar, da Umsatz und Selektivität aus Verhältnissen möglicherweise fehlerbehafteter Größen gebildet werden.

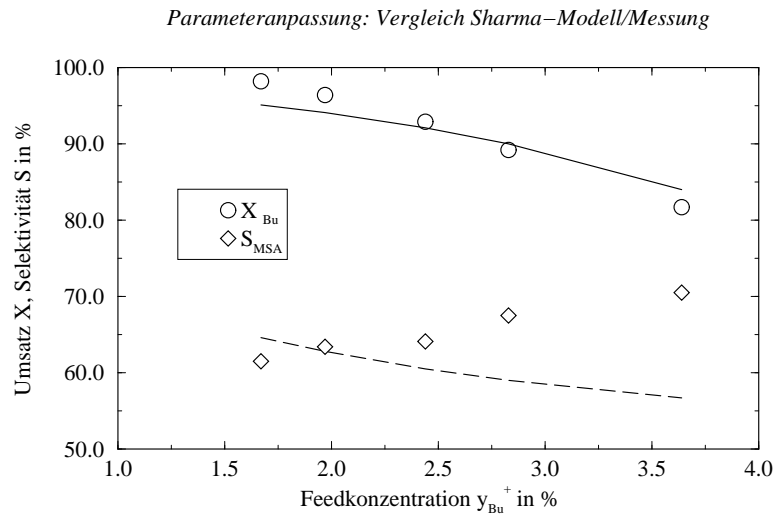


Abbildung 6.7: Vergleich von Simulation und Messung bei Variation der Feed-Butankonzentration mit dem Kinetik-Modell nach *Sharma* (Symbole=Experiment, Linien=Simulation). Die Selektivität und der Umsatz entsprechen den Werten im Reaktorablauf.

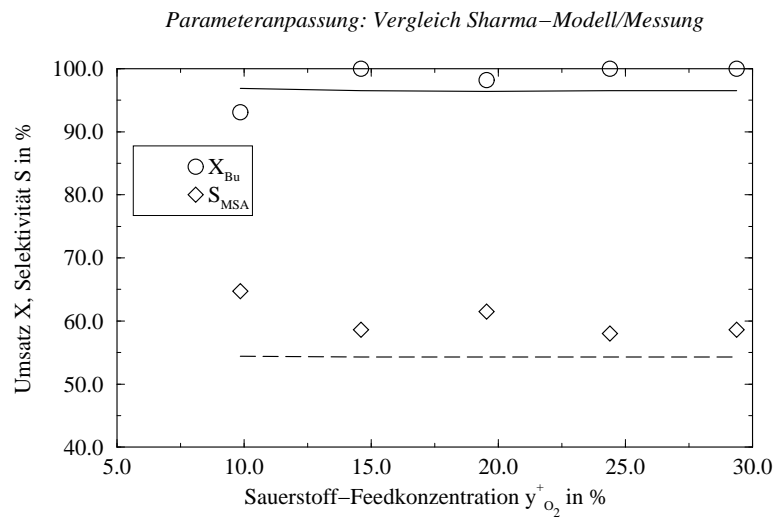


Abbildung 6.8: Vergleich von Simulation und Messung bei Variation der Feed-Sauerstoffkonzentration mit dem Kinetik-Modell nach *Sharma* (Symbole=Experiment, Linien=Simulation). Die Selektivität und der Umsatz entsprechen den Werten im Reaktorablauf.

6.3 Kinetische Untersuchungen im KFBR

Der in Kapitel 4 beschriebene Zapfstellen-Rohrreaktor ist ein Laborreaktor für integrale Kinetikmessungen. In Abb. 6.9 sind in Form von Paritätsdiagrammen die ge-

ρ^B	=	$1024 \frac{kg}{m^3}$
ε^G	=	0.35
0.5 Vol%	< y_{Bu} <	2.0 Vol%
10 Vol%	< y_{O_2} <	35 Vol%
$0.26 \frac{kg}{m^2 \cdot sec}$	< \dot{m}_z^0 <	$0.52 \frac{kg}{m^2 \cdot sec}$
p_{ges}	=	1 bar

Tabelle 6.1: Parameter der Schüttung aus [73] und eingestellte Versuchsbedingungen im katalytischen Festbettreaktor.

messen und berechneten Umsatz- sowie Selektivitätswerte dargestellt, wobei das von *Uihlein* postulierte Eley-Rideal Modell zugrunde gelegt wurde. In ersten Optimierungsrechnungen wurden alle 8 Parameter freigegeben, jedoch wurden aufgrund der starken Kopplung der Parameter untereinander stets von *Uihlein* stark abweichende Werte für die Adsorptionskonstanten ermittelt. Daraufhin wurden als Anpassparameter lediglich die Stoßfaktoren k_i zugelassen, die übrigen Werte für die Aktivierungsenergien und Adsorptionskonstanten wurden übernommen, s. Tab. 6.2. Vergleicht man die experimentellen und simulierten Werte nach Abb. 6.9, so kann eine befriedigende Übereinstimmung festgestellt werden. Insbesondere können die Butanumsätze mit diesem Modell sehr gut berechnet werden. Bei den Selektivitäten treten bei Werten über $S_{MSA} > 70\%$ größere Diskrepanzen zwischen Messung und Simulation auf, so daß die berechneten Werte um bis zu 20% zu niedrig berechnet werden. Da diese hohen Selektivitäten bei geringen Temperaturen und damit auch Umsätzen auftreten, kann diese Abweichung als Meßfehler bei sehr kleinen Konzentrationen interpretiert werden. Die Genauigkeit der Vorausberechnung bezüglich der MSA-Selektivität kann jedoch als zufriedenstellend bezeichnet werden, vor allem im technisch interessanten Bereich um die 60 %-Marke. Die Streuungen liegen innerhalb der 20 %-Grenzen.

Die in dieser Arbeit ermittelten Stoßfaktoren (Tab. 6.3) liegen im Vergleich zu *Uihlein* um den Faktor zwei bis drei niedriger. Dieses Ergebnis deckt sich mit der

Parameter	Synthesereaktion	Folgereaktion	Nebenreaktion
$K_{H_2O} \left[\frac{1}{Pa} \right]$	$0.58 \cdot 10^{-3} \pm 0.8 \cdot 10^{-4}$	$0.58 \cdot 10^{-3} \pm 0.8 \cdot 10^{-4}$	$0.58 \cdot 10^{-3} \pm 0.8 \cdot 10^{-4}$
$K_{Bu} \left[\frac{1}{Pa} \right]$	$0.68 \cdot 10^{-3} \pm 0.6 \cdot 10^{-4}$	$0.68 \cdot 10^{-3} \pm 0.6 \cdot 10^{-4}$	$0.68 \cdot 10^{-3} \pm 0.6 \cdot 10^{-4}$
$E_i / \mathcal{R} [K]$	13712 ± 517	11667 ± 2309	15877 ± 1672

Tabelle 6.2: Kinetikparameter der MSA-Synthese nach *Uihlein* [90]

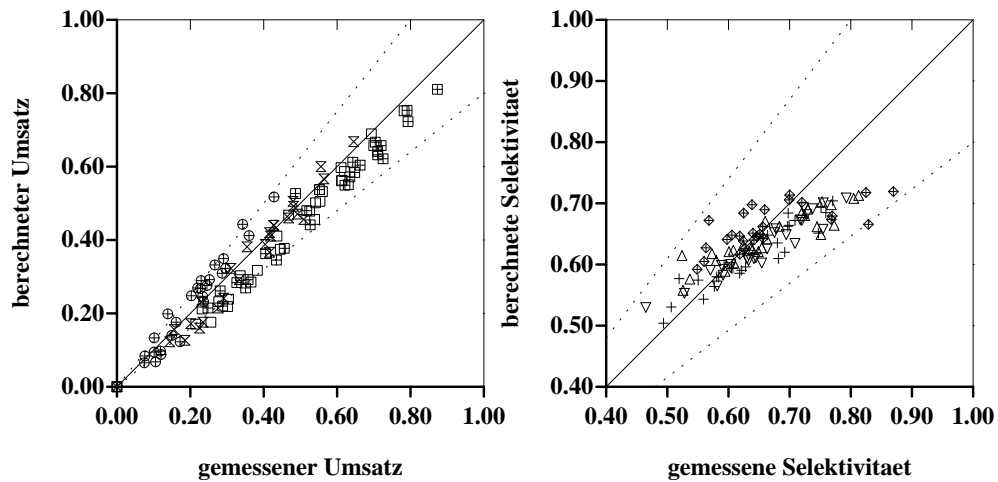


Abbildung 6.9: Paritätsdiagramme für den Butan-Umsatz und die MSA-Selektivität, ermittelt im katalytischen Festbettreaktor. Kinetikmodell: Eley-Rideal Modell nach *Uihlein*.

Stoßfaktor	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{katal}} \text{ sec Pa}^\alpha}$	<i>Uihlein</i>	diese Arbeit
k^∞		4.01	1.28
k_2^∞		0.65	0.26
k_3^∞		30.8	15.1

Tabelle 6.3: Vergleich der Kinetikkonstanten ermittelt von *Uihlein* und in dieser Arbeit.

Parameter	Synthesereaktion	Folgereaktion	Nebenreaktion
$E_i/\mathcal{R} [K]$	11198 ± 686	18634 ± 4210	11198 ± 686
$\alpha_i [-]$	0.54	1.0	0.54
$K_{MSA,i} [atm^{-1}]$	310 ± 125	310 ± 125	–

Tabelle 6.4: Kinetikparameter der MSA-Synthese nach *Sharma* [86].

Beobachtung, daß der im Rohrreaktor eingesetzte Katalysator eine deutlich niedrigere Aktivität besaß als der im Wandreaktor benutzte. Wieweit dieser Umstand durch Porendiffusionshemmung hervorgerufen sein kann wird in Kap. 7 untersucht.

Einen weiteren Vergleich zwischen Experiment und Modell zeigen die Paritätsdiagramme der Abb. 6.10: hier wurde das von *Sharma* publizierte Modell verwendet. Auch mit diesem Modell können ähnlich gute Resultate erzielt werden. Bezüglich der Selektivität sind die Abweichungen zwischen experimentellen und gemessenen Werten sogar etwas niedriger als bei der Verwendung des *Uihlein*-Modells. Stellt man hier jedoch die ermittelten Werte mit denen von *Sharma* gegenüber, Tab. 6.5, so müssen alle Werte gegenüber den Originaldaten angehoben werden. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da *Sharma* in seinen eigenen Anpassungsrechnungen Porendiffusion mit berücksichtigte. Als Konsequenz hätten die hier ermittelten Ergebnisse eher niedriger sein müssen, falls Transportlimitierung im Katalysatorkorn aufgetreten ist. *Schwarz* konnte in ihrer Studienarbeit zeigen, daß sie mit Stoßfaktoren, die in etwa den hier ermittelten entsprechen, bessere Ergebnisse im Vergleich mit den veröffentlichten Meßdaten von *Sharma* erzielen konnte [84].

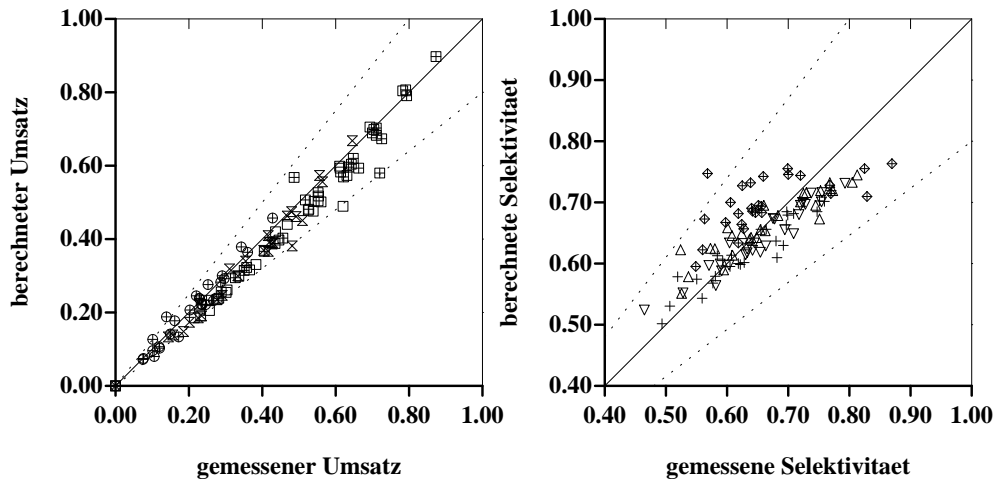


Abbildung 6.10: Paritätsdiagramme für den Butan-Umsatz und die MSA-Selektivität, ermittelt im katalytischen Festbettreaktor. Kinetikmodell: Langmuir-Hinshelwood Modell nach *Sharma*.

Das detaillierte Redox-Modell kann insgesamt die Meßdaten am wenigsten gut

Stossfaktor	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{katal}} \text{ sec atm}^{\alpha_i}}$	Sharma	Schwarz	diese Arbeit
$k_{1,673}^{\infty}$		$0.96 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.74 \cdot 10^{-6}$
$k_{2,673}^{\infty}$		$0.29 \cdot 10^{-5}$	$0.65 \cdot 10^{-6}$	$0.95 \cdot 10^{-6}$
$k_{3,673}^{\infty}$		$0.15 \cdot 10^{-6}$	$0.3 \cdot 10^{-6}$	$0.49 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6.5: Vergleich der Kinetikkonstanten ermittelt von *Sharma* [86], *Schwarz* [84] und in dieser Arbeit.

widerspiegeln, (Abb. 6.11), da sich bei der Berechnung von hohen Selektivitäten bei niedrigen Umsätzen eine systematische Abweichung ergibt. Bei hohen Umsätzen und Selektivitäten um 60 % kann aber auch dieses Modell mit den in Tab. 6.6 dargestellten Parameterwerten verwendet werden. Die Adsorptionskonstante für Wasser wurde wie beim Eley-Rideal-Modell gleich belassen. Insgesamt zeigt sich, daß die einzelnen Reaktionsschritte ungefähr gleich stark aktiviert sind. *Uihlein* selbst macht für das detaillierte Modell keine Angaben zu den Parameterwerten, sondern nimmt eine Modelldiskriminierung über einen Vergleich der Zielfunktionswerte vor, die in seinem Fall für das Eley-Rideal-Modell sprachen.

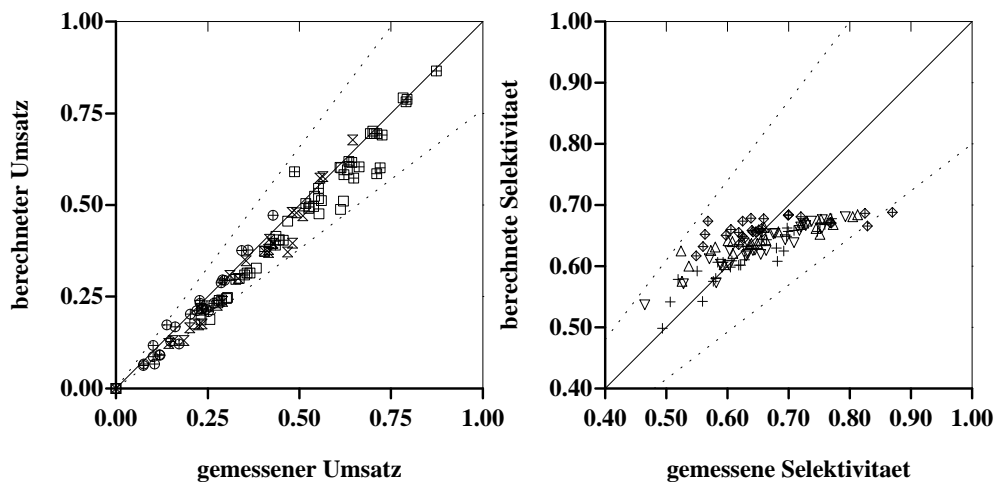


Abbildung 6.11: Paritätsdiagramme für den Butan-Umsatz und die MSA-Selektivität, ermittelt im katalytischen Festbettreaktor. Kinetikmodell: detailliertes Redox-Modell von *Uihlein*.

Die in den Optimierungsrechnungen ermittelten Kinetikkonstanten wurden in ein unabhängiges Reaktormodell (vgl. 8) zur Berechnung des Rohrreaktors eingesetzt. In Abb. 6.12 ist das Ergebnis dieser Berechnung in Form von axialen Temperatur-, Umsatz- und Selektivitätsverläufen dargestellt. Die gemessenen Werte sind als Symbole aufgeführt.

Das Beispiel zeigt, daß die wesentlichen Parameter wie Temperatur, Umsatz und

k_1^∞	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{ sec Pa}}$	$4.68 \cdot 10^{-3}$
k_2^∞	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{ sec Pa}}$	$3.13 \cdot 10^{-3}$
k_3^∞	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{ sec Pa}}$	$4.05 \cdot 10^{-3}$
k_{ox}^∞	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{ sec Pa}^{0.5}}$	2.12
E_1/\mathcal{R} [K]		12006
E_2/\mathcal{R} [K]		12427
E_3/\mathcal{R} [K]		12400
E_{ox}/\mathcal{R} [K]		11529

Tabelle 6.6: Ermittelte Kinetikkonstanten für das Redoxmodell. $K_{H_2O} = 0.58 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{Pa}}$.

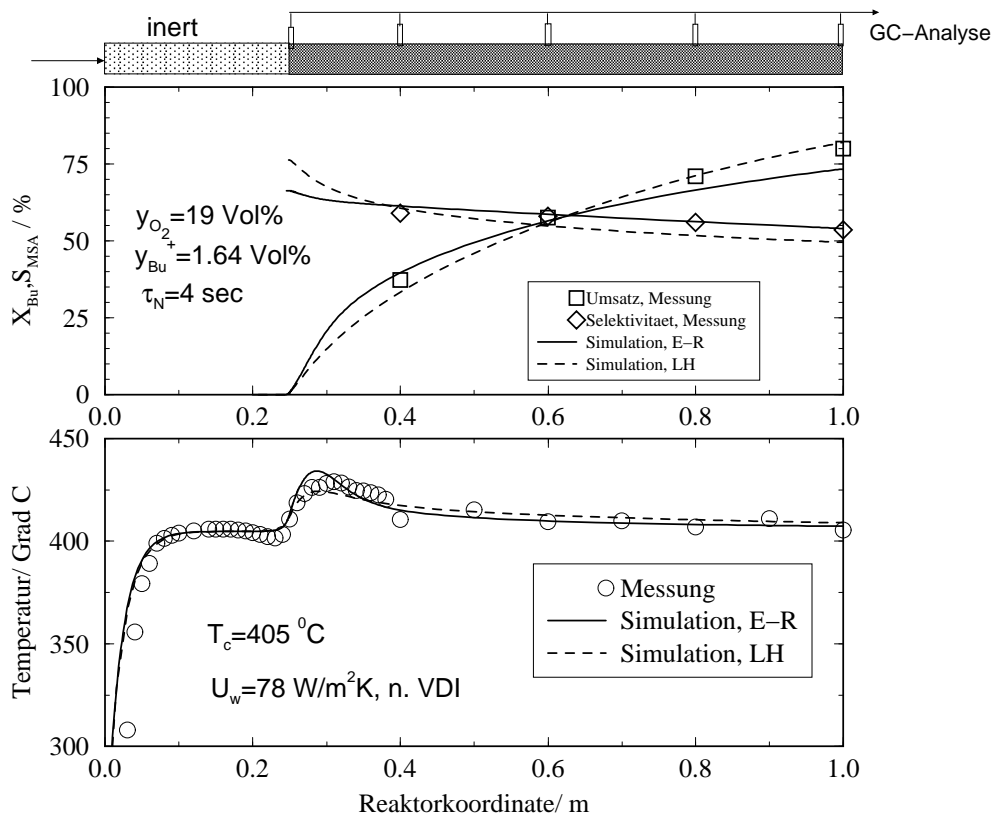


Abbildung 6.12: Vergleich von experimentellen Ergebnissen aus dem katalytischen Festbettreaktor und Simulationsergebnissen. für zwei verschiedenen Kinetik-Modellansätze. Querschnittsbelastung: $m_z^0 = 0.26 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ sec}}$, Kühl-/Heiztemperatur $T_c = 405^\circ\text{C}$. Feedkonzentration: $y_{Bu}^+ = 1.64 \text{ Vol}\%$, $y_{O_2} = 19 \text{ Vol}\%$, Rest N_2 .

Selektivität für einen technisch interessanten Parametersatz recht gut berechnet werden können. Dies gilt insbesondere auch für die berechneten Temperaturverläufe. Die berechnete Maximaltemperatur liegt im Fall der *Uihlein*-Kinetik ca. 5 K höher als die gemessene, während das *Sharma*-Modell eine um ca. 5 K gegenüber der Messung zu niedrige Temperatur vorhersagt.

In den simulierten Umsatz- und Selektivitätsverläufen beider Modelle lassen sich nur im Bereich der vorderen Hauptreaktionszone leichte Unterschiede erkennen. Für die Beschreibung des Reaktorverhaltens spielen diese Unterschiede allerdings keine wesentliche Rolle. Insgesamt betrachtet kann mit jedem der vorgestellten Modelle bei entsprechender Anpassung der Parameter eine gute Berechnung der gemessenen Umsatz-, Selektivitäts- und Temperaturverläufe erreicht werden.

6.4 Kinetische Untersuchungen im KWR

6.4.1 Modell des katalytischen Wandreaktors

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter der MSA-Synthese im Wandreaktor wird ein möglichst einfaches Modell verwendet, das sich auf die Materialbilanzen der Gas- und Katalysatorphase reduzieren läßt. Die benötigten Temperaturen werden aus den Meßwerten übernommen und ggf. zwischen den Stützpunkten interpoliert. Die Materialbilanzen für Gas- und Katalysatorphase lauten für die Komponente j :

$$\dot{m}_z^0 \frac{dw_j^G}{dz} = a_v^{kat} \frac{\beta}{RT} MW_j (p_j^G - p_j^{kat}) \quad (6.21)$$

$$a_v^{kat} \frac{\beta}{RT} MW_j (p_j^G - p_j^{kat}) = (1 - \varepsilon^G) MW_j \varrho^{kat} \sum_{i=1}^3 \nu_{i,j} r_i(p_j^{kat}, T) \quad (6.22)$$

mit

$$\dot{m}_z^0 = \frac{\varrho_N \dot{V}_N}{A_{ges}} \quad (6.23)$$

$$a_v^{kat} = \frac{\varrho^{kat}}{V_{ges}} \quad (6.24)$$

$$\varepsilon^G = \frac{V^{Spalt}}{V_{ges}} \quad (6.25)$$

$$V_{ges} = V^{Spalt} + V^{Kat} \quad (6.26)$$

Die Umrechnung von Massenanteilen in die für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitsansätze benötigten Partialdrücke erfolgt mit Hilfe des idealen Gasgesetzes, Gl. 6.27:

$$p_j = w_j \frac{p_{ges}}{MW_j \sum_{n=1}^J \frac{w_n}{M_n}} \quad (6.27)$$

Das Bilanzvolumenelement setzt sich aus Gasraum und Katalysatorvolumen zusammen. Dadurch stellt sich je nach Probenplatte und Nuttiefe ein anderes Bilanzvolumen ein. Die resultierenden unterschiedlichen Leerraumanteile und volumenspezifischen Oberflächen sind in Tab. 6.7 aufgeführt.

Die Strömung im Wandreaktor kann aufgrund einer Abschätzungsrechnung der theoretischen Einlaufänge mit Hilfe von Gl. 6.28 [85] bereits nach wenigen Millimetern als eingelaufen betrachtet werden.

$$\frac{L_{hy}}{d_H} = 0.3125 + 0.011 \cdot Re \quad (6.28)$$

Die maximale Reynolds-Zahl im Spalt beträgt in den Versuchen ca. $Re \approx 80$, so daß sich daraus eine Einlaufänge von 3 mm ergibt und somit bezogen auf die gesamte Spaltlänge vernachlässigbar ist. Die Reynolds-Zahl im Spalt berechnet sich dabei definitionsgemäß aus

$$Re = \frac{\dot{m}_z d_H}{\eta} \quad (6.29)$$

wobei der hydraulische Durchmesser nach Gl. 6.32 berechnet wird.

Der Stoffübergangskoeffizient ergibt sich nach *Shah/London* (Kap. 6) [85] aus

$$Sh = Nu_T = 7.5407 \quad (6.30)$$

Hierbei wird von konstanter Wandtemperatur bei voll ausgebildeter laminarer Strömung ausgegangen. Für den Stoffübergangskoeffizienten der Komponente j erhält man

$$\beta_j = \frac{Sh D_{j,N_2}}{d_H} \quad (6.31)$$

wobei sich der hydraulische Durchmesser des Spaltes als die doppelte lichte Spalthöhe ergibt:

$$d_H = 2 s_{Spalt} = 3 \text{ mm} \quad (6.32)$$

Die Berücksichtigung stoff- und temperaturabhängiger Stoffübergangskoeffizienten ergab in Vorabsimulationsrechnungen keinen nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis, so daß in allen weiteren Rechnungen ein konstanter Stoffübergangskoeffizient von $\beta_j = \beta = 0.1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ eingesetzt wird. Dieser Wert entspricht dem theoretischen Stoffübergangskoeffizienten von Butan in Luft bei 400°C im laminar durchströmten Spalt des Versuchsreaktors, wobei sich für MSA aufgrund ähnlicher Diffusionskoeffizienten ein gleich großer Wert ergibt. Die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten erfolgte dabei nach Gl. D.35 im Anhang D.6.

6.4.1.1 Parameter

Der Druck im Reaktor wurde auf einen leichten Überdruck von $p = 1080 \text{ mbar}$ eingestellt, um über das Druckgefälle gegenüber Umgebungsdruck aus dem Reaktor Proben zur Analyse abziehen zu können.

Probenplatte	Nuttiefe mm	$\varepsilon^G \frac{m_{leer}^3}{m_{ges}^3}$	$a_v^{kat} \frac{m^2}{m_{ges}^3}$
1	0.5	0.766	468
2	1.0	0.621	379
3	2.0	0.449	275

Tabelle 6.7: Geometrische Bezugsgrößen des katalytischen Wandreaktors. Spalthöhe $s = 1.5 \text{ mm}$.

Die Katalysatordichte wurde für jedes Trägerplattenpaar aus der (trockenen) aufgetragenen Katalysatormasse und dem gesamten Nutenvolumen berechnet und weicht z. T. erheblich von den Messungen des reinen Pulvers ab. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.8 zusammengefaßt.

$\varrho_{Kat}^S(0.5 \text{ mm})$	=	$1061 \frac{kg}{m^3}$
$\varrho_{Kat}^S(1.0 \text{ mm})^*$	=	$1602 \frac{kg}{m^3}$
$\varrho_{Kat}^S(1.0 \text{ mm})^{**}$	=	$854 \frac{kg}{m^3}$
$\varrho_{Kat}^S(2.0 \text{ mm})$	=	$978 \frac{kg}{m^3}$

Tabelle 6.8: Mittlere Katalysatordichte der einzelnen Probenträger des katalytischen Wandreaktors. * 1. Beschichtung. ** 2. Beschichtung.

6.5 Ergebnisse der Optimierungsrechnungen

Für die Anpassungen der kinetischen Parameter der Wandreaktorversuche wurden insgesamt 40 Datensätze ausgewählt, so daß 240 unabhängige Meßwerte zur Verfügung stehen. Dadurch wird ein weiter Temperaturbereich von $380^\circ C$ bis $440^\circ C$ abgedeckt. Weiterhin umfassen die Messungen einen Butan-Feedkonzentrationsbereich von $y_{Bu}^+ = 0.6 \dots 4.0 \text{ Vol\%}$ und einen Sauerstoffkonzentrationsbereich von $y_{O_2}^+ = 10 \dots 30.0 \text{ Vol\%}$. Um die Abhängigkeit der Katalysatormasse in die Rechnungen miteinbeziehen zu können, wurden Versuche aller drei Katalysatorträgerplatten (Schichtdicken 0.5mm/1.0m/2.0mm) ausgewertet.

6.5.1 Eley-Rideal-Modell

6.5.1.1 Originalparameter-Satz nach Uihlein

Für einen ersten Vergleich wurden alle Versuchsdatensätze mit den unveränderten Originaldaten von Uihlein nachsimuliert. Die Paritätsdiagramme von gemessenen zu berechneten Umsatz- und Selektivitätswerten zeigen Abb. 6.13 und Abb. 6.14. Bei den

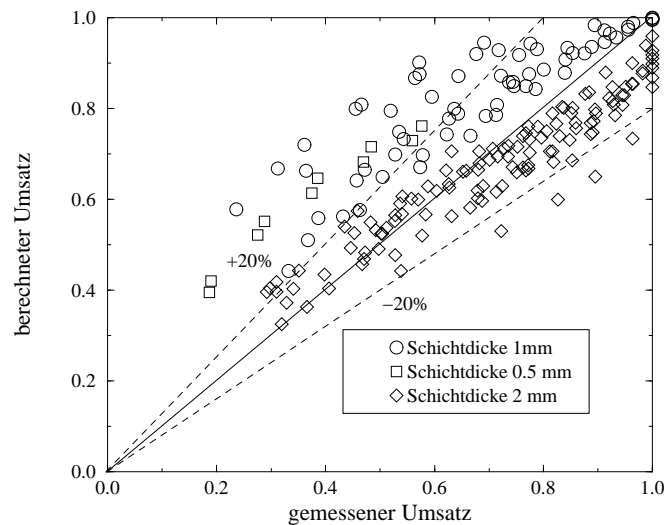


Abbildung 6.13: Paritätsdiagramm der gemessenen und berechneten Umsätze im Wandreaktor für die verschiedenen Katalysator-Schichtdicken.

Umsatzverläufen ist offensichtlich, daß das Verhalten unterschiedlicher Katalysatorschichtdicken unterschiedlich gut wiedergegeben wird. So liegt der berechnete Umsatz der 1 mm und 0,5 mm Schichten durchwegs über dem gemessenen Umsatz. Diese Katalysatoren besaßen somit eine niedrigere Aktivität. Hingegen wird das Umsatzverhalten des 2 mm dicken Katalysators bei mittleren Umsätzen recht gut wiedergegeben und bei hohen Umsätzen etwas unterschätzt. Diese Katalysator besitzt also eine deutlich höhere Aktivität.

Die hier deutlich zutage tretenden Unterschiede unterstreichen die bereits in Kap. 3 angesprochenen Schwierigkeiten, auch bei übereinstimmendem Precursormaterial und gleichen Kalzinierungs- und Aktivierungsbedingungen vergleichbare Katalysatoren herzustellen. Das wird anhand der Streuungen der Selektivitäten (Abb. 6.14) noch offensichtlicher.

Da auch bei gleicher Katalysatorschichtdicke im Laufe der Versuche Änderungen in Katalysatoraktivität und -selektivität auftraten, wurde darauf verzichtet, unterschiedliche Aktivitätswerte für die verschiedenen Katalysatorschichtdicken zu bestimmen. Vielmehr wurden, ausgehend von den *Uihlein*-Daten, alle Kinetikparameter für alle Versuche freigegeben und in einer gemeinsamen Optimierungsrechnung verbessert. Die offensichtlichen Unterschiede zwischen den Schichtdicken konnten damit nicht kompensiert werden. Vielmehr stellen die so bestimmten Parameterwerte Mittelwerte über alle Schichtdicken dar.

6.5.1.2 Optimierungsrechnung

Werden alle Parameter wie vorstehend beschrieben zur Anpassung freigegeben, so ergeben sich die Kinetikparameter von Tab. 6.9. Anstelle der Paritätsdiagramme für

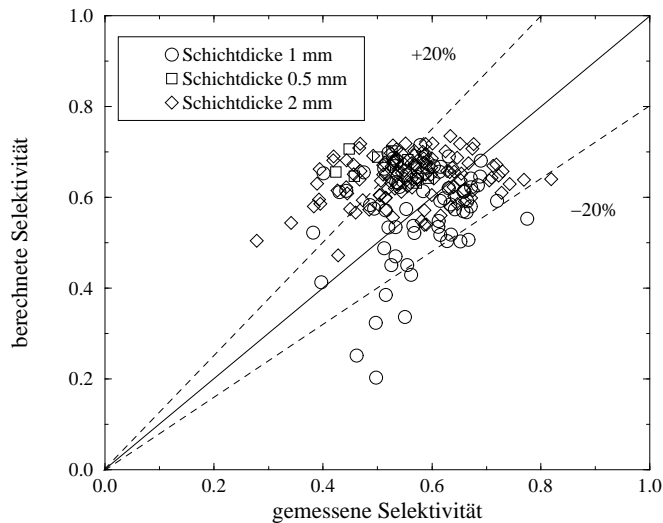


Abbildung 6.14: Paritätsdiagramm der gemessenen und berechneten Selektivitäten im Wandreaktor für die verschiedenen Katalysator-Schichtdicken.

Umsatz und Selektivität, die sich nicht wesentlich von den Abb. 6.13 und Abb. 6.14 unterscheiden, werden im folgenden Paritätsdiagramme für die einzelnen Konzentrationen diskutiert. Sie zeigen, daß sich die Konzentrationsprofile trotz der diskutierten Unterschiede der einzelnen Schichtdicken mit dem abgeleiteten Modell brauchbar beschreiben lassen. Zur Unterstreichung dieser Aussage sind auch die gemessenen und berechneten Konzentrationsverläufe, Abb. 6.16 und Abb. 6.17 für zwei Referenzdatensätze aufgeführt. Der „nichtisotherme Referenzdatensatz“ (Abb. 6.17) entspricht dabei in seinen Einstellungen dem Temperaturverlauf von Abb. 5.30 (Versuch 3) mit einem aufgeprägten Temperaturmaximum am Reaktorbeginn, wobei die Butankonzentration in dem hier betrachteten Versuch $y_{Bu}^+ = 1.6 \text{ Vol}\%$ betrug. Hierbei ergaben sich ein Butan-Umsatz von $X_{Bu} = 95\%$ und eine MSA-Selektivität von $S_{MSA} = 56\%$. Der „isotherme Referenzdatensatz“ (Abb. 6.17) wurde bei einer Temperatur von $T_R = 420^\circ\text{C}$ mit einer Schichtdicke von 2 mm ermittelt, wobei ein Umsatz von $X_{Bu} = 98\%$ und eine MSA-Selektivität von $S_{MSA} = 56\%$ gemessen wurden.

Die größten Abweichungen sind im Paritätsdiagramm für die CO_2 -Konzentration festzustellen. Auch eine Änderung der stöchiometrischen Koeffizienten n, p (Gl. 6.2 und Gl. 6.3) zeigte, wie in den Abb. B.1 und Abb. B.2 im Anhang B belegt, keine Verbesserung der Modellgüte bezüglich der CO_2 -Konzentrationsberechnung. Eine mögliche Ursache kann darin liegen, daß bisher von einer gleich starken Hemmung der Synthese- als auch Totaloxidation ausgegangen wurde. Demgegenüber könnte der starke Anstieg und das anschließende schnelle Abflachen der CO_2 -Konzentration durch eine verstärkte Hemmung der Totaloxidation durch die entstehenden Reaktionsprodukte (MSA, H_2O) erklärt werden. Zur Klärung dieser Diskrepanz zwischen Mo-

dell und Experiment wären weitere Versuche mit der Möglichkeit der Dosierung von Wasser und Maleinsäureanhydrid erforderlich. Für eine Vergleichbarkeit von Reaktorkonzepten wird eine Berechnung mit diesem Kinetikmodell als ausreichend angesehen.

k_1^0	=	$9.86 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_2^0	=	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_3^0	=	$6.48 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
E_1/\mathcal{R}	=	11676	K
E_2/\mathcal{R}	=	14057	K
E_3/\mathcal{R}	=	11584	K
K_{Bu}	=	$4.59 \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{\text{Pa}}$
K_{H_2O}	=	$3.47 \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{\text{Pa}}$

Tabelle 6.9: Kinetikparameter für das **Eley-Rideal-Modell** von Uihlein, ermittelt mit dem vollständigen Datensatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 5.5$.

6.5.2 Sharma-Modell

Das Modell von *Sharma* ist unter Berücksichtigung eines an die Meßdaten optimierten Parametersatzes, s. Tab. 6.10, ebenfalls in der Lage die einzelnen Konzentrationen angemessen zu berechnen. Abb. 6.18 zeigt wiederum die einzelnen Paritäten für die Gesamtheit der Messungen; diese verlaufen prinzipiell ähnlich wie in Abb. 6.15. Auch beim Vergleich der Konzentrationsverläufe im Wandreaktor im Fall einer nicht-isothermen, Abb. 6.19, und isothermen Fahrweise, Abb. 6.20 sind die Unterschiede zum Eley-Rideal-Modell nur gering. Der größte Unterschied besteht in der Beschreibung der Verläufe für CO und CO_2 , die vom Eley-Rideal-Modell besser wiedergegeben werden. Insgesamt kann aber auch das Sharma-Modell die Meßwerte gut wiedergeben. Die Aktivierungsenergie der Folgereaktion wird mit diesem Modell höher angesetzt als beim Eley-Rideal-Modell, während die beiden Hauptreaktionen der Synthese als auch Totaloxidation gleich stark aktiviert sind und auch in beiden Modellen unabhängig ungefähr Werte gleicher Größenordnung liefern. *Sharma* setzte in seinen Optimierungsrechnungen eine gleich starke Aktivierungsenergie von Synthese- und Totaloxidation voraus, so daß diese Annahme bestätigt werden kann. Auch hier brachte eine Änderung der stöchiometrischen Koeffizienten keine weitere Verbesserung der Modellrechnung (Abb. B.3 und Abb. B.4 im Anhang B).

6.5.3 Redoxmodell

Die Paritätsdiagramme der Anpassungsrechnungen für das Redox-Modell sind in Abb. 6.21 gezeigt. Auch hier zeigte sich, daß das Redox-Modell mit einem optimier-

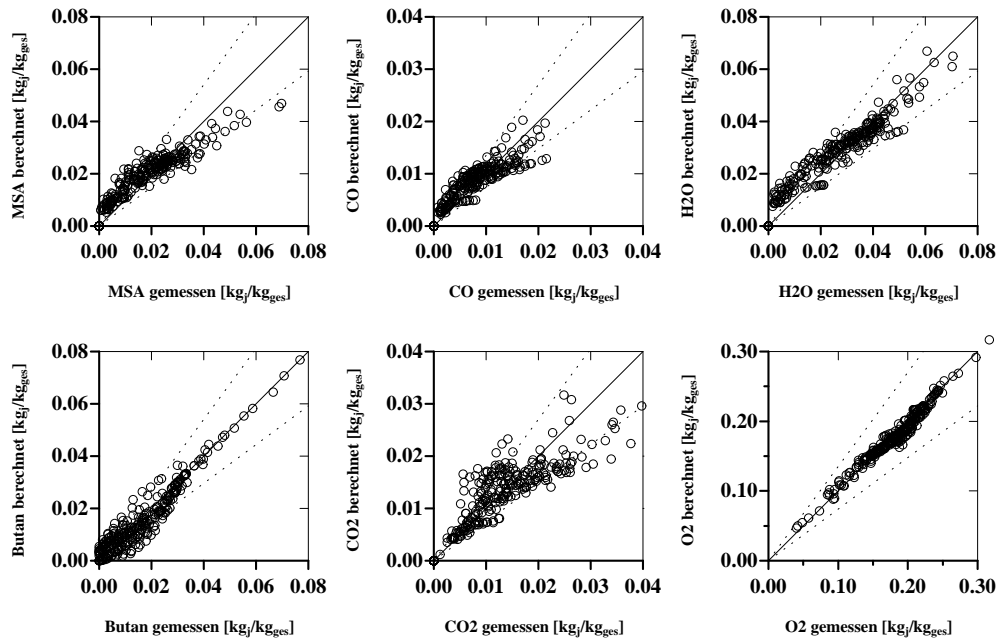


Abbildung 6.15: Paritätsdiagramme der einzelnen Komponenten. Kinetikmodell: **Eley-Rideal** nach Uihlein. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 5.5$. Kinetikparameter nach Tab 6.9.

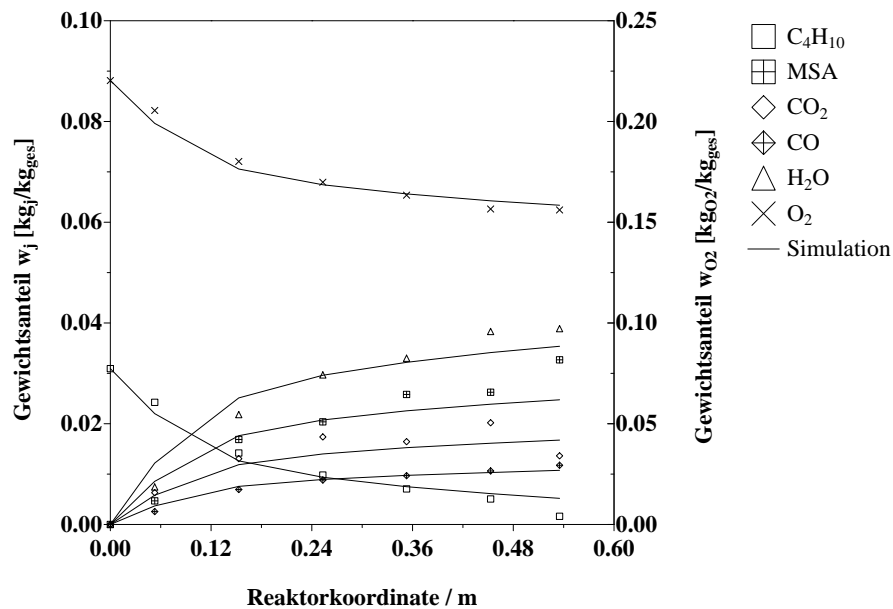


Abbildung 6.16: Nicht-isothermer Referenzdatensatz: Vergleich vom berechneten und gemessenen Konzentrationsverlauf. Kinetik-Modell: **Eley-Rideal**. Versuchsbedingungen: $y_{Bu} = 1.6 \text{ Vol\%}$, $y_{O_2} = 20, \text{ Vol\%}$, $\dot{V}_N = 600 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Katalysatormasse: 37 g, Schichtdicke: 2 mm. Kinetikparameter nach Tab. 6.9.

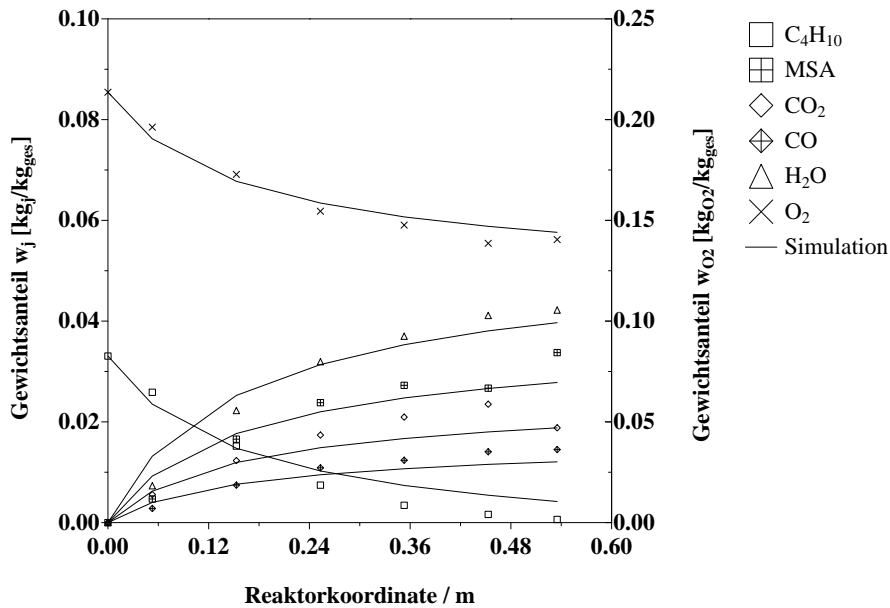


Abbildung 6.17: Isothermer Referenzdatensatz: Vergleich vom berechneten und gemessenen Konzentrationsverlauf. Kinetik-Modell: **Eley-Rideal**. Versuchsbedingungen: $y_{Bu+} = 1.6 \text{ Vol}\%$, $y_{O_2} = 20, \text{ Vol}\%$, $\dot{V}_N = 600 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Katalysatormasse: 37 g, Schichtdicke: 2 mm. Kinetikparameter nach Tab. 6.9.

k_1^0	=	$3.89 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec atm}^{\alpha_1}}$
k_2^0	=	$4.17 \cdot 10^{-8}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec atm}}$
k_3^0	=	$1.50 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec atm}^{\alpha_3}}$
E_1/\mathcal{R}	=	10625	K
E_2/\mathcal{R}	=	17849	K
E_3/\mathcal{R}	=	11143	K
K_{MSA}	=	$276 \frac{1}{\text{atm}}$	
α_1	=	0.96	
α_3	=	0.5	

Tabelle 6.10: Kinetikparameter für das **Sharma**-Modell, ermittelt mit dem vollständigen Datensatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 5.5$.

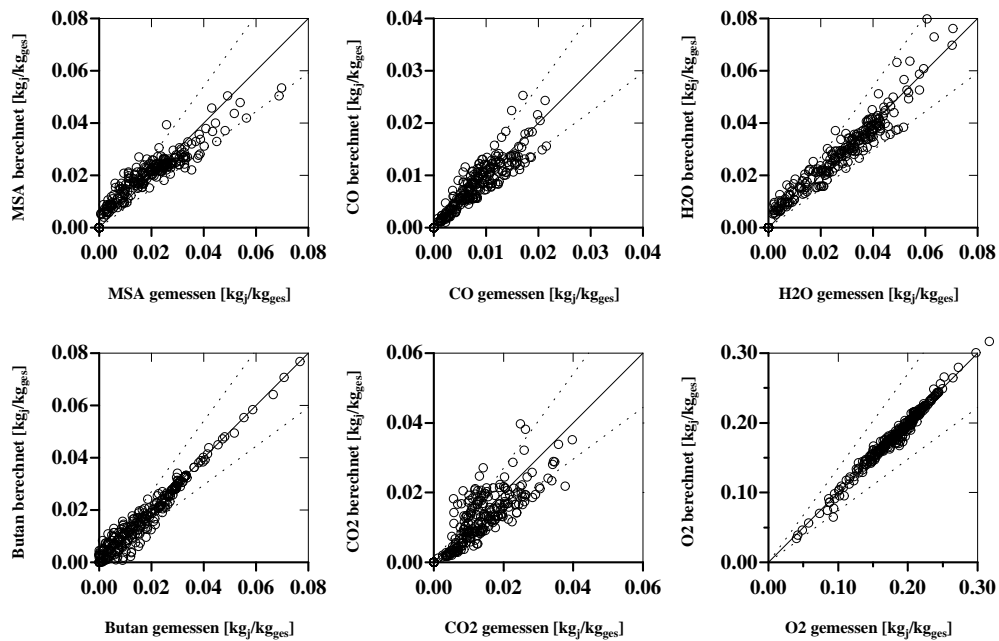


Abbildung 6.18: Paritätsdiagramme der einzelnen Komponenten. Kinetikmodell: **Sharma**. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 5.5$. Kinetikparameter nach Tab 6.10.

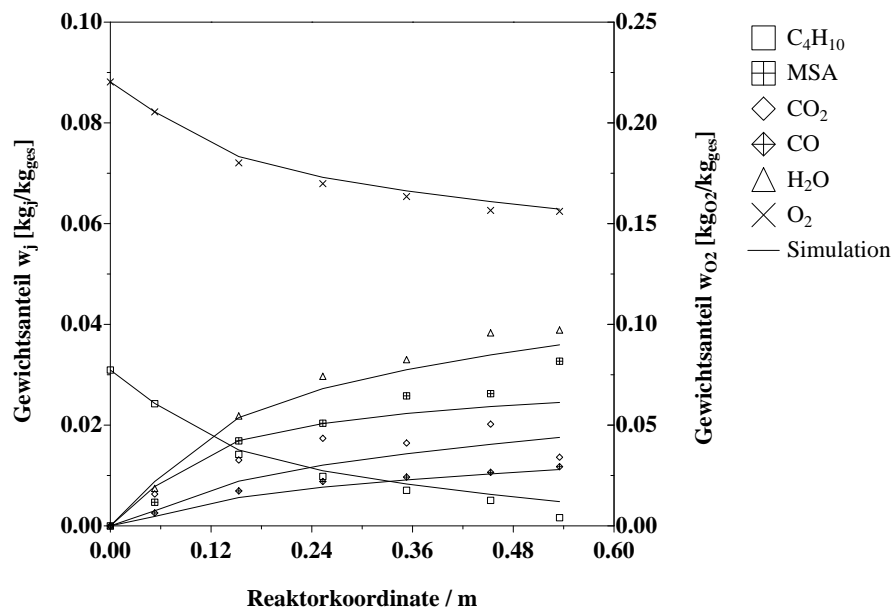


Abbildung 6.19: Nicht-isothermer Referenzdatensatz: Vergleich vom berechneten und gemessenen Konzentrationsverlauf. Kinetikmodell: **Sharma**. Versuchsbedingungen: $y_{Bu+} = 1.6 \text{ Vol}\%$, $y_{O_2} = 20, \text{ Vol}\%$, $\dot{V}_N = 600 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Katalysatormasse: 37 g , Schichtdicke: 2 mm . Kinetikparameter nach Tab. 6.10.

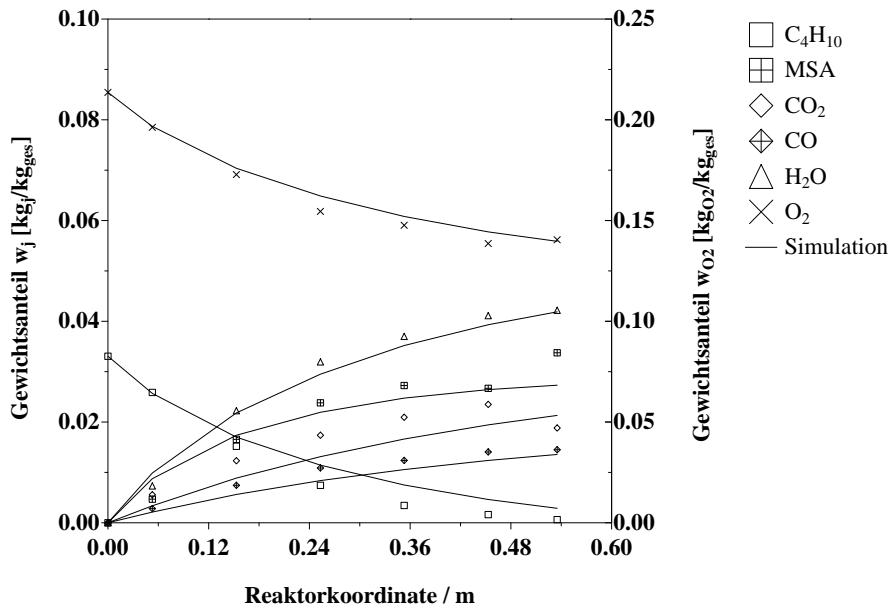


Abbildung 6.20: Isothermer Referenzdatensatz: Vergleich vom berechneten und gemessenen Konzentrationsverlauf. Versuchsbedingungen: $y_{Bu+} = 1.6 \text{ Vol}\%$, Kinetikmodell: **Sharma**. $y_{O_2} = 20, \text{ Vol}\%$, $\dot{V}_N = 600 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Katalysatormasse: 37 g, Schichtdicke: 2 mm. Kinetikparameter nach Tab. 6.10.

ten Parametersatz nach Tab. 6.20 in der Lage ist, die Meßdaten zu berechnen. In der Gesamttendenz verhält sich dieses Modell ähnlich wie die beiden zuvor untersuchten. Auch führt ein Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Konzentrationsverläufen, Abb. 6.22 und Abb.6.23, zu einem ähnlich guten Anpassungsergebnis wie mit dem Eley-Rideal und Sharma-Modell. Die Aktivierungsenergien, die für das Redox-Modell ermittelt wurden, zeigen nach Tab. 6.11 nahezu gleiche Werte; auch im Festbettreaktor wurden bereits gleiche, allerdings geringfügig geringere Werte ermittelt. Wie bei den zuvor genannten Modellen konnte über die Änderung der Stöchiometrie keine Verbesserung insbesondere in Hinblick auf die CO_2 -Konzentration erzielt werden (Abb. B.5 und Abb. B.6 im Anhang B).

k_1^0	=	$7.155 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec Pa}}$
k_2^0	=	$5.534 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec Pa}}$
k_3^0	=	$7.42 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec Pa}}$
k_{ox}^0	=	$2.73 \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec Pa}^{0.5}}$
E_1/\mathcal{R}	=	13097 K
E_2/\mathcal{R}	=	13493 K
E_3/\mathcal{R}	=	13359 K
E_{ox}/\mathcal{R}	=	10029 K
K_{H_2O}	=	$1.86 \cdot 10^{-2} \frac{1}{Pa}$

Tabelle 6.11: Kinetikparameter des detaillierten **Redoxmodells** ermittelt mit dem vollständigen Datensatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 5.5$.

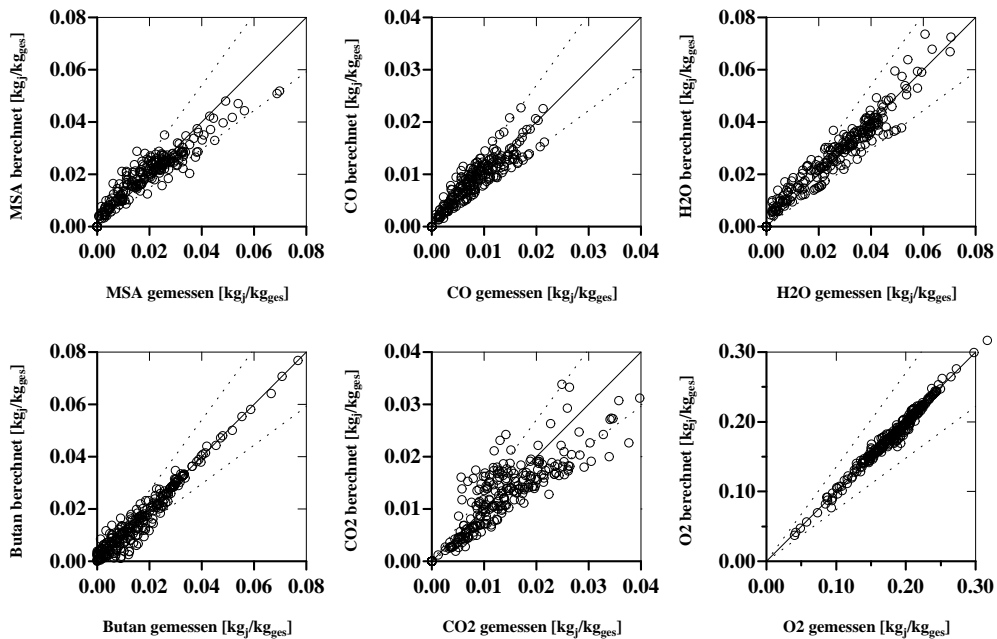


Abbildung 6.21: Paritätsdiagramme der einzelnen Komponenten. Kinetikmodell: **Redoxansatz**. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 5.5$. Kinetikparameter mit dem vollständigen Datensatz nach Tab 6.11.

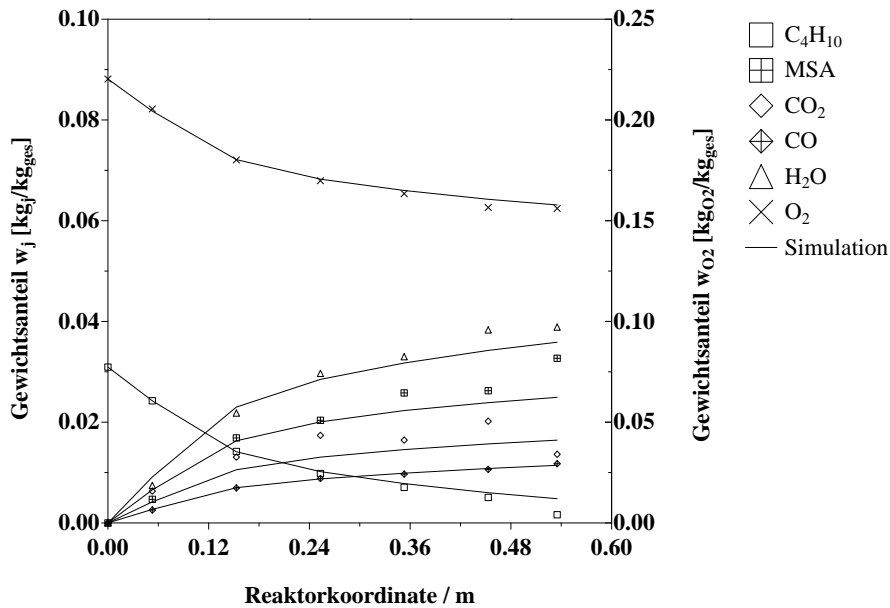


Abbildung 6.22: Nicht-isothermer Referenzdatensatz: Vergleich vom berechneten und gemessenen Konzentrationsverlauf. Kinetikmodell: **Redoxansatz**. Versuchsbedingungen: $y_{Bu+} = 1.6 \text{ Vol}\%$, $y_{O_2} = 20, \text{ Vol}\%$, $\dot{V}_N = 600 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Katalysatormasse: 37 g, Schichtdicke: 2 mm. Kinetikparameter nach Tab. B.5.

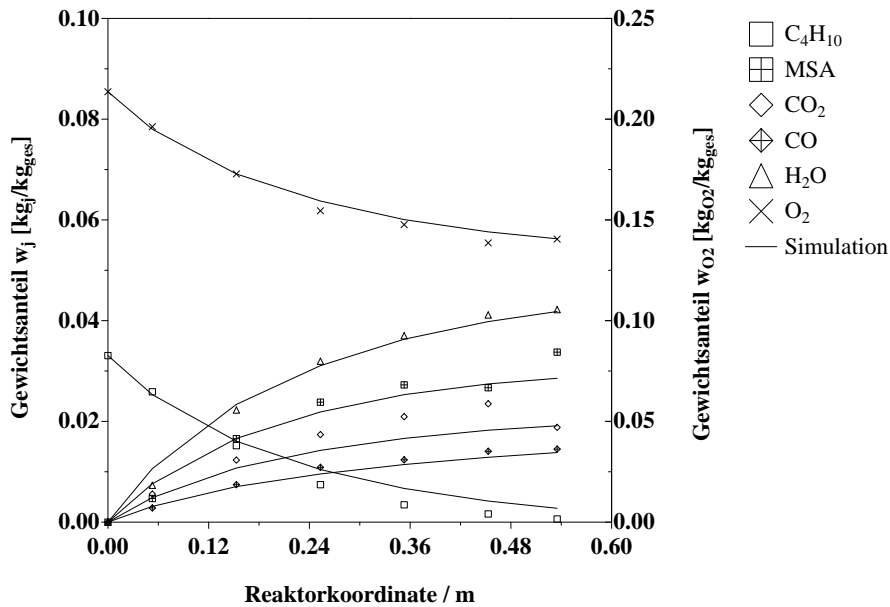


Abbildung 6.23: Isothermer Referenzdatensatz: Vergleich vom berechneten und gemessenen Konzentrationsverlauf. Kinetikmodell: **Redoxansatz**. Versuchsbedingungen: $y_{Bu+} = 1.6 \text{ Vol}\%$, $y_{O_2} = 20, \text{ Vol}\%$, $\dot{V}_N = 600 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Katalysatormasse: 37 g, Schichtdicke: 2 mm. Kinetikparameter nach Tab. B.5. Stöchiometrieparameter: $p = 1$, $n = 5.5$. Stoffübergangskoeffizient $\beta = 0.1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$.

6.6 Zusammenfassung

Für die Auswertung der kinetischen Messungen wurde in Übereinstimmung mit der Literatur eine Globalkinetik mit einem für partielle Oxidationsreaktionen typischen Dreiecksmechanismus mit einem Parallel- und einem Folgeschritt zu CO und CO_2 angesetzt. Dabei wurde ein festes Verhältnis von CO/CO_2 angenommen.

Der Dreiecksmechanismus wurde mit drei unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen, einem Eley-Rideal (Uihlein), einem Langmuir-Hinshelwood (Sharma) und einem Redox-Ansatz (Mars und van Krevelen) berechnet und mit den Messungen verglichen.

Im Festbettreaktor ergab sich für alle drei Ansätze ein in etwa gleich gutes Ergebnis. Da sich in den Experimenten zeigte, daß die Katalysatoraktivität schlechter als erwartet war, wurde die Hauptarbeit bezüglich der Parameteranpassung auf die Wandreaktorversuche gelegt. Allerdings zeigten sich auch hier deutliche Aktivitätsunterschiede für die unterschiedlichen Schichtdicken, die bei der Parameteranpassung nicht berücksichtigt bzw. kompensiert wurden.

Es läßt sich zeigen, daß sich die Verläufe im technisch üblichen Bereich mit allen drei Modellen brauchbar wiedergeben lassen. Der Unterschied in den Modellen besteht in ihrer Eigenschaft bei Variationen von Sauerstoff bzw. Butan die Tendenzen mehr oder weniger gut wiedergeben zu können. Dabei waren das Eley-Rideal-Modell wie das Redox-Modell in der Lage alle Tendenzen richtig wiederzugeben, wobei das Redox-Modell nicht mit einem gleichen Parametersatz in der Lage war, diese zu beschreiben. Vielmehr waren bezüglich der Variation der Feedkonzentrationen unterschiedliche Parametersätze erforderlich, um die gemessenen Abhängigkeiten richtig beschreiben zu können, wodurch der Einsatzbereich dieses Modells stark eingeschränkt wird. Das Sharma-Modell kann zwar den Butan-Einfluß auf den Umsatz richtig beschreiben, jedoch nicht die Tendenz für den Verlauf der Selektivität. Die Begründung liegt dafür im theoretischen Modellansatz und ist im Anhang B.3 beschrieben. Eine Sauerstoffabhängigkeit kann mit dem Sharma-Modell nicht beschrieben werden, da ein entsprechender Sauerstoffterm fehlt. Daß allerdings für viele Anwendungsfälle, so auch für die MSA-Synthese, vereinfachte Potenzansätze zu einem gleich guten Ergebnis führen wie mechanistische, konnte *Quast* erst kürzlich zeigen; Abweichungen ergeben sich erst, wenn die Feedzusammensetzung verändert wird [57]. Als Ergebnis bleibt festzustellen, daß das Eley-Rideal-Modell von *Uihlein* mit neu angepaßten Parametern für die Simulationsrechnungen den besten Kompromiß darstellt.

Kapitel 7

Einfluß von Porendiffusion bei der MSA-Synthese

Einige Autoren berichten in ihren Veröffentlichungen und Arbeiten über den Einfluß von Porendiffusion bei höheren Temperaturen und Pelletdurchmessern [96, 82, 86]. Daß solche Effekte auftreten können, konnte schon durch die Abschätzungsrechnungen in Abschn. 5.1.1 gezeigt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Butan-Umsatzes ist in Abb. 7.1 dargestellt. Ab einer Temperatur von ca. 380°C zeigt sich, daß die Stoffänderungsgeschwindigkeit zunehmend diffusionskontrolliert abläuft. Wäre sie hingegen weiterhin reaktionskontrolliert, so würde sich ein annähernd linearer bei ungefähr gleich stark aktivierter Synthese- und Nebenreaktion bzw. progressiver Umsatzverlauf im Fall einer etwas höher aktivierten Totaloxidation einstellen. Ein degressiver Umsatzverlauf wie er sich in den Messungen gezeigt hat, kann jedoch nur durch den Einfluß von Porendiffusion hervorgerufen werden. Das ist für einfache Reaktionen leicht zeigbar [7]. Komplexere Reaktionsnetzwerke, so wie sie hier vorliegen, erfordern jedoch die numerische Integration der Massen- und Energiebilanzen [43].

Für die Berechnung von Stofftransport und Reaktion in einem einzelnen Katalysatorpellet werden in der Literatur verschiedene Modellvorstellungen angeboten. Für eine genaue Beschreibung hat sich das bekannte Dusty-Gas-Modell bewährt [52]. Es erlaubt eine realitätsnahe Berücksichtigung der Wechselwirkungen der verschiedenen ein- und ausdiffundierenden Komponentenströme untereinander und mit dem Feststoff.

Bei den hier vorliegenden Bedingungen eines stark durch Stickstoff verdünnten Reaktionsgases läßt sich der komplexe Transportansatz des Dusty-Gas-Modells allerdings mit guter Genauigkeit durch den Fick'schen Diffusionsansatz für Trägergasdiffusion annähern [34]. Die zur Beschreibung notwendigen Modellgleichungen bestehen somit aus der stationären Massenbilanz

$$-\left(\frac{geo}{\zeta} J_j + \frac{\partial J_j}{\partial \zeta}\right) + \sum_{i=1}^I \nu_{ij} r_i(\vec{p}, T) = 0 \quad , \quad (7.1)$$

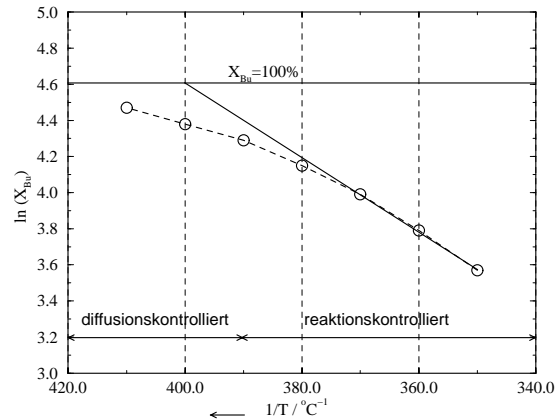


Abbildung 7.1: Zum Einfluß der Porendiffusion: Temperaturabhängigkeit des Butanumsatzes im katalytischen Festbettreaktor. $d_p = 2 \text{ mm}$, $y_{Bu}^+ = 1.6 \text{ Vol\%}$, $y_{O_2} = 20 \text{ Vol\%}$.

der stationären Energiebilanz

$$-\sum_j (J_j M_j c_{p,j}^G) \frac{\partial T}{\partial \zeta} + \sum_{i=1}^I r_i (-\Delta H_{R,i}) + \lambda^{eff} \left(\frac{geo}{\zeta} \frac{\partial T}{\partial \zeta} + \frac{\partial^2 T}{\partial \zeta^2} \right) = 0 \quad (7.2)$$

und dem Fick'schen Diffusionsansatz

$$J_j = -\frac{1}{RT} \bar{D}_j^{eff} \frac{\partial p_j}{\partial \zeta}. \quad (7.3)$$

Darin wird der effektive Diffusionskoeffizient \bar{D}_j^{eff} aus dem Knudsendiffusionskoeffizienten $D_{j,Kn}^{eff}$ und dem binären Diffusionskoeffizienten der Komponente j im Trägergas gebildet:

$$\frac{1}{\bar{D}_j^{eff}} = \frac{1}{D_{j,Kn}^{eff}} + \frac{1}{D_{j,N_2}^{eff}}. \quad (7.4)$$

Gl. 7.4 ist auch als *Bosanquet*-Formel bekannt. Die Berechnungsgleichungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten sind im Abschnitt D.6 erläutert.

7.1 Kennzahlen und Bewertungsmethoden

Der Porennutzungsgrad η beschreibt das Verhältnis der mittleren effektiven Reaktionsgeschwindigkeit unter Einfluß von Porendiffusionshemmung und der Reaktionsgeschwindigkeit bei Bulkbedingungen:

$$\eta_i^{kat} = \frac{\bar{r}_i^P}{r_i^B}, \quad (7.5)$$

Für einfache, isotherme Reaktionsgeschwindigkeitsansätze gibt es Abschätzungsgleichungen zur Bestimmung des Porenwirkungsgrades. Für komplexe, nichtisotherme Reaktionen muß die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit im Korn als integraler Mittelwert über das Pelletvolumen ermittelt werden:

$$\bar{r}_i^P = \frac{1}{V_P} \int_V r_i(V) dV \quad (7.6)$$

In Abhängigkeit von der Geometrie läßt sich Gl. 7.6 umformulieren zu

$$\bar{r}_i^P = \frac{\text{geo} + 1}{R_p^{\text{geo}+1}} \int_0^{R_p} r_i(\xi) \xi^{\text{geo}} d\xi \quad (7.7)$$

7.2 Numerische Lösungsmethode

Die gekoppelte Lösung der stationären Massen- und Energiebilanzen Gl. 7.1 und Gl. 7.2 sowie der Stofftransportbeziehung nach Gl. 7.3, Gl. 7.4 erfolgt durch Diskretisierung der Gradienten 1. und 2. Ordnung mit Hilfe des Verfahrens der *Orthogonalen Kollokation* und anschließender Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems mit einem effizienten *Newton-Raphson*-Verfahren NLEQ1. Für typische Konzentrations- und Temperaturprofile liefert die Orthogonale Kollokation erfahrungsgemäß eine sehr effiziente Lösung [99]. Das ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn das Einzelkornmodell mit dem in Kap. 8 beschriebenen Reaktormodell zu einem (1 + 1)D-Modell des Festbettreaktors gekoppelt werden soll. Auf die Grundzüge der *Orthogonalen Kollokation* soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Eine kurze Erläuterung der Vorgehensweise wird in Anhang E dargestellt.

7.3 Einfluß der Porendiffusion im Hot-Spot-Bereich

Der größte Einfluß von Porendiffusion tritt bei der MSA-Synthese in der Hauptreaktionszone des Festbettreaktors auf, wie in Abb. 7.2 beispielhaft dargestellt. Da im Bereich der Hauptreaktionszone die Bulkkonzentration von MSA kleiner ist als im Korn selber, treten hier Katalysatorwirkungsgrade größer als 1 auf. In diesem Beispiel wird deutlich, daß die Diffusionshemmung der Synthesereaktion in der Hauptreaktionszone offensichtlich größer ist als die der Nebenreaktionen. Als Kinetikmodell wurde hier das Sharma-Modell verwendet. *Wellauer* kam in seinen Berechnungen zu einem ähnlichem Verlauf der Wirkungsgrade sowie gleichen Größenordnungen [96]. Grundsätzlich ist der Verlauf der Porenwirkungsgrade stark abhängig vom verwendeten Kinetik-Modell, wie anschließend gezeigt wird.

Für die Rechnungen wird eine Zusammensetzung des Reaktionsgases verwendet, die einer typischen Bulk-Zusammensetzung im Hot-Spot-Bereich entspricht. Die Feststoffdaten und weitere Parameter befinden sich in Tab. 7.1. Es wurde angenommen,

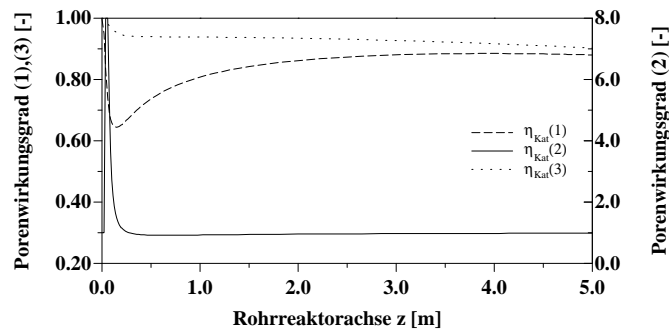


Abbildung 7.2: Beispielhafter axialer Verlauf der Porenwirkungsgrade (η_1 = Synthesereaktion, η_2 = Folgereaktion, η_3 =Parallelreaktion) im Festbettreaktor.

daß es sich bei den Originalparametern der *Uihlein*- wie der *Sharma*-Kinetik jeweils um die *intrinsische* Kinetik handelt.

Die Verläufe von Konzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeiten über der Pellet-Koordinate zeigen deutliche Unterschiede zwischen den beiden Kinetik-Ansätzen (Abb. 7.3 und 7.4). Ursache sind zum einen die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten des *Uihlein*-Ansatzes, die ein im Vergleich deutlich stärkeres Ansteigen der MSA-Konzentration im Korninneren zur Folge hat. Die hohe MSA-Konzentration führt nach *Uihlein* auch zu einem starken Anstieg der MSA-Oxidation (Reaktionsgeschwindigkeit r_2 , Gl. 6.16), während diese Reaktion nach *Sharma* stark MSA-gehemmt ist (Gl. 6.19) und deswegen gegenüber den Bulk-Bedingungen kaum verändert abläuft. Die in Kap. 5 festgestellte hohe Stabilität von MSA gegenüber einer Weiterreaktion spricht in diesem Fall somit eher für den *Sharma*-Ansatz.

Gibt man die im Festbettreaktor gemessenen Temperatur- und Konzentrationsverläufe vor und berechnet dafür den Porenwirkungsgrad der Synthesereaktion r_1 , für verschiedene Katalysatorpelletradien, so ergeben sich für die beiden Kinetik-Ansätze die Verläufe gem. Abb. 7.5 bzw. 7.6. In beiden Fällen wird deutlich, daß sich unter den hier dargestellten Bedingungen ein Porendiffusionseinfluß nur im Hot-Spot-Bereich des Reaktors auswirkt und zudem erst bei Pelletradien ab $r_p = 2 \text{ mm}$ auftritt. Das hier verwendete Bruchgut besaß einen effektiven Pelletradius von $r_p = 1 \text{ mm}$, so daß Porendiffusion in der Schüttung weitgehend ausgeschlossen werden kann.

7.4 Zusammenfassung

Aufgrund des für die MSA-Synthese typischen hohen Luftüberschusses kann der Porendiffusionseinfluß mit einem einfachen Fick'schen Diffusionsansatz und der Bosanquet-Näherung abgeschätzt werden. Die Rechnungen zeigten, daß die Kinetik-Ansätze von *Uihlein* und von *Sharma* zu sehr stark unterschiedlichen Aussagen führten. Das betraf insbesondere die Verstärkung der MSA-Oxidation (Folgereaktion r_2) durch erhöhte MSA-Konzentrationen im Korn.

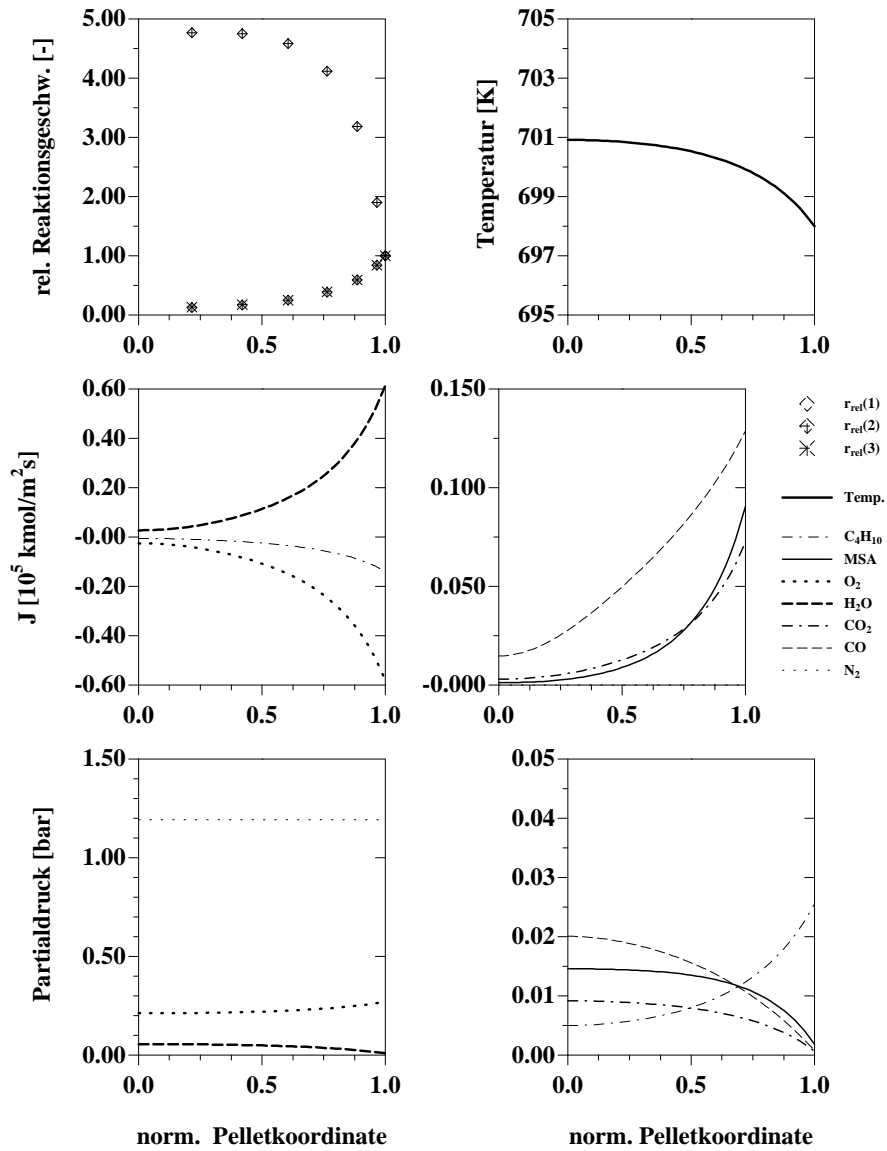


Abbildung 7.3: Verläufe im Katalysatorkorn unter der Annahme der *Uihlein*-Kinetik. Parameter entnommen aus [90]. Pelletdurchmesser: $d_P = 2 \text{ mm}$, Hot-Spot-Bedingungen mit $T^{Bulk} = 425^\circ \text{C}$.

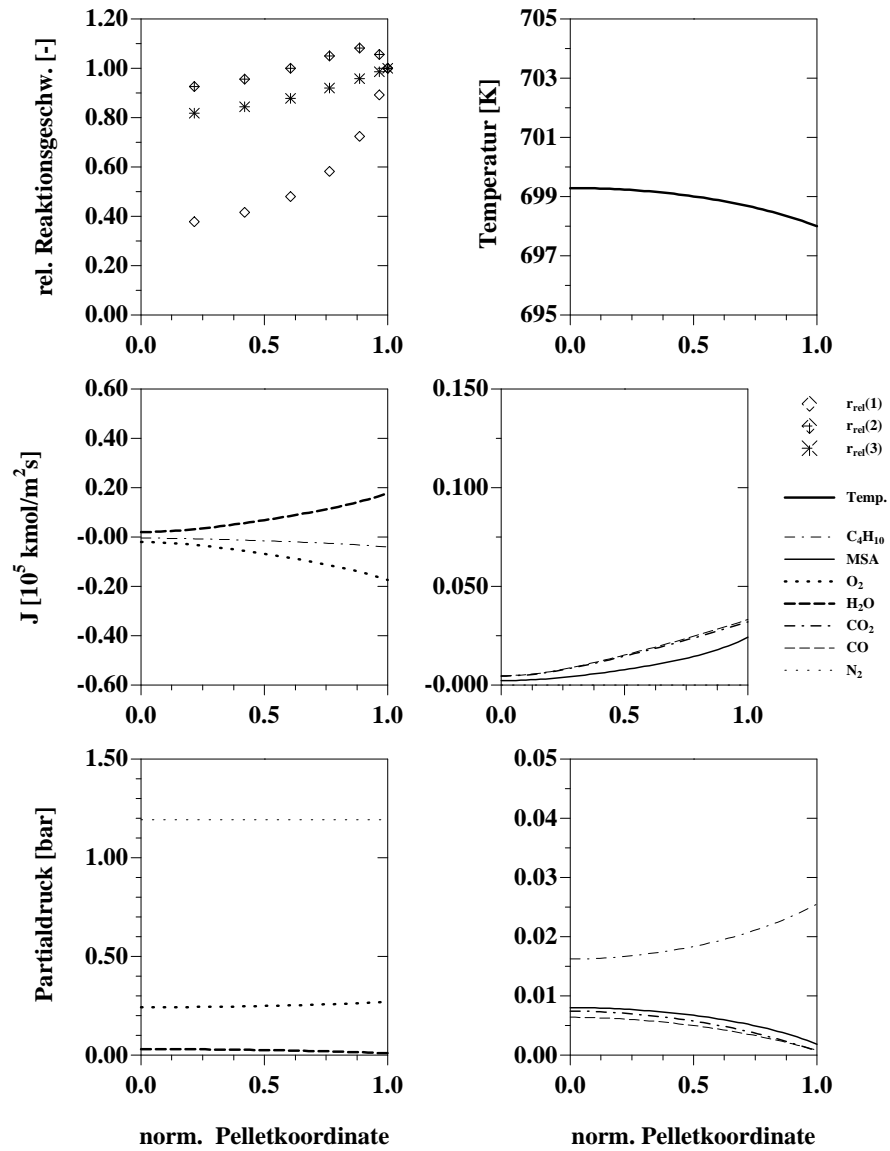


Abbildung 7.4: Verläufe im Katalysatorkorn unter der Annahme der *Sharma*-Kinetik. Parameter entnommen aus [86]. Pelletdurchmesser: $d_P = 2 \text{ mm}$, Hot-Spot-Bedingungen mit $T^{Bulk} = 425 \text{ }^\circ\text{C}$.

Katalysatorform	:	Kugel
charakteristischer Pelletradius ξ_P	=	1 mm
mittlerer Porendurchmesser d_P	=	636.9 Å
Labyrinthfaktor τ	=	3
mittlere Porosität ε_P	=	0.402
wahre Dichte des Pellets ρ_P	=	2.821 $\frac{g}{cm^3}$
effektive Wärmeleitfähigkeit λ^{eff}	=	0.585 $\frac{W}{mK}$
Bulkzusammensetzung		$y_{Bu} = 0.017$
		$y_{MSA} = 0.00125$
		$y_{O_2} = 0.18$
		$y_{H_2O} = 0.00615$
		$y_{CO_2} = 4.6 \cdot 10^{-4}$
	$y_{CO} = 5.4 \cdot 10^{-4}$	
	$y_{N_2} = 0.7946$	
Gesamtdruck im Bulk p^{Bulk}	=	1.5 bar

Tabelle 7.1: Simulationsparameter für die Beispielrechnung der MSA-Synthese im Einzelkorn.

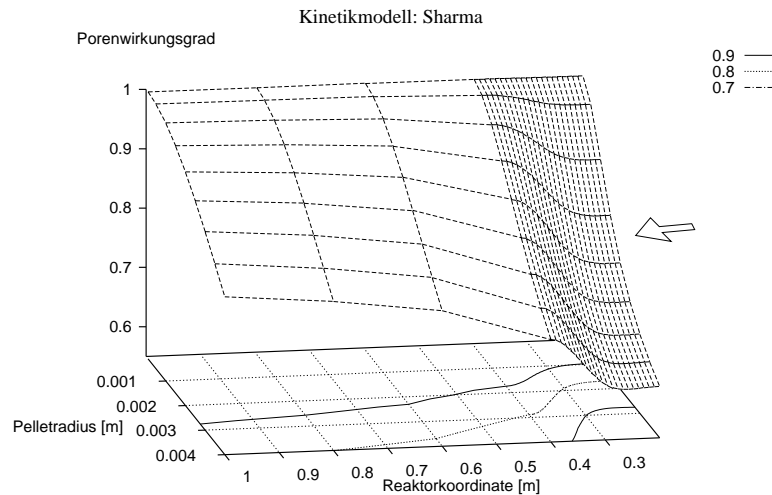


Abbildung 7.5: Axialer Verlauf des Porenwirkungsgrades η_1 der Synthesereaktion berechnet für verschiedene effektive Pelletradien im Zapfstellenreaktor. Kinetikmodell nach *Sharma*.

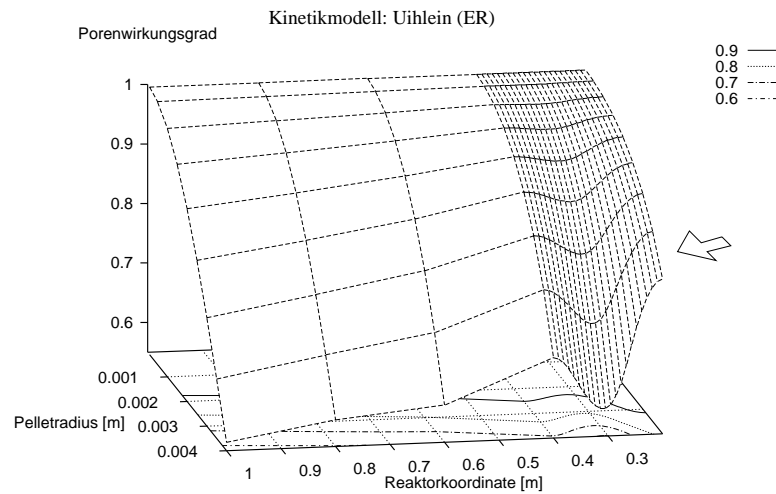


Abbildung 7.6: Axialer Verlauf des Porewirksamungsgrades η_1 der Synthesereaktion berechnet für verschiedene effektive Pelletradien im Zapfstellenreaktor. Kinetikmodell nach *Uihlein*.

Übereinstimmend folgt aber mit beiden Kinetik-Ansätzen, daß bei den Pelletradien der Festbettreaktorversuche kein Porendiffusionseinfluß zu erwarten ist. Da auch die Variation der Schichtdicken im katalytischen Wandreaktor keinen experimentellen Hinweis auf einen Porendiffusionseinfluß ergab, wird für die weiteren Simulationsrechnungen die in Kap. 6 abgeleitete Effektivkinetik eingesetzt.

Kapitel 8

Vergleich der Reaktorkonzepte

In diesem Kapitel soll auf Basis der in Kap. 6 ermittelten Kinetik ein systematischer Vergleich zwischen den Reaktorkonzepten des schüttungsgefüllten Festbettreaktors und des katalytischen Wandreaktors gezogen werden. Dazu werden detaillierte Modelle beider Reaktortypen entwickelt und durch Simulationsstudien die wesentlichen Unterschiede herausgearbeitet. Anhand realistischer Betriebsbedingungen sollen beide Reaktorkonzepte hinsichtlich ihrer Temperaturführung verglichen und daraus resultierend ihr Ausbeuteverhalten diskutiert werden. Abschließend wird, basierend auf den experimentellen Ergebnissen, eine verbesserte Temperaturführung mit Hilfe getrennter Kühlkreisläufe untersucht.

8.1 Modell des katalytischen Festbettreaktors

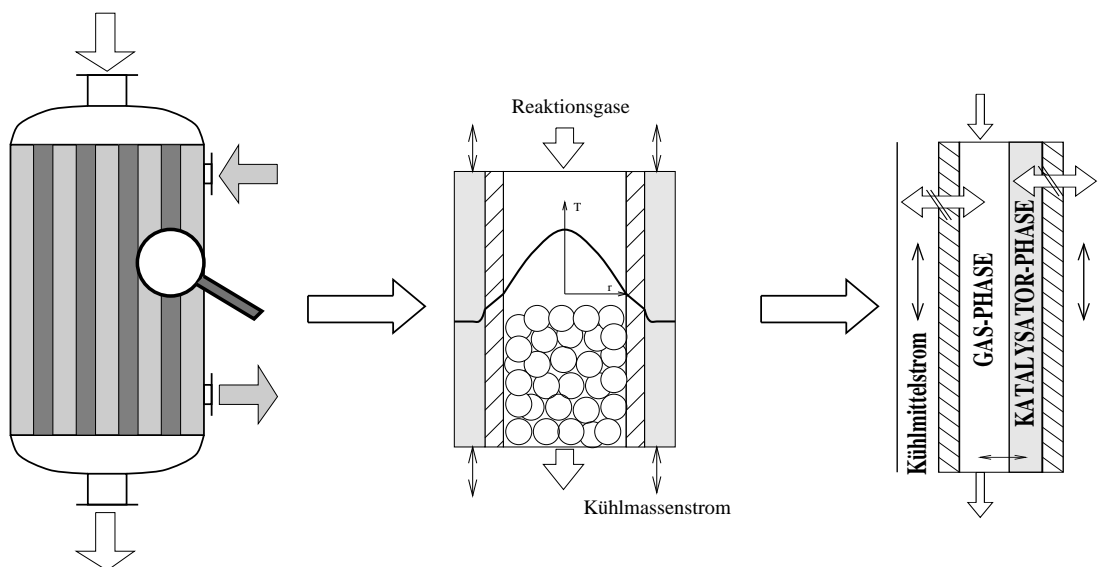


Abbildung 8.1: Zur Modellbildung katalytischer Festbettreaktoren.

In der Literatur werden bezüglich der Modellierung von Festbettreaktoren mit katalytischer Schüttung verschiedene Modellierungstiefen in Hinblick auf den Grad der Detaillierung diskutiert. Dabei wird, wie in Abb. 8.1 gezeigt, ein für den Gesamtreaktor (links) repräsentatives Reaktionsrohr (Mitte) betrachtet. Die abschließende Abstraktion führt auf sog. Zweiphasenmodell (rechts), wobei zwischen Gas- und Katalysatorphase unterschieden wird. Insbesondere wird häufig auf die Berücksichtigung des radialen Temperaturprofils im Rahmen einer 2-dimensionalen Modellierung hingewiesen. Damit verknüpft ist die radiale Verteilung des Leerraumanteils der Katalysatorschüttung und die daraus resultierende radiale Geschwindigkeitsverteilung. *Bey* konnte in einer umfangreichen und sorgfältigen Untersuchung zeigen [11], daß der Einfluß der Strömungsrandgängigkeit bei wandgekühlten Festbettreaktoren keinen wesentlichen Einfluß besitzt und eine detaillierte örtlich zweidimensionale Simulation praktisch zu den gleichen Ortsprofilen führt, wie eine örtlich eindimensionale Simulation mit effektiven Wandwärmedurchgangskoeffizienten. Als reaktionstechnisches Beispiel wählte *Bey* für seine Simulationsexperimente die der MSA-Synthese ähnliche partielle Oxidation der PSA-Synthese. Diese Aussagen werden durch die Ergebnisse eigener Modellrechnungen von örtlich ein- und zweidimensionalen Modellen bestätigt. Abb. 8.2 zeigt, daß Umsatz und Selektivität der MSA-Synthese mit beiden Modellen nahezu gleich berechnet werden. Der Unterschied zwischen den Maximaltemperaturen in Rohrmitte und an der Rohrwand beträgt lediglich 11 K im 2-dimensionalen Modell. Im Fall des 1-dimensionalen Reaktormodells wird die Maximaltemperatur um 4 K zu niedrig vorausberechnet. Diese Abweichungen erscheinen insgesamt als zu gering als daß eine aufwendige und rechenzeitintensive 2-dimensionale Modellierung gerechtfertigt ist. Zu dem selben Ergebnis gelangen auch *Rosendall* und *Finlayson*: sie haben ebenfalls gezeigt, daß für die MSA-Synthese radiale Effekte vernachlässigt werden können [80]. Dieses erste einführende Simulationsbeispiel dient daher als Rechtfertigung der im nachfolgenden aufgeführten Modellannahmen.

8.1.1 Modellannahmen

- Das Gas verhalte sich ideal.
- Die Stoffwerte werden durch die entsprechenden Werte von Luft angenähert.
- Es wird Propfenströmung angenommen.
- Die Dispersion von Masse und Energie wird durch einen Fick'schen Ansatz berücksichtigt.
- Die Stoffumwandlungen finden ausschließlich auf dem Feststoff statt, Homogenreaktionen in der Gasphase werden ausgeschlossen.
- Der Feststoff besitze keine Speicherfähigkeit.

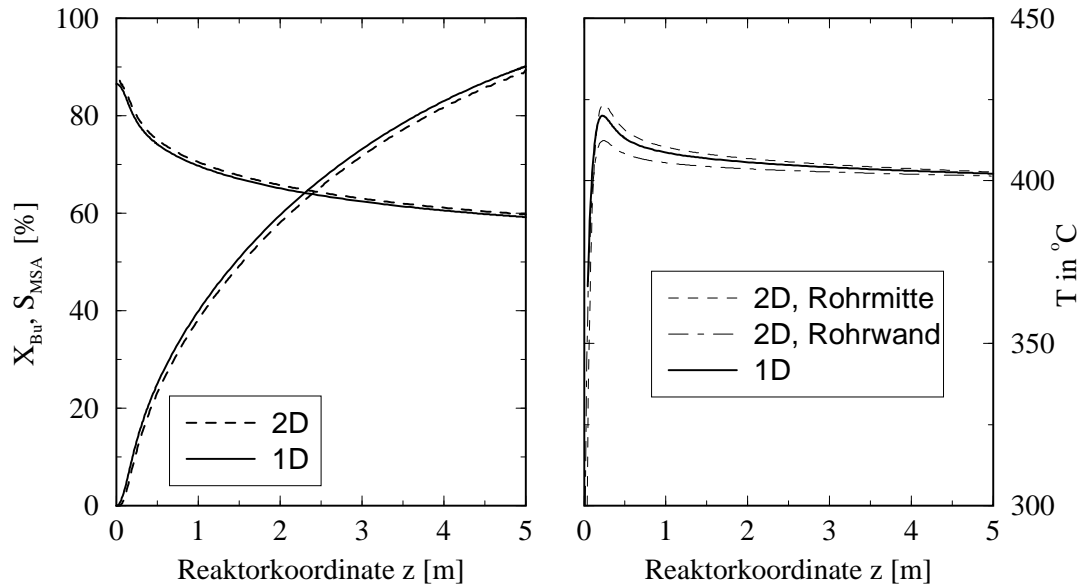


Abbildung 8.2: Zum Grad der Modellierungstiefe: Vergleich zwischen 1D- und 2D-Simulation der MSA-Synthese in einem gekühlten Festbettreaktors unter der Annahme quasihomogener Modellgleichungen. Kinetikmodell: Originaldaten nach *Sharma*. Querschnittsbelastung: $\dot{m}_z = 1.25 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sec}}$, Rohrdurchmesser: $d_i = 24 \text{ mm}$

- Die Eigenschaften des Feststoffs werden als konstant betrachtet.
- Gas- und Feststoff werden bezüglich der Temperatur als homogen angenommen.
- Der Stoffaustausch zwischen Gas- und Feststoffphase wird durch einen Stoffübergangs-Ansatz (LDF) ausgedrückt und durch entsprechende Korrelationen für den Stoffübergangskoeffizienten berücksichtigt.
- Der Reaktor tausche die Wärme gegen ein Kühlmedium mit konstanter Temperatur T_c aus.
- Der Druck im Reaktor sei quasistationär. Der Druckabfall über das Festbett wird durch die *Ergun*-Beziehung berechnet.

8.1.2 Quasihomogene Energiebilanz

$$\begin{aligned} (\varepsilon^G \rho^G c_P^G + (1 - \varepsilon^G) \rho^S c_P^S) \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} &= -\varepsilon^G \dot{m}_z c_p^G \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} + \lambda_{eff}^{ax} \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial z^2} \\ &+ (1 - \varepsilon^G) \rho^S \sum_{i=1}^3 (-\Delta H_{R,i}) r_i(\vec{p}^S, \bar{T}) \end{aligned}$$

$$-\frac{2U_w}{R_t}(\bar{T} - T_c) \quad (8.1)$$

Für den Wärmedurchgangskoeffizienten gilt:

$$\frac{1}{U_w} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{R_t}{4 \cdot \lambda_{rad}^{eff}} \quad (8.2)$$

Der Wandwärmeübergangskoeffizient α_w und die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit λ_{rad}^{eff} hängen neben der Strömungsgeschwindigkeit im Festbett nicht unwesentlich von der verwendeten Pelletgeometrie ab. Über deren Bestimmung ist eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht worden. Die relative Genauigkeit der verfügbaren Berechnungsvorschriften bewegt sich im Rahmen von $\pm 20 \text{ Vol}\%$. Hier werden die im VDI-Wärmeatlas aufgeführten Berechnungsgleichungen von *Zehner, Bauer, Schlünder* [51] benutzt. Eine Übersicht über die Gleichungen und den daraus für ausgewählte Partikelformen (Bruchgut, Raschigring, Kugeln) resultierenden Werte für die Parameter des Wärmedurchgangs nach Gl. 8.2 befindet sich im Anhang D.4.

8.1.3 Materialbilanz der Gasphase

$$\varepsilon^G \varrho^G \frac{\partial w_j^G}{\partial t} = -\varepsilon^G \dot{m}_z \frac{\partial w_j^G}{\partial z} + D_{eff}^{ax} \frac{\partial^2 w_j^G}{\partial z^2} - J_j MW_j a^S \quad (8.3)$$

Für den Stoffaustauschstrom zwischen Gas- und Feststoffphase wird ein linearer Triebkraftansatz der Form

$$J_j = \frac{\beta}{\mathcal{R} \bar{T}} (p_j^G(w^{\vec{G}}, p_{ges}) - p_j^S) \quad (8.4)$$

angesetzt.

Die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten zwischen Partikel und Fluid erfolgt nach einer Beziehung nach *Gnielinski* aus [51] und ist im Anhang D dargestellt (Abschnitt D.7).

Die Umrechnung zwischen Gewichtsanteil w_j^G und Partialdruck p_j^G in der Gasphase erfolgt durch

$$p_j^G(w^{\vec{G}}, p_{ges}) = w_j^G \frac{p_{ges} MW_{ges}}{MW_j} \quad , \quad (8.5)$$

mit

$$MW_{ges} = \frac{1}{\sum_{j=1}^J \frac{w_j^G}{MW_j}} \quad . \quad (8.6)$$

Das Gas verhalte sich ideal, dementsprechend gilt für die Gasdichte:

$$\varrho^G = \frac{p_{ges} MW_{ges}}{\mathcal{R} \bar{T}} \quad . \quad (8.7)$$

8.1.4 Materialbilanz der Feststoffphase

$$0 = J_j MW_j a^S + (1 - \varepsilon^G) \rho^S MW_j \sum_{i=1}^3 \nu_{i,j} r_i(\vec{p}^S, \bar{T}) \quad (8.8)$$

8.1.5 Druckabfallbeziehung

Der Druckabfall über das Festbett wird hier wie üblich über die *Ergun*-Gleichung berechnet [37]:

$$\frac{\Delta p}{\Delta z} = f_1 v + f_2 v^2 \quad (8.9)$$

Dabei gilt für die Druckverlustbeiwerte:

$$\begin{aligned} f_1 &= 150 \eta \frac{(1 - \varepsilon^G)^2}{\varepsilon^{G3} d_P^2} \\ f_2 &= 1.75 \rho^G \frac{(1 - \varepsilon^G)}{\varepsilon^{G3} d_P^2} \end{aligned} \quad (8.10)$$

8.1.6 Anfangs- und Randbedingungen

Die Randbedingungen werden nach *Danckwerts* formuliert:

- Einlaufrandbedingung:

$$\text{ENERGIEBILANZ: } \varepsilon^G \dot{m}_z c_P^G (\bar{T}(z = 0^+, t) - \bar{T}^+) = \lambda_{eff}^{ax} \left. \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} \right|_{z=0^+} \quad (8.11)$$

$$\text{MASSENBILANZ: } \varepsilon^G \dot{m}_z (\bar{w}_j^G(z = 0^+, t) - \bar{w}_j^+) = D_{eff}^{ax} \left. \frac{\partial \bar{w}_j}{\partial z} \right|_{z=0^+} \quad (8.12)$$

- Auslaufrandbedingung

$$\text{ENERGIEBILANZ: } \left. \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (8.13)$$

$$\text{MASSENBILANZ: } \left. \frac{\partial \bar{w}_j}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (8.14)$$

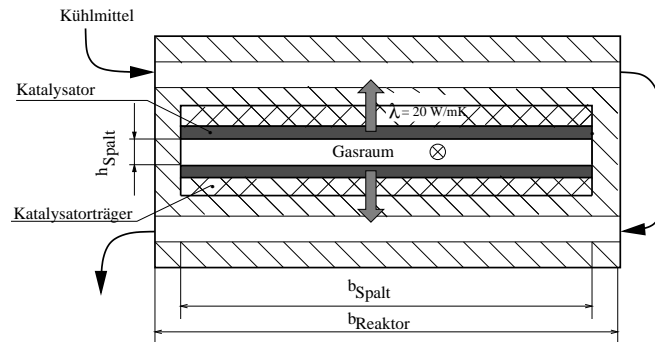


Abbildung 8.3: Modellvorstellung zum katalytischen Wandreaktor in Spaltform.

8.2 Modell des katalytischen Wandreaktors

Im Fall des katalytischen Wandreaktors wird die in der katalytischen Schicht entstehende Reaktionswärme zum einen konvektiv an das vorbeiströmende Gas und zum anderen aufgrund von Wärmeleitung durch den Katalysator über die Trägerplatte und die Reaktorwand an das Kühlmedium übertragen, s. Abb. 8.3. Einen schematischen Verlauf zeigt Abb. 8.4. Im Modell wird angenommen, daß die Übergänge zwischen den einzelnen Feststoffphasen ideal seien und somit keine Wärmetransportlimitierung durch mangelnden Kontakt der Flächen auftritt. Da sich Katalysatorträger- und Reaktorwandmaterial voneinander unterscheiden können, werden beide getrennt berücksichtigt.

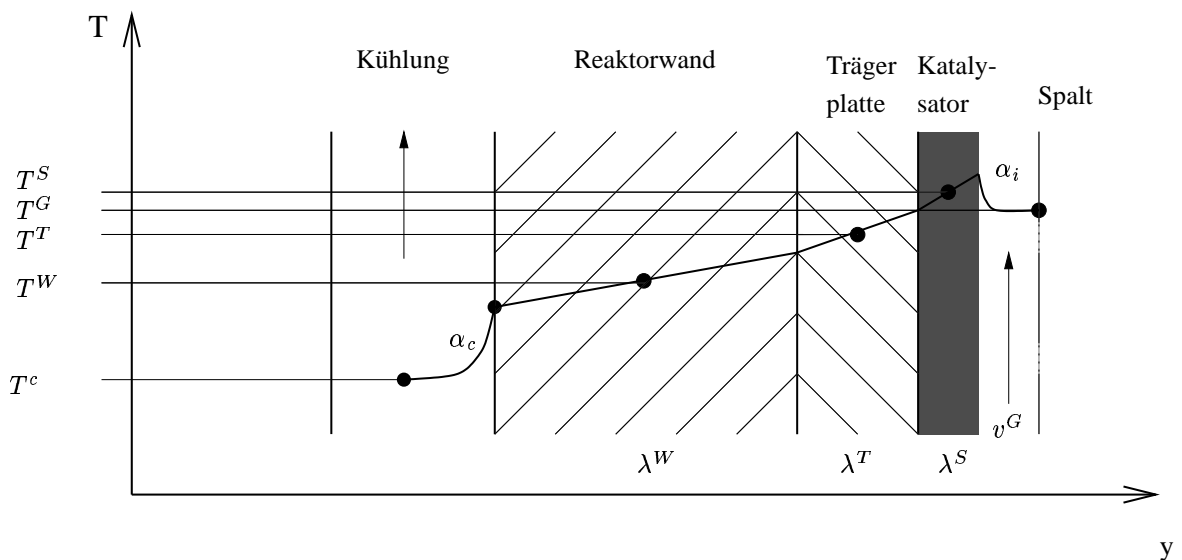


Abbildung 8.4: Zum radialen Temperaturverlauf im katalytischen Wandreaktor.

8.2.1 Modellannahmen

Für das Modell des katalytischen Wandreaktors werden ähnliche Annahmen wie für das Modell des katalytischen Festbettreaktors getroffen. Darüber hinaus sollen folgende vereinfachende Annahmen gelten:

- Für die Feststoff- und Gasphase werden getrennte Bilanzgleichungen aufgestellt, so daß sich insgesamt ein 1-dimensionales Mehrphasen-Reaktormodell ergibt.
- Die Zustandsgrößen sollen sich nur in axialer Richtung ändern, so daß eine entsprechende Mittelung über den Querschnitt erfolgt.
- Für den Katalysatorträger und der Reaktorwand werden eigene Energie-Bilanzgleichungen angeschrieben. Eine genauere Beschreibung dazu befindet sich im Anhang C.
- Die Katalysatorbeschichtung ist durch geeignete Verfahren ebenflächig auf den Träger aufzubringen, eine Strukturierung des Trägers wie im Versuchsreaktor ist nicht berücksichtigt.
- Die Materialeigenschaften der Feststoffe sind konstant.

8.2.2 Materialbilanz der Gasphase

$$\rho^G \varepsilon^G \frac{\partial w_j^G}{\partial t} = 0 = -\varepsilon^G \dot{m}_z \frac{\partial w_j^G}{\partial z} + \varepsilon^G D_z^G \frac{\partial^2 w_j^G}{\partial z^2} - J_j MW_j o^S \quad (8.15)$$

8.2.3 Materialbilanz der Katalysatorphase

$$0 = J_j MW_j o^S + \varepsilon^S \rho^S MW_j \sum_{i=1}^I \nu_{i,j} r_i(\bar{p}^S, T^S) \quad (8.16)$$

8.2.4 Energiebilanz der Gasphase

$$\varepsilon^G \rho^G c_p^G \frac{\partial T^G}{\partial t} = 0 = -\varepsilon^G c_p^G \dot{m}_z \frac{\partial T^G}{\partial z} + \varepsilon^G \lambda_z \frac{\partial T^G}{\partial z} + \underbrace{\alpha^{S \rightarrow G} o^S (T^S - T^G)}_{\text{Wärmeübergang Kat/Gas}} - \underbrace{\alpha^{G \rightarrow W} o^{WS} (T^G - T^W)}_{\text{Wärmeübergang Gas/Reaktorwand}} \quad (8.17)$$

8.2.5 Energiebilanz der Katalysatorphase

$$\varepsilon^S \varrho^S c_p^S \frac{\partial T^S}{\partial t} = \varepsilon^S \lambda^S \frac{\partial^2 T^S}{\partial z^2} - \alpha^{S \rightarrow G} o^S (T^S - T^G) - \underbrace{\dot{q}^{S \rightarrow T} o^{Wi}}_{\substack{\text{Wärmestrom an} \\ \text{Katalysator-} \\ \text{träger}}} + \varepsilon^S \varrho^S \sum_{i=1}^I \Delta h_R(T^S) r_i(\vec{p}^S, T^S) \quad (8.18)$$

8.2.6 Energiebilanzen des Katalysatorträgers und der Reaktorwand

8.2.6.1 Katalysatorträger

$$\varepsilon^T c_p^T \varrho^T \frac{\partial T^T}{\partial t} = \varepsilon^T \lambda^T \frac{\partial^2 T^T}{\partial z^2} + \dot{q}^{S \rightarrow T} o^S - \dot{q}^{T \rightarrow W} o^{Wi} \quad (8.19)$$

8.2.6.2 Reaktorwand

$$\varepsilon^w c_p^w \varrho^w \frac{\partial T^w}{\partial t} = \varepsilon^w \lambda^w \frac{\partial^2 T^w}{\partial z^2} + \dot{q}^{T \rightarrow W} o^{Wi} - \underbrace{U_w o^c (T^w - T_c)}_{\substack{\text{Wärmestrom an} \\ \text{das} \\ \text{Kühlmedium}}} \quad (8.20)$$

mit

$$\frac{1}{U_w} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_c} + \frac{h^w}{2\lambda^w}} \quad (8.21)$$

$$U_w \stackrel{\alpha_c \rightarrow \infty}{\approx} 2 \frac{\lambda^w}{h^w} \quad (8.22)$$

Eine ausführliche Beschreibung zur Berechnung der Wärmeströme vom Katalysator an den Träger als auch vom Träger an die Reaktorwand ist im Anhang C.1 dargestellt. Dort erfolgt die Herleitung der Berechnungsgleichungen der erforderlichen Geometrieparameter.

8.2.7 Wärme- und Stoffübergang zwischen Gasraum und Katalysator

Für eine thermisch und hydrodynamisch nicht vollständig ausgebildete Strömung gibt *Shah/London* folgende Beziehung an [85]:

$$Nu = 7.55 + \frac{0.024 \left(\frac{z}{d_{hydr} Re Pr} \right)^{-1.14}}{1 + 0.0358 \left(\frac{z}{d_{hydr} Re} \right)^{-0.64} Pr^{-0.47}} \quad (8.23)$$

Der hydraulische Durchmesser des Spaltes ergibt sich aus Gl. 8.27. Der vordere Term von 7.55 entspricht dem Nusselt-Wert für eine laminare voll ausgebildete Strömung.

8.2.8 Druckabfall im katalytischen Wandreaktor

Der Druckabfall im Spalt kann mit Hilfe einer Druckabfallbeziehung berechnet werden:

$$\Delta p = f_{app} \frac{\rho^G v^2}{2} \frac{\Delta z}{d_{hydr}} \quad (8.24)$$

Der Druckverlustbeiwert im Spalt kann nach *Shah/London* mit folgenden Beziehungen ermittelt werden [85]:

$$f_{app} = \frac{1}{Re} \left(\frac{3.44}{(z^+)^{1/2}} + \frac{24 + 0.674/(4z^+) - 3.44/(z^+)^{1/2}}{1 + 0.000029(z^+)^{-2}} \right) \quad (8.25)$$

$$z^+ = \frac{z}{d_{hydr} \cdot Re} \quad (8.26)$$

$$d_{hydr} = 2 \cdot h_{spalt} \quad (8.27)$$

$$Re = \frac{\dot{m}_z d_{hydr}}{\eta} \quad (8.28)$$

8.3 Numerische Berechnungsmethode

Die numerische Lösung der Reakormodellgleichungen erfolgt mit Hilfe des Programmpaketes *PDEXPACK* [68], eine Simulationsumgebung basierend auf dem Lösungsalgorithmus *PDEX* [67] zur Lösung parabolischer Differentialgleichungen in einer Raumdimension. Die besondere Leistungsstärke von *PDEXPACK* liegt zum einen in der einfachen Implementierung der Modellgleichungen durch definierte Benutzerschnittstellen zum anderen in der adaptiven Lösungsmethode. Durch den Algorithmus wird das Zeit- und Ortsgitter so an den Lösungsverlauf angepaßt, daß Diskretisierungsfehler minimiert werden.

8.4 Temperaturverhalten beider Reaktorkonzepte

8.4.1 Vergleichsgrundlage

Um beide Reaktorkonzepte miteinander vergleichen zu können, werden die Parameter so gewählt, daß sich in beiden Fällen die gleiche Katalysatormasse und der gleiche Leerraumanteil ergibt. Für den Wandreaktor wird eine Schichtdicke von 1 mm angenommen, für die Katalysatorpellets werden Kugeln von $d_p = 3\text{ mm}$ bei einem Leerraumanteil von $\varepsilon^G = 44\text{ Vol}\%$ in einem Rohr von $d_i = 24\text{ mm}$ gewählt¹. Für den Leerraumanteil des Spaltes im Wandreaktor erhält man:

$$\varepsilon^G = \frac{V^G}{V^G + V^{Kat}} = \frac{h_{Spalt} \cdot b_{Spalt} \cdot L_R}{(2 \cdot h_{Kat} + h_{Spalt}) \cdot b_{Spalt} \cdot L_R} = \frac{h_{Spalt}}{(2 \cdot h_{Kat} + h_{Spalt})} \quad (8.29)$$

Daraus läßt sich mit den angegebenen Werten eine äquivalente Spalthöhe von $h_{Spalt} = 1.6\text{ mm}$ ermitteln.

Für einen gemeinsamen Vergleich ist weiterhin die Unterbringung der gleichen Katalysatormasse in beiden Reaktionsräumen maßgebend, da der Umsatz stark von der Gesamtmasse des Katalysators abhängt. Für die Katalysatormasse im KFBR erhält man:

$$m_{KFBR}^{Kat} = \rho^{Kat} V_{KFBR}^{Kat} = \rho^{Kat} \cdot (1 - \varepsilon^G) \cdot V_{KFBR} = \rho^{Kat} \cdot (1 - \varepsilon^G) \pi R_t^2 L_R \quad (8.30)$$

Für die im Wandreaktor eingebrachte Katalysatormenge ergibt sich analog:

$$m_{KWR}^{Kat} = \rho^{Kat} V_{KWR}^{Kat} = \rho^{Kat} \cdot (1 - \varepsilon^G) \cdot b_{Spalt} \cdot (2 k^{Kat} + h_{Spalt}) \cdot L_R \quad (8.31)$$

Aus Gl. (8.30) und Gl. (8.31) ergibt sich die Breite des Spaltes zu

$$b_{Spalt} = \frac{\pi R_t^2}{(2 k^{Kat} + h_{Spalt})} \quad (8.32)$$

Mit Gl. (8.32) und den festgesetzten Parametern ergibt sich eine Spaltbreite von $b_{Spalt} = 126\text{ mm}$. Für die Vergleichsrechnungen werden gemäß Tab. 8.1 für beide Reaktoren gleiche Bedingungen angenommen, wobei die Querschnittsbelastung gegenüber technischen Betriebsbedingungen von über $\dot{m}_z^0 = 3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ sec}}$ niedriger ist. Diese geringere Belastung wurde in Anlehnung an die Daten von *Sharma* [86] angesetzt, um einen gezielten Vergleich der Ergebnisse zu gewinnen [84].

8.4.2 Ausbeuteverhalten beider Reaktorkonzepte bei Änderung der Kühlmitteltemperatur

Schwarz hat in ihrer Studienarbeit einen Simulationsvergleich zwischen dem katalytischen Festbettreaktor und dem katalytischen Wandreaktor auf Basis der *Sharma*-Kinetik durchgeführt [84]. Die Kinetikparameter wurden dabei an die Meßdaten von

¹Daten entnommen von *Sharma* [86]. Auf Basis dieser Daten konnten mit den veröffentlichten Daten von *Sharma* vergleichbare Resultate in den Simulationen erzielt werden, s. [84].

Parametersatz für Vergleichssimulationen		
Parameter	KFBR	KWR
Reaktorlänge [m]	5	5
Rohrdurchmesser [mm]	24	-
Spalthöhe [mm]	-	1.6
Spaltbreite [mm]	-	126
Katalysator	Kugeln, $d_p = 3\text{ mm}$	Beschichtung, 1 mm
spezifische Oberfläche [$\frac{m^2}{m^3_{Kat}}$]	$a_p = 2000$	$a_{sfc} = 1250$
Leerraumanteil [%]	44	44
Höhe des Katalysatorträgers [mm]	-	10
Reaktorwandstärke [mm]	vernachlässigt	5
Zulauftemperatur [$^{\circ}C$]	$T^+ = 180$	
Zulaufkonzentration Butan [Vol%]	$y_{Bu}^+ = 1.86$	
Gasquerschnittsbelastung [$\frac{kg}{m^2\text{ sec}}$]	$\dot{m}_z^0 = \varepsilon^G \dot{m}_z = 1.35$	
Druck im Ablauf [bar]	$p^- = 1.2$	

Tabelle 8.1: Parametersatz für den Vergleich der Reaktorkonzepte.

Sharma neu angepaßt, so daß die daraus resultierende Brutto-Kinetik die Daten z. T. besser wiedergab als die Ergebnisse von *Sharma* selbst². Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abb. 8.5 zusammengefaßt. Während mit zunehmender Kühlmitteltemperatur die Hot-Spot-Temperatur des Festbettreaktors exponentiell ansteigt, verhält sich die vergleichbare Maximaltemperatur des Wandreaktors quasi linear. Ab einer Kühlmitteltemperatur von $T_c = 405^{\circ}C$ ist eine hohe parametrische Sensitivität des Festbettreaktors festzustellen, ab $T_c = 410^{\circ}C$ ist mit einem Durchgehen des Reaktors zu rechnen. Aufgrund des Hot-Spots können im Festbettreaktor bei niedrigeren Kühlmitteltemperaturen vergleichsweise höhere Umsätze als im Wandreaktor erzielt werden, da dieser sich praktisch isotherm verhält: für gleiche Umsätze muß im Wandreaktor die Kühlmitteltemperatur um ca. 20 K gegenüber dem Festbettreaktor angehoben werden. Vergleicht man beide Konzepte bei einem technisch relevanten Butan-Umsatz von 90 % erhält man im Festbettreaktor eine Selektivität bezüglich MSA von $S_{MSA}^{KFBR} = 61\%$, im Wandreaktor von ca. $S_{MSA}^{KWR} = 64\%$. Insgesamt ist auch die Ausbeute mit $Y_{MSA}^{KWR} = 59\%$ nur geringfügig höher als im Festbettreaktor, die hier im Optimum bei $Y_{MSA}^{KFBR} = 56\%$ liegt.

Somit ist unter gleichen Betriebsbedingungen und gleicher Katalysatoraktivität nur eine geringe Leistungssteigerung durch den Einsatz eines katalytischen Wandreaktors zu erwarten. Ähnlich wie bei Betrachtung der Porendiffusion stellt sich die Frage, ob sich diese Aussage ändert, wenn anstelle der *Sharma*- die *Uihlein*-Kinetik eingesetzt wird, die sich im Hot-Spot-Bereich durch eine stärkere Folgereaktion (Reaktionsschritt r_2) auszeichnet.

²Wie bereits in Abschnitt 6.3 erwähnt, ergab sich dadurch eine Erhöhung aller Werte im Stoßfaktor.

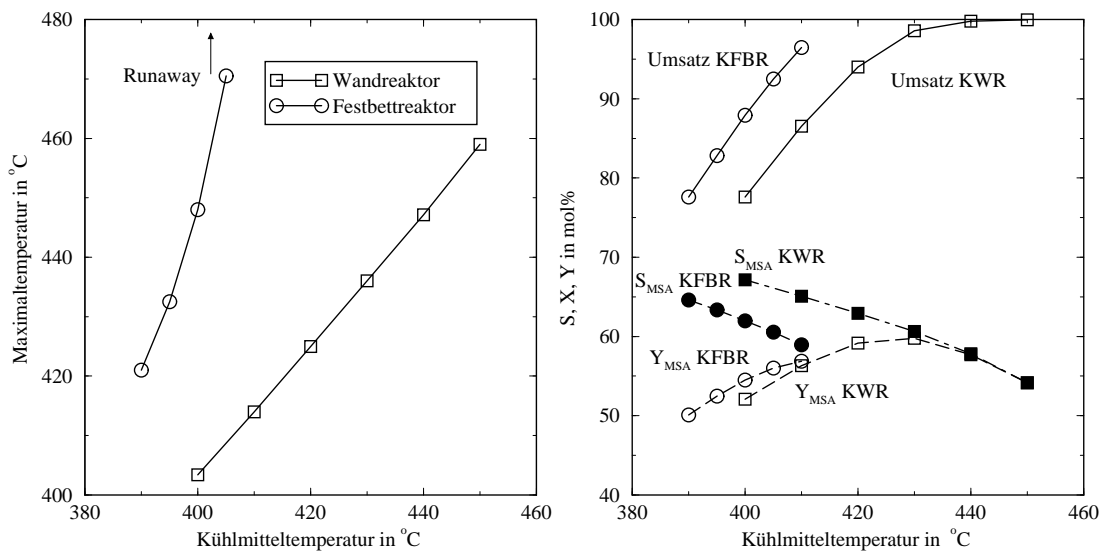


Abbildung 8.5: Direkter Vergleich beider Reaktorkonzepte bei Variation der Kühlmitteltemperatur unter gleichen Betriebsbedingungen: $\dot{m}_z^0 = 1.35 \frac{kg}{m^2 sec}$, $y_{Bu} = 1.86 Vol\%$. Kinetikmodell: *Sharma*, Quelle: *Schwarz* [84]. Linke Abbildung: Abhängigkeit der Hot-Spot-Temperatur von der Kühlmitteltemperatur. Rechte Abbildung: Umsatz- und Selektivitätsverhalten beider Reaktorkonzepte in Abhängigkeit der Kühlmitteltemperatur. KFBR: Rohrdurchmesser $d_i = 24 mm$, Katalysatorpellets: Kugelform ($d_p = 3 mm$), KWR: Spaltweite $s = 1.6 mm$, $\rho^{Kat} = 2620 \frac{kg}{m^3}$.

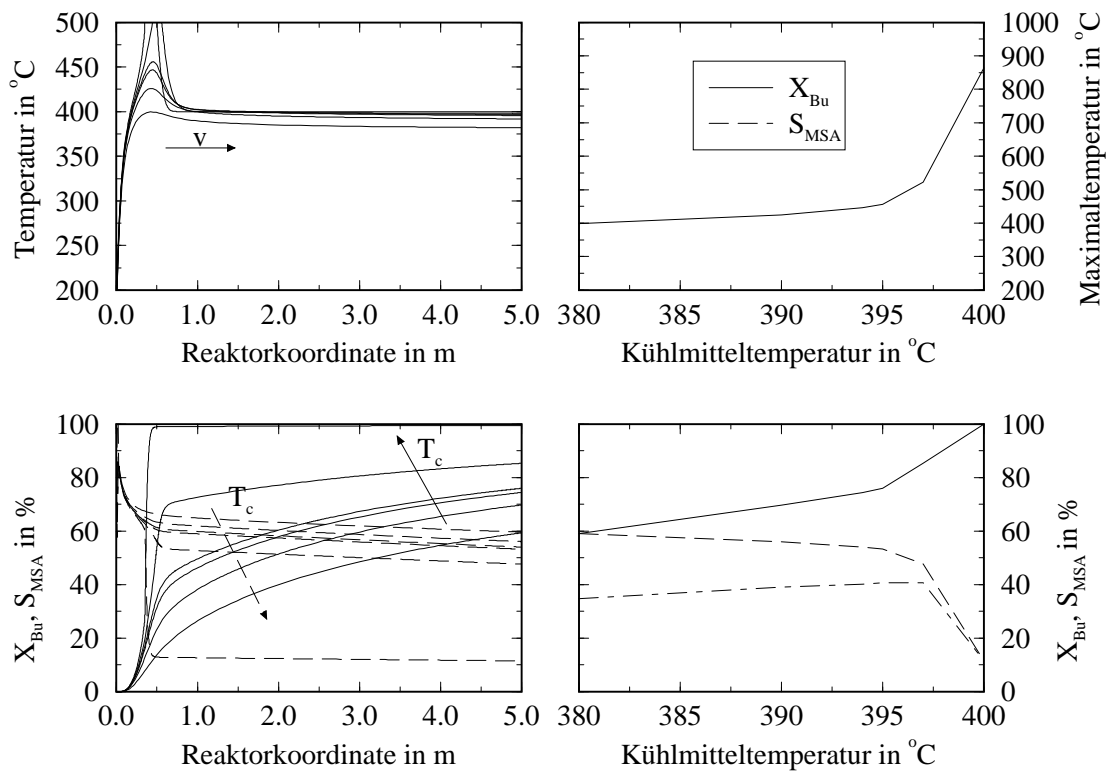


Abbildung 8.6: Standardfahrweise im KFBR. Kinetikmodell nach *Uihlein*. Betriebsbedingungen: $\dot{m}_z^0 = 1.35 \frac{kg}{m^2 sec}$, $y_{Bu} = 1.86 Vol\%$. Rohrdurchmesser $d_i = 24 mm$, Katalysatorpellets: Kugelform ($d_p = 3 mm$), $\rho^{Kat} = 1687 \frac{kg}{m^3}$.

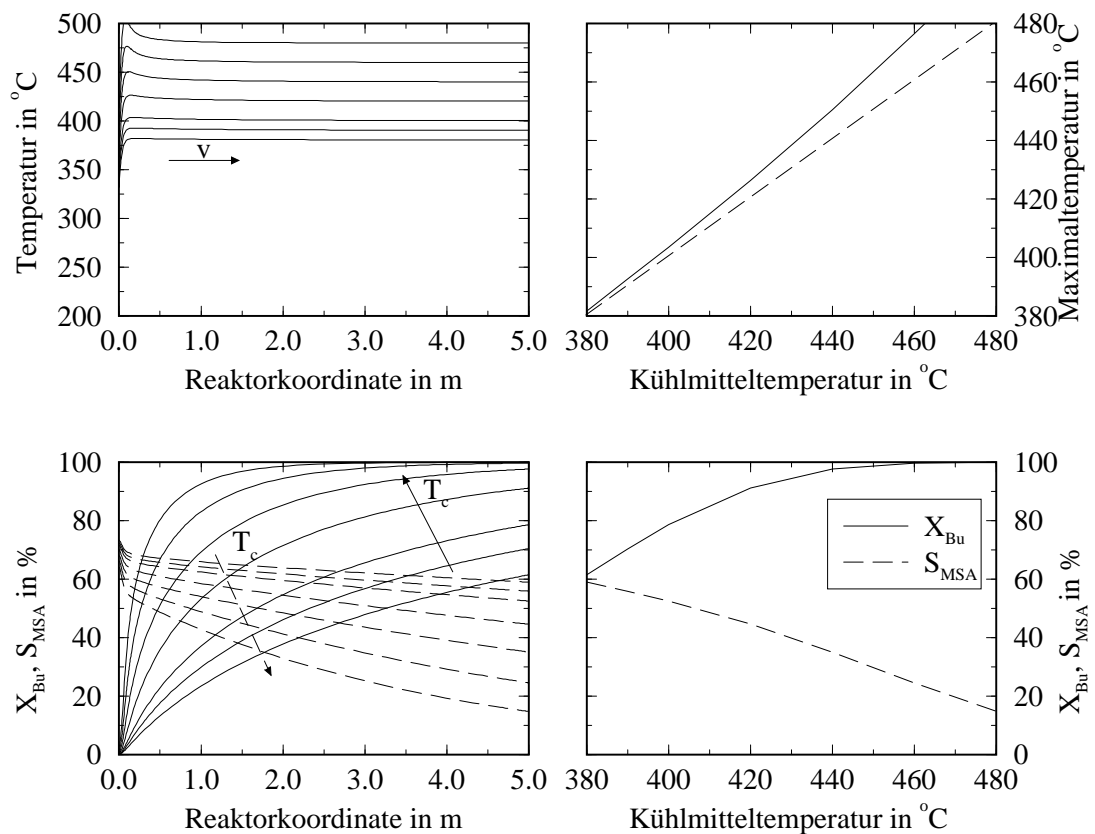


Abbildung 8.7: Standardfahrweise im KWR. Kinetikmodell nach *Uihlein*. Betriebsbedingungen: $\dot{m}_z^0 = 1.35 \frac{kg}{m^2 \cdot sec}$, $y_{Bu} = 1.86 \text{ Vol\%}$. Spaltweite $h_{Spalt} = 1.6 \text{ mm}$, Katalysatorschichtdicke $h^s = 1.6 \text{ mm}$, $\rho^{Kat} = 1687 \frac{kg}{m^3}$

Die Vergleichsergebnisse zwischen Festbett- und Wandreaktor, gerechnet mit der Uihlein-Kinetik, sind in Abb. 8.6 und Abb. 8.7 dargestellt. Variiert wurde wiederum die Kühltemperatur, jeweils in dem in den Abbildungen dargestellten Bereich. Man erkennt, daß der Bereich hoher parametrischer Empfindlichkeit im Festbettreaktor hier bereits bei 395°C beginnt und die Reaktion bei 400°C durchgeht. Demgegenüber ist im Wandreaktor im gesamten Variationsbereich von $T_c = 380^{\circ}\text{C}$ bis 480°C ein Betrieb ohne erhöhte parametrische Empfindlichkeit möglich. Das ist darauf zurückzuführen, daß selbst bei einem unselektiven Betrieb bei $T_c \geq 450^{\circ}\text{C}$ die Maximaltemperatur im Katalysator um kaum mehr als 10°C über der Wandtemperatur ansteigt.

Obwohl auch in dieser Simulation die maximale Ausbeute im Wandreaktor nur etwa 3 % höher ausfällt als im Festbettreaktor, zeigen die Ortsprofile deutlich, daß sich der Festbettreaktor dabei unmittelbar an der Durchgegrenze befindet. Das bedeutet, daß in einem großtechnischen Rohrbündelreaktor mit vielen tausend Rohren ein deutlicher Sicherheitsabstand zu dieser Stabilitätsgrenze eingestellt werden müßte, wodurch sich der tatsächliche Ausbeute-Unterschied deutlich vergrößert.

8.5 Reaktionsführung mit getrennten Kühlkreisläufen

Die Standardkühlung bei partiellen Oxidationsreaktionen, bei der das flüssige Kühlmittel mit hoher Umwälzgeschwindigkeit auf nahezu konstanter Temperatur gehalten wird, stellt nicht immer den optimalen Betrieb dar. Eine verbesserte Temperaturführung kann erreicht werden durch:

- **SCHICHTUNG DES REAKTORS.** In diesem Fall wird in der Hauptreaktionszone das Katalysatormaterial entweder mit Inertmaterial verdünnt oder es werden Pellets mit einer niedrigeren Aktivität und/oder größeren Leerraumanteil wie beispielsweise Raschigringe³, verwendet. Im Fall des katalytischen Wandreaktors wäre eine Schichtdickeneinstellung nur erforderlich, falls im hochreaktiven Eingangsbereich Porendiffusion zu befürchten wäre.
- **NICHTISOTHERME SALZBADTEMPERATURFÜHRUNG.** Durch eine Verringerung der Umwälzgeschwindigkeit kann bei Gleichstromführung das Temperaturprofil des Kühlmediums derart beeinflußt werden, daß sich im Hot-Spot-Bereich ein leicht abgesenktes, in der Auslaufzone des Reaktors ein ansteigendes Temperaturprofil einstellt. Dies erfordert eine sorgfältige, problemangepaßte Auslegung des Kühlkreislaufes [101].
- **GETRENNTE KÜHLKREISLÄUFE.** Eine weitere, jedoch konstruktiv aufwendigere Variante der Temperaturführung besteht in der Auftrennung des Kühlkreislaufes in zwei oder mehrere Kühlsegmente, s. Abb. 8.8. *Wellauer* konnte in seiner Arbeit zeigen, daß der Einsatz zweier getrennter Kühlkreisläufe im Fall

³Durch den Einsatz von Raschigringen wird zusätzlich eine verbesserte radiale Wärmeleitfähigkeit, s. Abb. D.2 im Anhang. D, und damit ein verbesserter Wärmedurchgang erreicht.

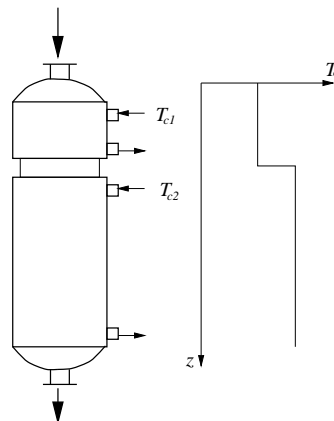


Abbildung 8.8: Festbettreaktor mit getrennten Kühlkreisläufen.

des KFBR einen vergleichbar positiven Einfluß hat wie ein geschichteter Reaktor [96]. Zwar läßt sich ein geschichteter Reaktor durch einfache Neufüllung des vorhandenen Reaktors realisieren, während getrennte Kühlkreisläufe eine völlige Neukonstruktion des Reaktors erfordern. Allerdings ist die Anpassung der Betriebsparameter auf z. B. Katalysatoralterung oder Durchsatzänderungen mit getrennten Kühlkreisläufen viel besser möglich, als mit einer einmal eingestellten Katalysatorschichtung. Daher soll das Konzept getrennter Kühlkreisläufe im folgenden auch für den Wandreaktor untersucht werden. Damit wird auf die in Abschnitt 5.2.9.2 beschriebenen Versuche mit Variation des Wandtemperaturprofils Bezug genommen.

8.5.1 Simulationsergebnisse

In der Abb. 8.9 links sind verschiedene Temperaturprofile sowie die dazugehörigen Umsatz- und Selektivitätsprofile dargestellt. Hierbei wurden bei einer konstanten Teilung zweier Kühlkreisläufe bei $x_{T_c} = 100 \text{ cm}$ die Temperaturen beider Kühlkreisläufe gem. der Abbildungsbeschriftung variiert. Zunächst wird im vorderen hochaktiven Bereich die Kühlmitteltemperatur T_{c1} auf 380°C so niedrig gesetzt, daß die Umsätze knapp über 30 % und die Selektivitäten über 60 % betragen. Dann wird schrittweise die Kühlmitteltemperatur T_{c2} auf 400°C , 410°C und 420°C angehoben, so daß Umsätze von 90 % bei einer Selektivität von 50 % im Reaktor erreicht werden. Der Reaktor mit nur einem Kühlkreislauf kann vergleichsweise nur einen Umsatz von 85 % bei einer Selektivität von 48 % erreichen, wobei er sich dabei an der Stabilitätsgrenze befindet. Wird die Kühlmitteltemperatur der ersten Reaktionszone statt 380°C auf 375°C abgesenkt, wobei die Temperatur der zweiten Zone auf 420°C belassen wird, so ist wiederum ein Durchgehen des Reaktors zu erkennen. Offensichtlich muss im ersten Reaktionsbereich ein genügend hoher Vorumsatz erzielt werden, um das Risiko einer unerwünschten heftigeren Reaktion in der zweiten Hauptreaktionszone zu

verhindern.

Ein weiterer festzulegender Parameter ist der Ort x_{Tc} , an dem die Trennung beider Kühlkreisläufe erfolgen soll. Variationsrechnungen hierzu sind in Abb. 8.9 rechts dargestellt. Es zeigt sich hier, daß eine Aufteilung in zwei verschiedene Kühlsegmente nicht zu schnell nach Reaktoreintritt erfolgen darf, da sonst wiederum ein Durchgehen der Reaktion zu befürchten ist. Wird der Ort der Teilung bis in Reaktormitte verschoben, so sinkt wiederum der Reaktionsumsatz und damit auch die Ausbeute. Ein Optimum für die Teilung der beiden Kühlkreisläufe wird in einem Bereich um $x_{Tc} = 100 \text{ cm}$ liegen. Insgesamt ergibt sich wie erwartet durch eine Aufteilung in zwei Kühlkreisläufe eine geringere parametrische Sensitivität bei vergleichsweise höherer Ausbeute als im Standard-Festbettreaktor.

Eine Aufteilung in zwei verschiedene Reaktionszonen für das Wandreaktorkonzept bringt nur einen sehr geringen Vorteil. Die Simulationen in Abb. 8.10 zeigen nur eine geringfügige Verbesserung gegenüber der isothermen Fahrweise (Abb. 8.7). Bei gleichem Umsatz von ca. 90 % können durch eine Teilung der Kühlkreisläufe Selektivitätssteigerungen von ca. 1 – 2 % erreicht werden. Da das den Simulationsrechnungen zugrunde gelegte Kinetik-Modell wie schon in Kapitel 6 dargestellt von einem festen CO/CO_2 -Verhältnis ausgeht, während im Experiment eine zunehmende Hemmung der CO_2 -Bildung (Totaloxidation) mit steigendem Reaktionsfortschritt beobachtet wurde, fällt die rechnerische Ausbeutesteigerung geringer aus als experimentell ermittelt. Insgesamt scheint aber der Vorteil einer gestuften Temperaturführung im Fall des Wandreaktors verglichen mit dem Festbettreaktor nur gering.

8.6 Einfluß der Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorträgers

Durch die Verwendung von Edelstahl als Katalysatorträger und der damit verbundenen hohen Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 21 \frac{W}{m \cdot K}$ werden Wärmedurchgangszahlen U_w vom Katalysator zum Kühlmedium von über $1000 \frac{W}{m^2 \cdot K}$ erreicht. Im folgenden soll abgeschätzt werden, wie sich das Verhalten des Wandreaktors ändert, wenn stattdessen ein schlechter wärmeleitendes keramisches Material als Katalysatorträger eingesetzt wird. Dabei wird die Dicke des Trägermaterials wie in Tab. 8.1 vermerkt zu 10 mm angesetzt. Abb. 8.11 zeigt die simulierten Temperatur-, Umsatz- und Selektivitätsprofile für verschiedene Wärmeleitfähigkeiten des Katalysatorträgers für die MSA-Synthese mit gestufter Kühlkreistemperaturführung. Es ist zunächst erstaunlich, daß die Wärmeleitfähigkeiten bis auf ca. $1/20$ des Stahlwertes gesenkt werden können und immer noch ein quasi-isothermes Verhalten aufrecht bleibt. Erst ab Wärmeleitfähigkeiten von unter $1 \frac{W}{m \cdot K}$ bilden sich in den Hauptreaktionszonen zunehmend Übertemperaturen aus und man erhält ein ähnliches Verhalten wie im Festbettreaktor. Ein Grund für dieses Verhalten liegt in der zusätzlichen Kühlung der katalytischen Schicht durch den Gasstrom selber, wobei in dem hier gezeigten Fall ein Wärmeübergang von $\alpha_i = 118 \frac{W}{m^2 \cdot K}$

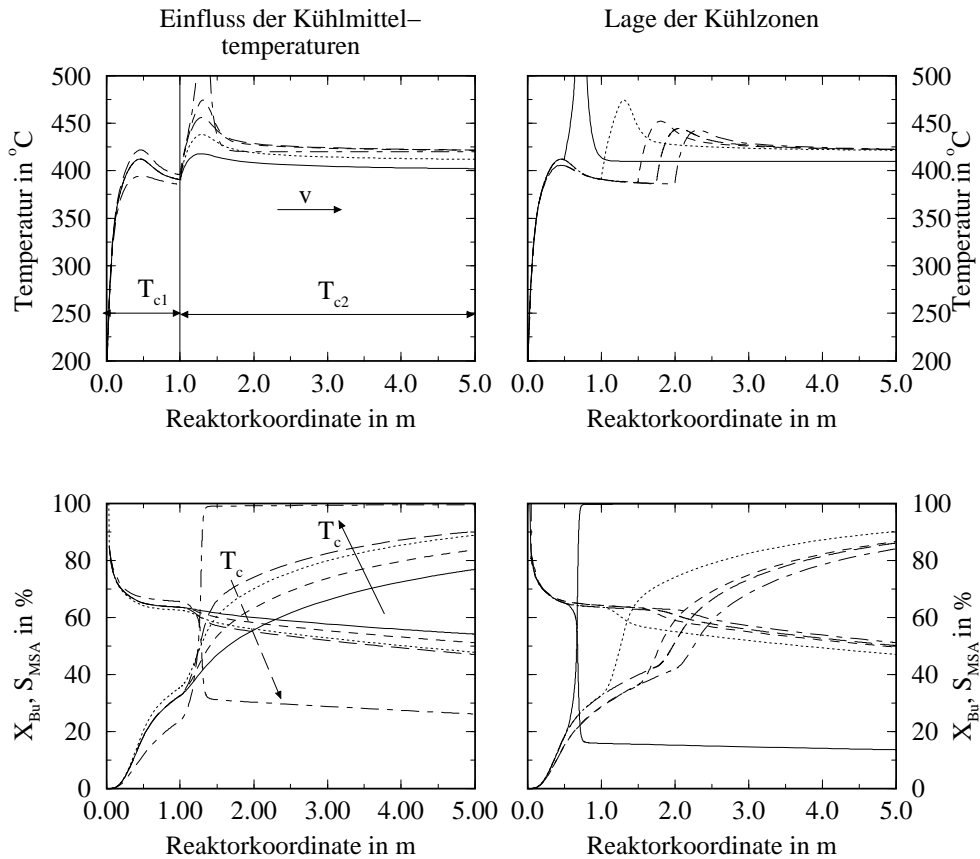


Abbildung 8.9: Reaktionsführung mit zwei Kühlkreisläufen im KFBR. Kinetikmodell nach Uihlein. Betriebsbedingungen: $\dot{m}_z^0 = 1.35 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sec}}$, $y_{Bu} = 1.86 \text{ Vol}\%$. Rohrdurchmesser $d_i = 24 \text{ mm}$. linke Abbildungen: konstante Teilung bei $x_{Tc} = 100 \text{ cm}$. Kühlmitteltemperaturen: $T_{c1} = 380^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 400^\circ\text{C}$ (—), $T_{c1} = 380^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 410^\circ\text{C}$ ($\cdot\cdot\cdot$), $T_{c1} = 380^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 420^\circ\text{C}$ (- -), $T_{c1} = 385^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 420^\circ\text{C}$ (- -), $T_{c1} = 375^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 420^\circ\text{C}$ ($\cdot\cdot\cdot$). rechte Abbildungen: $T_{c1} = 380^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 410^\circ\text{C}$, $x_{Tc} = 50 \text{ cm}$ (—), $T_{c1} = 380^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 420^\circ\text{C}$, $x_{Tc} = 100 \text{ cm}$ ($\cdot\cdot\cdot$), $T_{c1} = 380^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 420^\circ\text{C}$, $x_{Tc} = 50 \text{ cm}$ (- -), $T_{c1} = 380^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 420^\circ\text{C}$, $x_{Tc} = 175 \text{ cm}$ (- -), $T_{c1} = 380^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 420^\circ\text{C}$, $x_{Tc} = 175 \text{ cm}$ ($\cdot\cdot\cdot$)

8.6. EINFLUSS DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT DES KATALYSATORTRÄGERS133

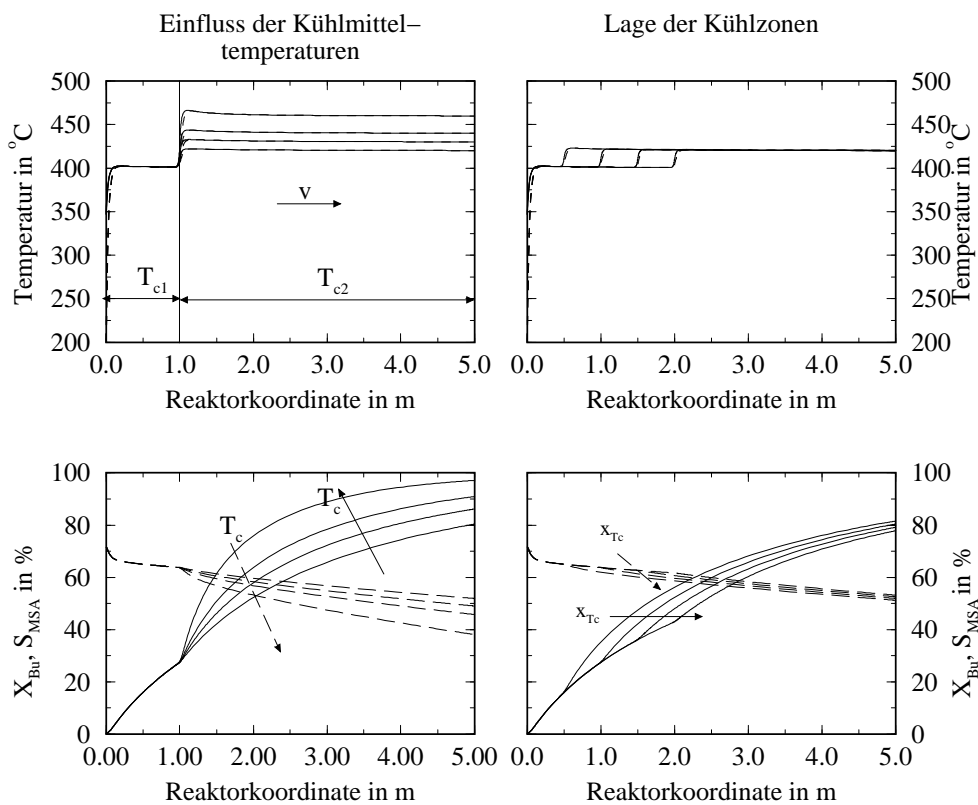


Abbildung 8.10: Reaktionsführung mit zwei Kühlkreisläufen im KWR. Kinetikmodell nach Uihlein. Betriebsbedingungen: $\dot{m}_z^0 = 1.35 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{sec}}$, $y_{Bu} = 1.86 \text{ Vol}\%$. $\rho^{Kat} = 1687 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. linke Abbildung: $T_{c1} = 400^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 420, 430, 440, 460^\circ\text{C}$ (aufsteigend). rechte Abbildung: $T_{c1} = 400$, $T_{c2} = 420^\circ\text{C}$. Teilung $x_{Tc} = 50, 100, 150, 200 \text{ cm}$

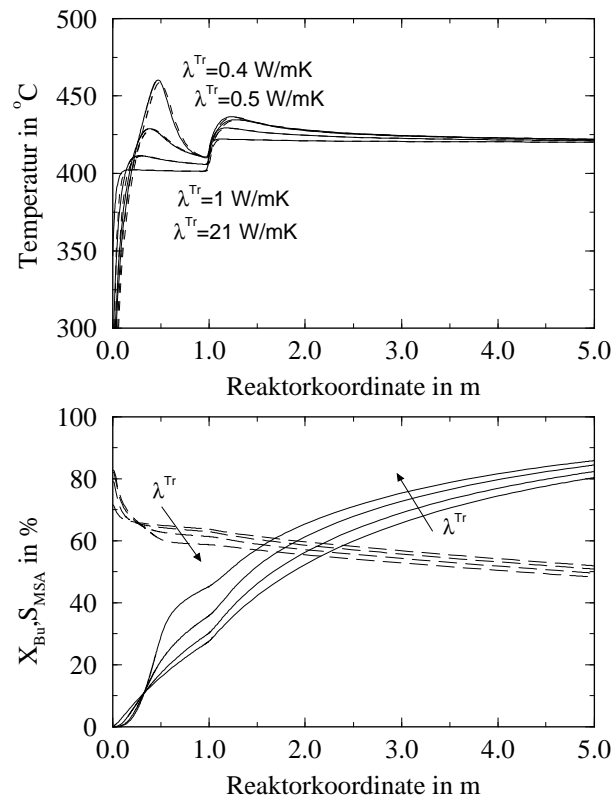


Abbildung 8.11: Einfluß der Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorträgers im KWR.

erreicht wird. Der Wandreaktor bietet somit zusätzlich den Vorteil, daß auch Trägermaterialien mit weitaus geringeren Leitfähigkeiten als Edelstahl verwendet werden können, ohne daß auf ein isothermes Verhalten verzichtet werden muß. Anhand dieses Simulationsbeispiels kann man wiederum sehr gut erkennen, daß ein Hot-Spot keinen wesentlichen Einfluß auf das Selektivitätsverhalten hat, der Selektivitätsverlust beträgt gegenüber dem isothermen Fall ca. 5 %. Im gleichen Maße steigt auch der Gesamtumsatz, so daß die Ausbeute nahezu konstant bleibt.

8.7 Zusammenfassung

Im direkten Simulationsvergleich beider Reaktorkonzepte zeigen sich insgesamt die experimentellen Ergebnisse bestätigt: Während der Festbettreaktor aufgrund seiner stark limitierten radialen Wärmeabfuhr im Bereich hoher Umsätze aufgrund seiner starken parametrischen Sensitivität zum Durchgehen neigt, kann der katalytische Wandreaktor quasi in jedem beliebigen Temperaturbereich stabil betrieben werden. Daß durch die isotherme Fahrweise auch geringfügig höhere Ausbeuten bis zu 2-3 % im Wandreaktor erzielt werden können ist dabei ein positiver „Nebeneffekt“. Wie im Experiment bereits bestätigt, ist der Einfluß des Hot-Spots auf die Selektivität der

MSA-Synthese weniger ausgeprägt als zunächst angenommen. Ab Umsätzen über 80% ist, verbunden mit einer entsprechend hohen Reaktionstemperatur, ein merklicher Selektivitätsverlust zu verzeichnen.

Durch die Reaktionsführung der MSA-Synthese im Festbettreaktor mit zwei getrennten Kühlkreisläufen wird gegenüber der Standardfahrweise eine Ausbeutesteigerung von ca. 2 – 3% erreicht. Durch das Auseinanderziehen in zwei Reaktionszonen wird die parametrische Empfindlichkeit erheblich gedämpft, doch können auch hier nicht beliebige Temperaturbereiche gefahren werden. Ebenfalls darf die erste Reaktionszone nicht zu dicht auf die zweite folgen, das sonst ein Zünden der Reaktion in der zweiten Reaktionszone erfolgt, sofern die Kühlmitteltemperatur hoch genug ist. Hier fallen beide Reaktionszonen quasi wieder zu einer einzigen zusammen und es ist mit einem Durchgehen der Reaktion zu rechnen. Bemerkenswert ist jedoch, daß durch die Reaktionsführung mit zwei Kühlkreisläufen im Festbettreaktor gleiche bis geringfügig höhere Ausbeuten als im rein isothermen Wandreaktor erzielt werden können. Im gestuft gekühlten katalytischen Wandreaktor können zwar gegenüber dem rein isothermen Betrieb ebenfalls Ausbeutesteigerungen von ca. 2% erreicht werden, jedoch liegt die Ausbeute im gestuften Wandreaktor nicht über der des Festbettreaktor. Ursache hierfür ist, daß das Temperaturniveau im Wandreaktor bei gleichen Umsätzen generell höher einzustellen ist als im Festbettreaktor. Wird das isotherme Temperaturprofil über 440°C in der Auslaufzone gehalten, so werden zwar hohe Umsätze erzielt, die jedoch durch entsprechend hohe Selektivitätsverluste erkauft werden müssen.

In der Simulation konnte in Übereinstimmung mit den Experimenten gezeigt werden, daß mit dem isothermen katalytischen Wandreaktor auf Seite der Temperaturführung das Potenzial der MSA-Synthese im Festbettreaktor nahezu ausgereizt ist. Daß die Ausbeutesteigerung nur wenige Prozent beträgt ist in der Kinetik der Butanaktivierung begründet: da die Aktivierungsenergien der Synthese wie der Totaloxidation sehr eng beieinander liegen, kann durch eine isotherme Reaktionsführung nur bedingt eingegriffen werden. Die Folgereaktion, also die Oxidation des Wertproduktes, ist, wie auch die Versuche gezeigt haben, so hoch aktiviert, daß erst ab einer Temperatur von über 440°C mit Selektivitätseinbußen gerechnet werden muss.

Aus reaktionstechnischen Gesichtspunkten ist der Festbettreaktor mit zwei Kühlkreisläufen einem Reaktor mit einem Kühlkreislauf vorzuziehen, wobei Ausbeuten erzielt werden, die denen eines isothermen Wandreaktors sehr nahe kommen.

Kapitel 9

Das Falтреaktorkonzept für die Methanol-Dampfreformierung

Für die große Klasse der technisch durchgeführten stark exothermen partiellen Oxidationsreaktionen wurde am Beispiel der MSA-Synthese gezeigt, daß durch den Einsatz eines Wandreaktorkonzeptes eine verbesserte Reaktionsführung erreicht werden kann. Hier war es Hauptziel, durch eine sehr gute Wärmeabfuhr an das Kühlmittel ein Durchgehen der Reaktion zu vermeiden und dabei gleichzeitig eine hohe Selektivität zu sichern.

Ein zweites interessantes Einsatzgebiet solcher Wandreaktorkonzepte stellt die autotherme Kopplung exo- und endothermer Reaktionen dar. Hier besteht die Aufgabe darin, die für die Durchführung der endothermen Reaktion erforderliche Wärme durch direkte Einkopplung über eine Verbrennungsreaktion bereitzustellen. Aufgrund des sehr guten Wärmeaustauschs wird im Wandreaktor eine Vermeidung von Über- (exotherme Reaktion) und Untertemperaturen (endotherme Reaktion) erwartet. Entsprechende Vorarbeiten wurden von *Frauhammer* in einem keramischen, beschichteten Monolithen durchgeführt [39]. Als reaktionstechnisches Beispiel wurde dort die Hochtemperatur-Dampf-Reformierung von Methan untersucht. Als Problem erwies sich dabei die Separation der Hauptreaktionszonen von Verbrennungsreaktion und der endothermen Dampfreformierung, so daß hohe Maximaltemperaturen im Reaktor $> 1500^{\circ}\text{C}$ und sehr steile Temperaturgradienten zu materialtechnischen Problemen führten.

Daher wird hier eine andere Beispielreaktion, die endotherme Dampfreformierung von Methanol untersucht. Der dafür erforderliche Temperaturbereich bewegt sich zwischen $250 - 350^{\circ}\text{C}$ und erfordert keine speziellen Werkstoffe. Ein interessanter Einsatzbereich dieser Reaktion ist die Bereitstellung von Wasserstoff für Membran-Brennstoffzellen für den mobilen oder stationären Betrieb. Da bei der Reformierung von Methanol CO -Konzentrationen ($\approx 2 - 3 \text{ Vol}\%$) erreicht werden, die für den Betrieb einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle (PEM) viel zu hoch sind (maximale CO -Konzentration $\approx 50 \text{ ppm}$), ist eine zusätzliche CO -Reinigung des wasserstoffreichen Reformats notwendig. Hier bietet sich als erste Maßnahme eine Kopplung der Refor-

mierung mit einer Niedertemperatur-Shift-Reaktion an.

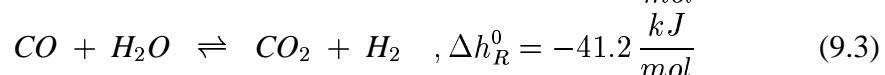
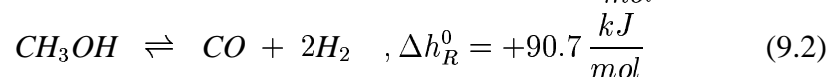
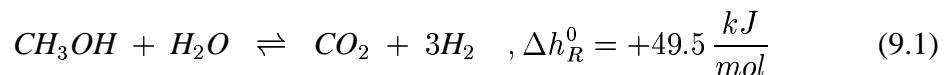
Als konstruktive Variante zum Wandreaktor wird hier das sog. Faltreaktorkonzept [40] genutzt, dessen Erprobung bereits von *Frauhamer* [39] erfolgreich durchgeführt wurde.

Im nachfolgenden Abschnitt wird zunächst auf die Reaktionen der Dampfreformierung sowie auf kinetische Voruntersuchungen in einem Festbettreaktor eingegangen. Der anschließende Abschnitt behandelt den Aufbau und die Grundzüge des Faltreaktorkonzeptes. Die sich daran anschließenden Simulationsstudien des Faltreaktorkonzeptes zur Kopplung der exothermen Wasserstoffverbrennung mit der endothermen Methanolreformierung sowie die Integration einer Niedertemperatur-Shift-Stufe in den Reaktor zeigen die wichtigsten Parameter zur Auslegung solch eines Reaktors auf. Auf Grundlage der Simulationsrechnungen wurde ein Reformier zur Erzeugung von 1 kW Wasserstoff entwickelt und zusammen mit einer Versuchsanlage aufgebaut. Der Reformier im Labormaßstab, die Versuchsanlage sowie erste experimentelle Ergebnisse sind Gegenstand des letzten Abschnittes.

9.1 Das Reaktionssystem der Methanol-Dampf-Reformierung

9.1.1 Kinetische Voruntersuchungen im Festbettreaktor

Ähnlich wie bei der MSA-Synthese sind in der Literatur für die Methanolreformierung nur wenige kinetische Modelle vorhanden. Ein von *Amphlett* und Mitarbeitern 1994 veröffentlichtes Kinetik-Modell [5] konnte zwar für erste Rechnungen herangezogen werden, für genauere Untersuchungen erwies es sich jedoch als weniger brauchbar [10]. Insbesondere fehlte eine Formulierung für die Wasser-Gas-Shift Reaktion, so daß damit eine Modellierung der integrierten Shift-Stufe nicht möglich ist. Das vereinfachte Reaktionssystem der Methanolreformierung besteht aus der eigentlichen Reformierreaktion (9.1), der „Methanol-Zerfalls“-Reaktion (9.2) und der Wasser-Gas-Shift Reaktion (9.3). Die Wasser-Gas-Shift Reaktion läßt sich als Linearkombination der beiden erst genannten Reaktionen formulieren und kann für die Bilanzierung entfallen; da sie jedoch tatsächlich abläuft, darf ihre Reaktionsgeschwindigkeit nicht vernachlässigt werden.



An einem NTS-Katalysator (BASF K3-110) wurden in dem in Kapitel 4 beschriebenen Rohrreaktor kinetische Untersuchungen durchgeführt. Der Katalysator-

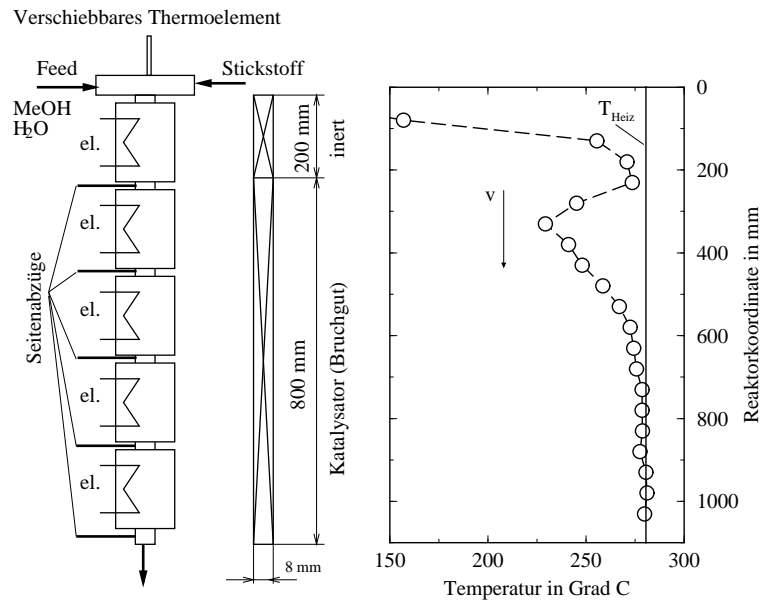


Abbildung 9.1: Skizze des eingesetzten Festbettreaktors für die Untersuchungen der Methanol-Dampf-Reformierung (rechts) und ein beispielhaftes, axial gemessenes Temperaturprofil (links). Versuchsbedingungen: $T_H = 280^\circ\text{C}$, $S/M = 1.3$, $\dot{m}_z = 0.5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$.

Vollkontakt mit der Zusammensetzung $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurde in Form von Bruchgut in den Festbettreaktor, wie in Abb. 9.1 dargestellt, eingefüllt. Der Aufbau und die Peripherie der Versuchsanlage sind in Abschnitt 9.6 beschrieben, weitere Details befinden sich in [65]. In Analogie zu den Versuchen der MSA-Synthese im Festbettreaktor zeigte sich in den Experimenten zur Methanol-Dampfreformierung ein ausgeprägter ‘Cold-Spot’ im Temperaturverlauf in der Hauptreaktionszone. Diese befindet sich im Anschluß an die inerte Schüttung im vorderen Bereich des Katalysators und führt bei hohen Reaktionstemperaturen von 280°C zu Temperaturabsenkungen von über 50 K , s. Abb. 9.1 (rechts). Offensichtlich kann die erforderliche Wärmemenge aufgrund mangelnder radialer Wärmeleitfähigkeit nicht ausreichend antransportiert werden. Ein Wandreaktorkonzept mit optimierten Wärmetransporteigenschaften und damit nahezu isothermer Fahrweise würde daher dem einfachen schüttungsgefüllten Festbettreaktor überlegen sein.

Die reaktionstechnischen Untersuchungen erfolgten bei verschiedenen Durchsätzen, Temperaturen und Feedzusammensetzungen, gekennzeichnet durch das molare Steam-to-Methanol-Verhältnis (S/M). Eine Übersicht der Variation der Versuchsparameter gibt Tab. 9.1. Das Steam-to-Methanol-Verhältnis wird anhand eigener Messungen im katalytischen Zapfstellenreaktor zu $S/M = 1.3$ festgelegt und entspricht damit einem sinnvollen Kompromiss zwischen geringer CO -Konzentration und der zusätzlich aufzubringenden Verdampfungsenergie des überstöchiometrisch

Querschnittsbelastung \dot{m}_z	:	$0.5 - 0.75 \frac{kg}{m^2 s}$
Temperatur der Heizschalen T_H	:	$215 - 280 ^\circ C$
Steam-to-Methanol-Verhältnis S/M	:	$0.8 - 2$
Druck p	:	$1500 mbar$
Katalysatormenge	:	$80 g$
Dichte des Katalysators ρ^S	:	$1200 \frac{kg}{m^3}$
Leerraumanteil ε^G	:	0.35

Tabelle 9.1: Variationsbereiche der Versuchsparameter im Festbettreaktor sowie weitere feste Versuchsparameter.

zudosiertem Wassers. Abb. 9.2 (oben und unten) zeigen die gemessenen CO -Konzentrationsverläufe des trockenen Produktgases im Festbettreaktor bei zwei verschiedenen mittleren Wandtemperaturen des Reaktors für S/M -Verhältnisse von $0.8 - 2.0$. Es zeigt sich hier deutlich, daß unterhalb des stöchiometrischen Wertes von $S/M = 1$ aufgrund des verstärkt ablaufenden Methanol-Zerfalls ein starker Anstieg der CO -Konzentration zu verzeichnen ist. Erst oberhalb von Werten von $S/M > 1.6$ ist der Einfluß des S/M -Verhältnisses auf die CO -Bildung gering anzusehen. Es zeigt sich ebenfalls die starke Empfindlichkeit der CO -Konzentration bezüglich der Temperatur: werden bei stöchiometrischen Betrieb von $S/M = 1$ bei einer Temperatur von $T_H = 250 ^\circ C$ $1.8 Vol\%$ im Reaktorablauf gemessen, so steigt dieser Wert bei $T_H = 265 ^\circ C$ bereits auf $3 Vol\%$ an. Auch bei überstöchiometrischem Betrieb sollte bezüglich der CO -Konzentration der Temperaturführung besondere Beachtung geschenkt werden wie die experimentellen Ergebnisse für $S/M = 1.2$ und $S/M = 1.4$ zeigen. Bei der höheren Reaktionstemperatur ergeben sich hier um bis zu 50% höhere CO -Konzentrationen als bei der niedrigeren Reaktionstemperatur.

Der Methanol-Umsatz nimmt bis zu einem S/M -Verhältnis von ca. 1.2 stark zu und bleibt dann wie in der Legende von Abb. 9.2 (oben, $T_H = 250 ^\circ C$) gezeigt nahezu konstant. Der gleiche Trend konnte auch anfänglich bei der höheren Reaktionstemperatur von $T_H = 265 ^\circ C$ ermittelt werden (Abb. 9.2, unten, $T_H = 265 ^\circ C$), jedoch führten dann meßtechnische Probleme zu erheblichen Abweichungen von bis zu 20% verglichen mit den theoretisch vorausgerechneten [65]. Ursache hierfür war die indirekte Berechnung des Methanol-Umsatzes aus dem Gesamtvolumenstrom der gasförmigen Produkte sowie der Wasserstoff- und CO -Konzentration. Dabei erwies sich die Volumenstrommessung über einen thermischen Massenflußmesser (s. a. Abschn. 9.6.2) trotz seiner Kalibrierung auf Gasmischungen in der Praxis als zu fehleranfällig. Die Einstellung eines molaren Steam-to-Methanol-Verhältnisses von $S/M = 1.3$ erscheint hier als ein guter Kompromiss zwischen Umsatz, CO -Konzentration und dem zusätzlichen Energieaufwand der Verdampfung des Überschußwasseranteils des Feeds in einer realen Anwendung.

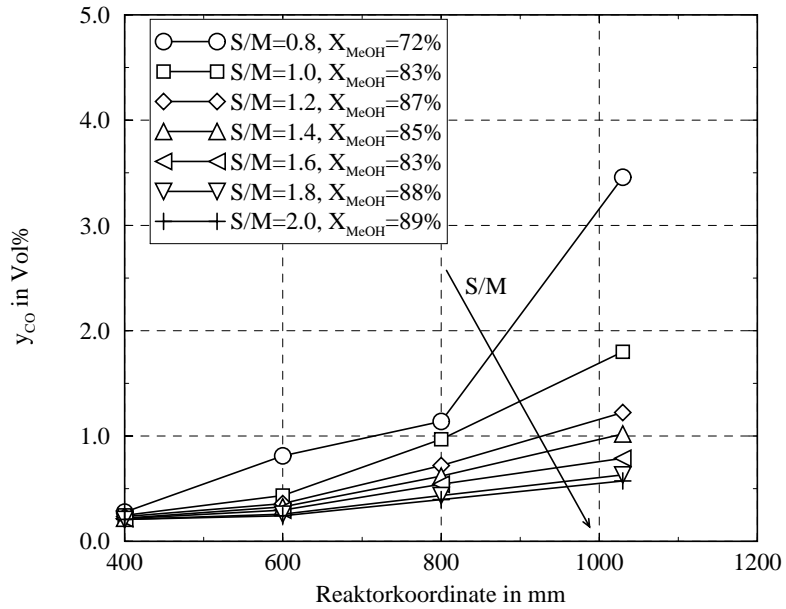
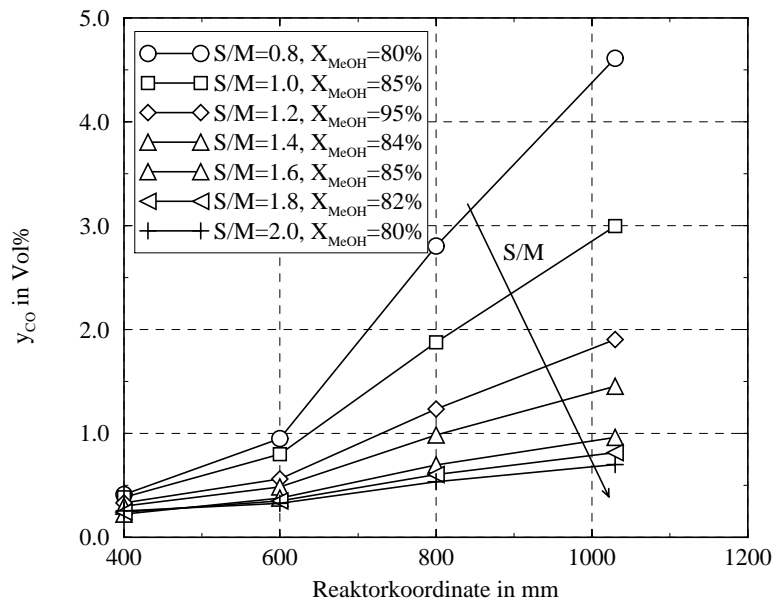
$T_H = 250^\circ C$

 $T_H = 265^\circ C$


Abbildung 9.2: Einfluß des Steam-to-Methanol-Verhältnisses auf den Verlauf der CO -Konzentration (trockenes Produktgas) im katalytischen Zapfstellenreaktor bei $T_H = 250^\circ C$ und $T_H = 265^\circ C$. Querschnittsbelastung: $\dot{m}_z = 0.5 \frac{kg}{m^2 s}$.

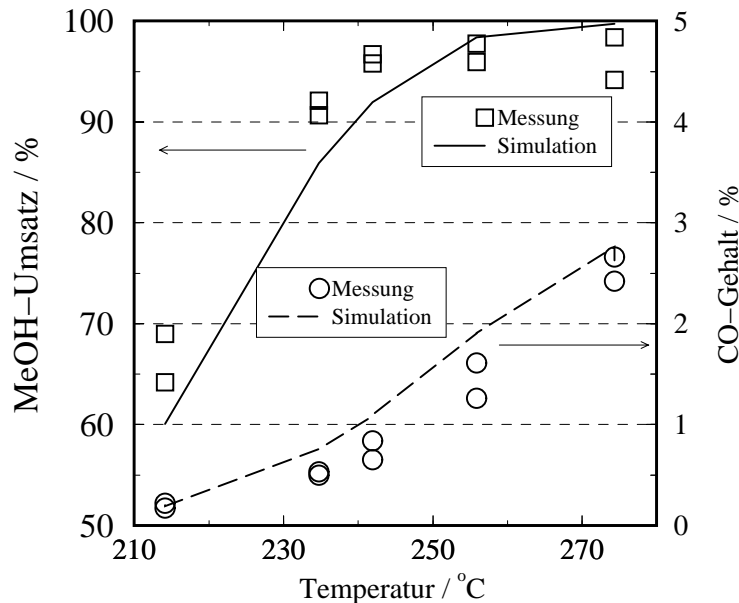


Abbildung 9.3: Vergleich von Experiment im katalytischen Festbettreaktor und Simulation mit dem Modell nach *Peppley*, Gl. 9.8 bis Gl. 9.10. Versuchsbedingungen: Querschnittsbelastung $\dot{m}_z = 0.5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$, Steam-to-Methanol-Verhältnis: $S/M = 1.3$, Systemdruck : $p = 1500 \text{ mbar}$, Katalysator: BASF K3-110.

9.1.2 Reaktionskinetik

9.1.2.1 Kinetik der Methanol-Dampf-Reformierung

In einer neueren Reihe von Veröffentlichungen von *Peppley*, *Amphlett* und Mitarbeitern [75, 74] sowie *Asprey* und Mitarbeitern [6], wurde für den BASF K3-110-Katalysator ein umfassendes Kinetikmodell vorgestellt. Dieses Modell beinhaltet alle drei Hauptreaktionen (9.1) bis (9.3) sowie die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das chemische Gleichgewicht, das sich jedoch nur für die Wasser-Gas-Shift Reaktion bemerkbar macht, während die beiden anderen Reaktionen praktisch nicht gleichgewichtshemmt sind.

Das Kinetik-Modell von *Peppley*, Gl. (9.8) bis Gl. (9.10) kann die im Festbettreaktor gemessenen Werte gut wiedergeben (Abb. 9.3). Bezüglich der Auswertung wurde wiederum ein einfaches, quasi-homogenes Festbettreaktormodell zugrunde gelegt, Gl. 9.4 bis Gl. 9.7, wobei zusätzlich die starke Änderung der Wärmekapazität aufgrund der Zusammensetzung und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien mit berücksichtigt wurde. Für den Wärmedurchgangskoeffizienten wurde ein Wert von $U_w = 150 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$ eingesetzt, die weiteren Parameter sind in Tab. 9.1 sowie im An-

hang D.2 angegeben.

$$\dot{m}_z \frac{dw_j}{dz} = MW_j (1 - \varepsilon^G) \varrho^S \sum_{i=1}^3 \nu_{ij} r_i \quad j = CH_3OH, CO_2 \quad (9.4)$$

$$c_p \dot{m}_z \frac{dT}{dz} = (1 - \varepsilon^G) \varrho^S \sum_{i=1}^3 r_i (-\Delta H_{R,i}) - U_w \frac{2}{R_t} (T - T_H) \quad (9.5)$$

$$0 = c_p - \sum_{j=1}^J w_j c_{pj} \quad (9.6)$$

$$0 = (-\Delta H_{R,i}) - \left(\sum_{j=1}^J \nu_j \Delta H_j^0 + \sum_{j=1}^J \nu_j \int_{T_0}^T c_{p,j} dT \right) \quad (9.7)$$

Das Temperaturverhalten des Methanol-Umsatzes und insbesondere der CO -Gehalt werden gut durch das Modell beschrieben. Beide Faktoren sind für die spätere Bewertung und Einschätzung der Simulationsergebnisse wichtig. Es sei erwähnt, daß alle Kinetikparameter der Original-Veröffentlichung entnommen wurden und nur eine Änderungen an die eigenen Meßdaten erforderlich war: lediglich der Stoßfaktor der Wasser-Gas-Shift wurde auf Grundlage eigener Messungen gegenüber der Originalarbeit um den Faktor 8 angehoben, da der Katalysator hier eine höhere Aktivität besaß als in [75, 74] angegeben. Die Versuche zur Wasser-Gas-Shift-Reaktion sowie die Anpassung des Stoßfaktors k_3 sind in [65] bzw. [91] beschrieben.

$$r_1^{Sfc} = \frac{k_1 K_{CH_3O}^* \left(\frac{p_{CH_3OH}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right) \left(1 - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO_2}}{K_1^{eq} p_{CH_3OH} p_{H_2O}} \right) C_{S_1}^T C_{S_{1a}}^T}{\left(1 + K_{CH_3O}^* \left(\frac{p_{CH_3OH}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right) + K_{HCOO}^* p_{CO_2} \sqrt{p_{H_2}} + K_{OH}^* \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right) \left(1 + \sqrt{K_{H^{1a}}} p_{H_2} \right)} \quad (9.8)$$

$$r_2^{Sfc} = \frac{k_2 K_{CH_3O}^* \left(\frac{p_{CH_3OH}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right) \left(1 - \frac{p_{H_2}^2 p_{CO}}{K_2^{eq} p_{CH_3OH}} \right) C_{S_2}^T C_{S_{2a}}^T}{\left(1 + K_{CH_3O}^* \left(\frac{p_{CH_3OH}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right) + K_{OH}^* \left(\frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right) \right) \left(1 + \sqrt{K_{H^{2a}}} p_{H_2} \right)} \quad (9.9)$$

$$r_3^{Sfc} = \frac{k_3 K_{OH}^* \left(\frac{p_{CO} p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right) \left(1 - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_3^{eq} p_{CO} p_{H_2O}} \right) C_{S_1}^T{}^2}{\left(1 + K_{CH_3O}^* \left(\frac{p_{CH_3OH}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right) + K_{HCOO}^* p_{CO_2} \sqrt{p_{H_2}} + K_{OH}^* \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right)^2} \quad (9.10)$$

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten r_i^{cat} müssen die oberflächenbezogenen Geschwindigkeiten r_i^{Sfc} mit der BET-Oberfläche des Katalysators $a^{BET} \left[\frac{m^2}{g_{cat}} \right]$ multipliziert werden, s. Gl. (9.11).

$$r_i^{cat} = a_{BET} \cdot r_i^{Sfc} \quad (9.11)$$

Für die auf die geometrische Oberfläche der katalytisch beschichteten Spacer wird Gl. 9.11 noch zusätzlich mit der Belegungsdichte ψ_{cat} in $\frac{g_{cat}}{m^2}$ multipliziert, so daß man

Gl. 9.12 für die auf die äußere Oberfläche bezogene Geschwindigkeit erhält:

$$r_i^{cat*} = a_{BET} \psi_{cat} \cdot r_i^{Sfc} \quad (9.12)$$

Eine vollständige Zusammenfassung der verwendeten kinetischen Parameter befindet sich im Anhang D.3.

Die Gleichgewichtskonstante jeder Reaktion wird berechnet aus der freien *Gibb'schen* Enthalpie und der Temperatur gemäß

$$K_i(T)^{eq} = \exp \left[-\frac{\Delta g_{R,i}^0(T)}{\mathcal{R}T} \right] \quad (9.13)$$

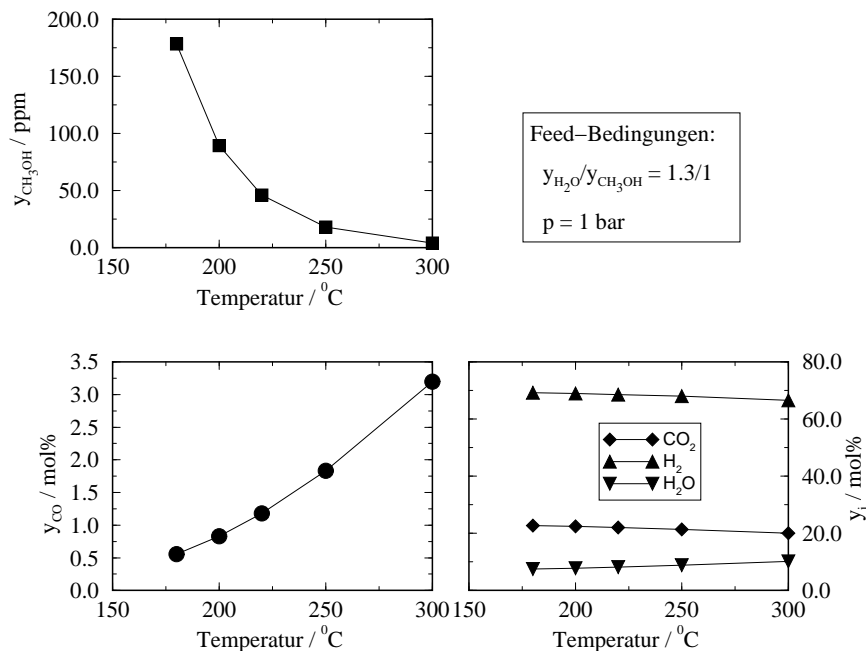


Abbildung 9.4: Abhängigkeit des Simultan-Gleichgewichtes des Methanol-Dampf-Reaktionssystems von der Temperatur.

Abb. 9.4 und Abb. 9.5 zeigen das berechnete Simultangleichgewicht des Reaktionssystems der Methanolreformierung in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. vom Systemdruck für ein S/M -Verhältnis von 1.3. Aufgrund der Endothermie der Reformierreaktionen nimmt mit steigender Temperatur der Gleichgewichtsumsatz zu; dieser liegt jedoch auch bei Temperaturen unterhalb von 200°C über $X_{MeOH}^{GG} > 99\%$, so daß eine Gleichgewichtslimitierung der Reformierung in erster Näherung vernachlässigbar ist. Anders verhält sich die Wassergas-Shift-Reaktion, die sich aufgrund ihrer Exothermie mit steigender Temperatur in Richtung CO und Wasserdampf verschiebt. Ihre Gleichgewichtshemmung muß berücksichtigt werden, falls die CO -Konzentration

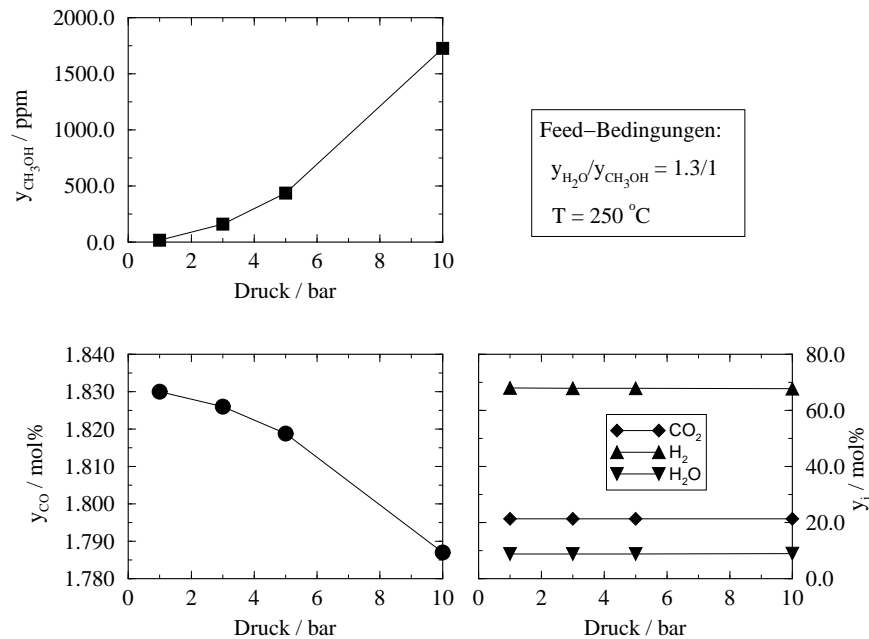


Abbildung 9.5: Abhängigkeit des Simultan-Gleichgewichtes des Methanol-Dampf-Reaktionssystems vom Druck.

richtig berechnet werden soll. Der Einfluß des Gesamtdruckes ist dabei eher vernachlässigbar. Aufgrund der Volumenvermehrung der Reformierreaktionen nimmt der Methanol-Umsatz mit steigenden Druck geringfügig ab; der Einfluß ist jedoch im betrachteten technischen Bereich von 1 – 5 bar gering, da sich die Konzentrationsänderungen im Gleichgewicht nur um einige 100 ppm unterscheiden, sich also maximal in der zweiten Nachkommastelle auswirken. Für das Reaktionssystem der Methanolreformierung reicht somit eine Berücksichtigung des (temperaturabhängigen) Gleichgewichtes der Wassergas-Shift-Reaktion aus. Im Simulationsprogramm wird jedoch das vollständige thermodynamische Gleichgewicht berücksichtigt.

$k_{H_2}^0$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}_{BET}^2 \text{ bar}^2 \text{ sec}}$	100.0
	$T^0 [K]$	300
	$\frac{E}{R} [K]$	5000

Tabelle 9.2: Kinetikparameter der katalytischen Wasserstoffverbrennung Gl. 9.16.

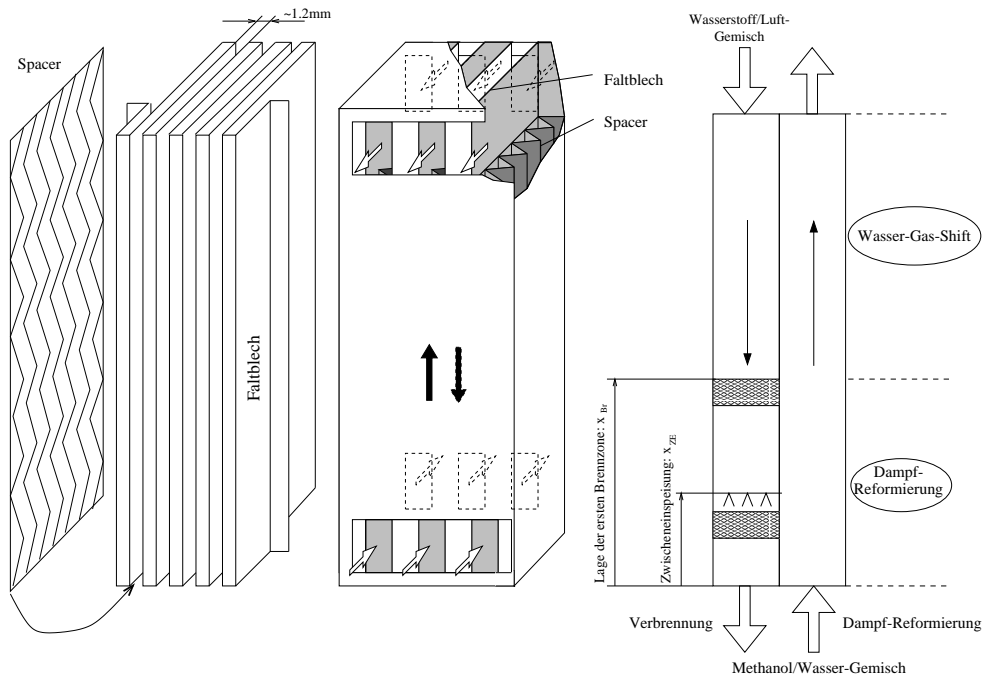
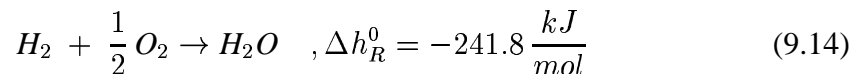


Abbildung 9.6: Zum Konstruktionsprinzip des Faltreaktors: Skizze des Faltbleches und der Spacer-Strukturen (links), prinzipieller Aufbau des Reaktors (Mitte) und Strukturierung des Methanol-Reformers (rechts).

9.1.2.2 Kinetik der Wasserstoffverbrennung

Die Kinetik der katalytischen Verbrennung gemäß der stöchiometrischen Gleichung



an einem Edelmetallkatalysator ist aus [56] entnommen und wird durch einen einfachen Potenzansatz berechnet (Parameter s. Tab. 9.2):

$$r_{H_2} = k_{H_2} p_{H_2}^S p_{O_2}^S \quad (9.15)$$

mit

$$k_{H_2} = k_{H_2}^0 \exp \left(\frac{E}{\mathcal{R}} \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T_{Br}^S} \right) \right) \quad (9.16)$$

9.2 Das Modell des Gegenstrom-Faltreaktors

9.2.1 Grundlagen und Prinzip des Gegenstrom-Faltreaktors

Bevor im nächsten Abschnitt auf die Modellbildung eingegangen wird, sollen an dieser Stelle grundlegende Prinzipien und die Funktionsweise des Gegenstromreaktors,

soweit sie für das Verständnis notwendig sind, erläutert werden. Die Bezeichnung „Faltreaktor“ beruht auf der zieharmonika-ähnlichen *Faltung* eines Bleches, das, wie in Abb. 9.6 angedeutet, zwei Reaktionsräume voneinander trennt. Auf diese Weise entstehen eine Vielzahl schmaler, rechteckförmiger Kanäle, die eine hohe spezifische Oberfläche für den Wärmeaustausch zwischen den beiden Räumen bereitstellen. Daher bietet sich diese Bauweise für die direkte thermische Kopplung einer endothermen mit einer exothermen Reaktion an, wobei kleine Spaltweiten im Millimeter-Bereich anzustreben sind. In Bezug auf die Stromführung ist bekannt, daß ein höherer thermischer Wirkungsgrad bei *Gegenstromfahrweise* im Gegensatz zur Gleichstromführung erzielt wird [89]. Daß eine Gegenstromführung für die Integration einer NTS-Stufe in den Reaktor notwendig ist, wird in einem späteren Abschnitt erläutert. Würde das Faltblech auf beiden Seiten mit den für die Reaktionen spezifischen Katalysatoren beschichtet, so läge ein „echtes“ Wandreaktorkonzept vor. Allerdings führten fertigungstechnische Gesichtspunkte und die Notwendigkeit den Katalysator ggf. auswechseln zu können zu einer modifizierten Lösung. Dabei wird der Katalysator auf sog. Spacer-Strukturen aufgebracht, die in die Rechteckkanäle eingelegt werden. Diese Strukturen haben folgende Funktionen zu erfüllen:

- Sie dienen als Abstandhalter zwischen den Kanälen und versteifen die Konstruktion bei Differenzdrücken zwischen den getrennten Reaktionsräumen.
- Sie sollen leicht ausgewechselt werden können.
- Für den Wärme- und Stofftransport zwischen Gas- und Katalysatorphase sollen sie eine hohe spezifische Oberfläche und für die katalytische Reaktion eine ausreichende Katalysatorschichtdicke bieten.
- Durch den Kontakt mit den Kanalwänden besteht ein direkter wärmeleitender Kontakt zwischen dem Spacer/Katalysator und der wärmetauschenden Wand. Daher erfolgt der Wärmeaustausch nicht nur durch Wärmeübergang, sondern auch durch direkte Wärmeleitung („Rippenwirkung“).
- Der Druckverlust sollte hinreichend klein sein.

Der prinzipielle Aufbau eines solchen auf mehreren Kanälen basierenden Gegenstromreaktors ist in Abb. 9.6 dargestellt. Das zuvor verdampfte Methanol/Wasserdampf-Gemisch tritt mit nahezu Reaktionstemperatur in den Reaktor von unten ein und wird auf die einzelnen Kanäle über die Stirnseite gleichmäßig verteilt; das reformierte Gas verläßt den Reaktor ebenfalls stirnseitig am Kopf des Reaktors. Das Brenngas/Luft-Gemisch wird am Kopf des Reaktors seitlich zugeführt. Der Ein- und Auslauf ist so auszulegen, daß eine gleichmäßige Verteilung über alle Kanäle und deren Tiefe erfolgt. Die Kanäle der endothermen Reaktion werden von beiden Seiten von den Brenngaskanälen eingeschlossen, so daß sich evtl. Wärmeverluste an die Umgebung besser ausgleichen lassen. Da der Wasserstoff als Brenngas nahezu punktförmig abreagiert, reichen auf der Brenngasseite kurze katalytische Abschnitte (schraffiert markierte Abschnitte in Abb. 9.6, rechts) zur Zündung der Reaktion aus; die restlichen

Spacerstrukturen sind inert. Für eine gleichmäßigere Temperaturverteilung ist auf der Brenngasseite eine zusätzliche Zwischeneinspeisungsstelle vorgesehen. Je nach Reaktionsführung kann entweder Brenngas (wasserstoffkontrolliert) oder Luft (sauerstoffkontrolliert) nachdosiert werden. Das abreagierte Brenngas tritt heiß aus dem Reaktor aus und kann beispielsweise für die Verdampfung und Überhitzung des Feeds verwendet werden. Eine entsprechende erfolgreiche Entwicklung eines katalytisch betriebenen Methanol/Wasserverdampfers auf Basis des Faltreaktorkonzeptes ist in [49] aufgezeigt.

9.2.2 Modellannahmen

Der Reaktormodellierung liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Die Zustandsänderungen werden nur in axialer Strömungsrichtung berechnet (örtlich 1-dimensionale Reaktormodellierung).
- Es werden fünf miteinander gekoppelte Phasen betrachtet: die Reaktorwand/Faltblech, Gas- und Katalysatorphase auf der Brenngas- und der Reformiergasseite. Für jede Phase gelte ein radial gemittelter Phasenanteil ε und eine spezifische Austauschfläche a^v , die auf das Reaktorvolumen bezogen werden.
- Die Materialbilanzen seien quasi-stationär.
- Der axiale Massentransport erfolge durch Konvektion und Dispersion in der Gasphase. In den Feststoffphasen wird Wärmeleitung berücksichtigt.
- Es gelte das ideale Gasgesetz.
- Die Eigenschaften der festen Phasen seien konstant.
- Die Wasserstoffverbrennung erfolge stoffübergangslimitiert. Die Methanolreformierung laufe vollständig reaktionskontrolliert ab.
- Der Druckverlust in den Kanälen soll vernachlässigt werden.
- Der Reaktor verhalte sich gegenüber seiner Umgebung quasi adiabatisch (Vernachlässigung der Wärmeverluste).

9.2.3 Modellgleichungen

Die Herleitung der Modellgleichungen erfolgt anhand der Bilanzierung von Masse und Energie an einem differentiellen Volumenelement von Abb. 9.7. Die Massenstromdichte auf der Reformiergas- (*ref*) bzw. Brenngasseite (*fg*) wird definiert als

$$\dot{m}_{z,ref/fg}^0 = \frac{\dot{M}_{z,ref/fg}}{A_{tot}} \quad \text{mit} \quad (9.17)$$

der Gesamtquerschnittsfläche A_{tot} des Reaktors als Bezugsfläche.

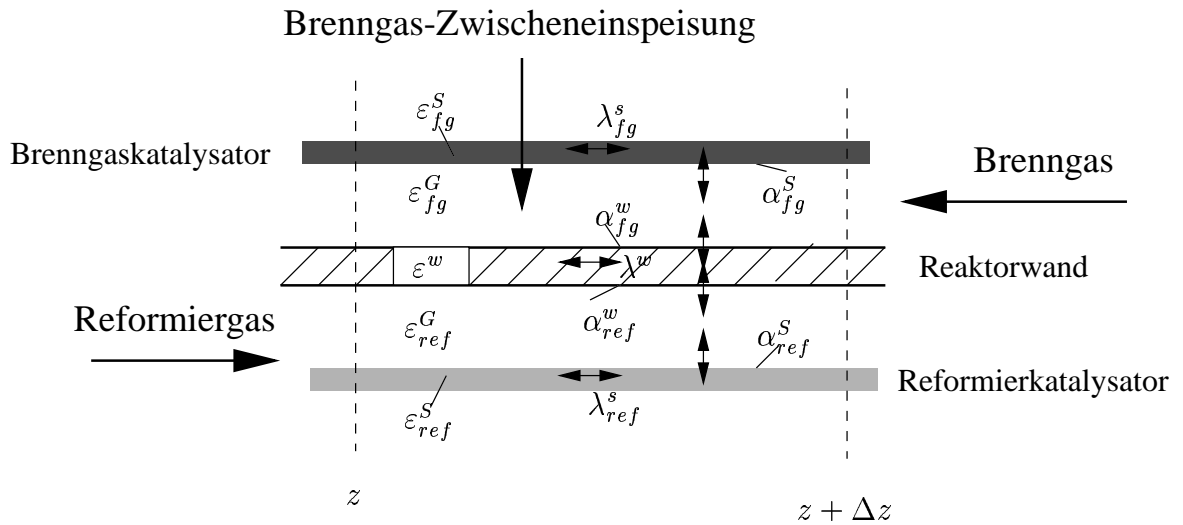


Abbildung 9.7: Differentielles Volumenelement zur Herleitung der Bilanzgleichungen

9.2.3.1 Massenbilanzen auf der Reformiergasseite (quasistationär)

$$0 = -\dot{m}_{z,ref}^0 \frac{\partial w_j}{\partial z} + \varepsilon_{ref}^G \rho^G D_{ax}^{eff} \frac{\partial^2 w_j}{\partial z^2} + a_{ref,S}^v MW_j \sum_{i=1}^I \nu_{i,j} r_i^{cat} \quad j = \text{MeOH}, \text{CO}_2 \quad (9.18)$$

Randbedingung:

$$\dot{m}_{z,ref}^0 w_j^+ = \dot{m}_{z,ref}^0 w_j(z=0) - \varepsilon_{ref}^G \rho^G D_{ax}^{eff} \left. \frac{\partial w_j}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (9.19)$$

$$\left. \frac{\partial w_j}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (9.20)$$

9.2.3.2 Massenbilanzen auf der Brenngasseite (quasistationär)

Auf der Brenngaseite kann durch Brenngas-Nachdosierung (Wasserstoff oder Luft) eine Vergleichmäßigung der Temperaturführung erreicht werden. Dieser Massenstrom wird definiert als [56]

$$\dot{m}_j^{V,eg} = \frac{\dot{M}_j^{V,eg}}{A_{tot} L_s} \left[\frac{kg_j}{m^3 sec} \right], \quad (9.21)$$

wobei L_s die Strecke definiert, über deren Länge dieser Massenstrom linear verteilt wird. Die dadurch bewirkte Massenstromdichteänderung auf der Brenngasseite muß

ebenfalls berücksichtigt werden:

$$\frac{\partial \dot{m}_{z,fg}^0}{\partial z} = - \sum_{j=1}^J \dot{m}_j^{V,eg} \quad (9.22)$$

mit

$$\dot{m}_{z,fg}^0(z = L_R) = - \dot{m}_z^{+,0} \quad (9.23)$$

Auf der Brenngas-Seite findet die Verbrennung von Wasserstoff statt. Die Materialbilanz auf der Brenngas-Seite lautet dementsprechend

$$\begin{aligned} 0 = & -\dot{m}_{z,fg}^0 \frac{\partial w_j}{\partial z} + \varepsilon_{fg}^G \rho^G D_{ax}^{eff} \frac{\partial^2 w_j}{\partial z^2} \\ & + \varepsilon_{fg}^S MW_j \nu_j J_j^{cat} a_{cat}^v \\ & + \underbrace{\dot{m}_j^{V,eg} - w_j \sum_{j=1}^J \dot{m}_j^{V,eg}}_{\substack{\text{Brenngas-} \\ \text{Nachdosierung}}} \quad \text{für } j = H_2, O_2 \end{aligned} \quad (9.24)$$

Der molare Stoffaustauschstrom J_j^{cat} zwischen Gas- und Katalysatorphase ergibt sich aus der quasi-stationären Bilanz der Katalysatorphase:

$$J_j^{cat} = \frac{\beta_j}{\mathcal{R} T_{Br}^G} (p_j^G - p_j^S) = r_{H_2} (p_{H_2}^S, p_{O_2}^S) \quad \text{für } j = H_2, O_2 \quad (9.25)$$

Die Konzentration der Inertkomponente N_2 ergibt sich aus der Schließbedingung:

$$w_{N_2} = 1 - w_{O_2} - w_{H_2} \quad (9.26)$$

Randbedingung:

$$\left. \frac{\partial w_j}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (9.27)$$

$$\dot{m}_{z,fg}^0 w_j^+ = \dot{m}_{z,fg}^0 w_j(z = L) - \varepsilon_{fg}^G \rho^G D_{ax}^{eff} \left. \frac{\partial w_j}{\partial z} \right|_{z=L} \quad (9.28)$$

9.2.3.3 Energiebilanz der Reaktorwand/Faltblech

$$\begin{aligned} \varepsilon_w \rho_w c_{p,w} \frac{\partial T_w}{\partial t} = & \varepsilon_w \lambda_{ax}^w \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} + \alpha_{ref}^w a_{fg}^v (T_{fg}^G - T_w) \\ & + \alpha_{ref}^w a_{ref}^v (T_{ref}^G - T_w) \\ & - \underbrace{\alpha_{iso} a_{jack}^v (T_w - T_{am})}_{\substack{\text{Wärmeverlust} \\ \text{an die} \\ \text{Umgebung}}} \end{aligned} \quad (9.29)$$

In Gl. 9.29 ist der Vollständigkeit halber der nicht-adiabate Fall aufgrund von Wärmeverlusten an die Umgebung aufgeführt. In den Berechnungen wurde dieser Term jedoch vernachlässigt.

Randbedingungen:

$$\left. \frac{\partial T_w}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T_w}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (9.30)$$

Anfangsbedingung:

$$T_w(z, t = 0) = T_w^0 \quad (9.31)$$

9.2.3.4 Energiebilanz des Brenngases (quasistationär)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{fg}^G \rho_{fg}^G c_{p,fg}^G \frac{\partial T_{fg}^G}{\partial t} = 0 &= -\dot{m}_{z,fg}^0 c_{p,fg}^G \frac{\partial T_{fg}^G}{\partial z} + \varepsilon_{fg}^G \lambda_{fg}^G \frac{\partial^2 T_{fg}^G}{\partial z^2} \\ &+ \alpha_{fg}^S a_{fg,S}^v (T_{fg}^S - T_{fg}^G) \\ &+ \alpha_{fg}^w a_{fg}^v (T_{fg}^G - T_w) \\ &+ \underbrace{\sum_j^J \max(\dot{m}_j^{V,eg}, 0) \Delta h_j^{eg}}_{\text{Brenngas-Nachdosierung}} \Big|_{T^G} \end{aligned} \quad (9.32)$$

Hierbei bedeutet der letzte Term in Gl. 9.32 die Änderung der Temperatur aufgrund von Enthalpieaustausch mit dem Injektionsstrom aus der Seiteneinspeisung. Er wird berechnet aus

$$\sum_{j=1}^J \dot{m}_j^{V,eg} (h_j^+ - h_{ref,j}^G) = \sum_{j=1}^J \dot{m}_j c_{p,j} (T^+ - T_{ref}^G) \quad (9.33)$$

Der Operator *max* ist nur der allgemeinen Vollständigkeit halber mit aufgeführt und stellt sicher, daß nur durch einen *positiv* gerichteten Strom in das Bilanzelement hinein eine Änderung der Temperatur erfolgen kann [56].

Randbedingungen:

$$\left. \frac{\partial T_{fg}^G}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (9.34)$$

$$\dot{m}_{z,fg}^0 c_{p,fg}^{G,+} T_{fg}^{G,+} = \dot{m}_{z,fg}^0 c_{p,fg}^G T_{fg}^G(z=L) - \varepsilon_{fg}^G \lambda_{fg}^G \left. \frac{\partial T_{fg}^G}{\partial z} \right|_{z=L} \quad (9.35)$$

Anfangsbedingung:

$$T_{fg}^G(z, t = 0) = T_{fg}^{G,0} \quad (9.36)$$

9.2.3.5 Energiebilanz des Brenngas-Katalysators

$$\varepsilon_{fg}^S \rho_{fg}^S c_{fg,p}^S \frac{\partial T_{fg}^S}{\partial t} = \varepsilon_{fg}^S \lambda_{fg,ax}^S \frac{\partial^2 T_{fg}^S}{\partial z^2} - \alpha_{fg}^S a_{fg,S}^v (T_{fg}^S - T_{fg}^G) + r_{H_2} a_{fg,S}^v (-\Delta H_R)_{H_2} \quad (9.37)$$

Randbedingung:

$$\left. \frac{\partial T_{fg}^S}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T_{fg}^S}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (9.38)$$

Anfangsbedingung:

$$T_{fg}^S(z, t = 0) = T_{fg}^{S,0} \quad (9.39)$$

9.2.3.6 Energiebilanz des Reformiergases (quasistationär)

$$\varepsilon_{ref}^G \rho_{ref}^G c_{p,ref}^G \frac{\partial T_{ref}^G}{\partial t} = 0 = -\dot{m}_{z,ref}^0 c_{p,ref}^G \frac{\partial T_{ref}^G}{\partial z} + \varepsilon_{Ref}^G \lambda_{ref}^G \frac{\partial^2 T_{ref}^G}{\partial z^2} - \alpha_{ref}^w a_{ref}^v (T_{ref}^G - T_w) - \alpha_{cat}^{ref} a_{cat}^v (T_{ref}^G - T_{ref}^S) \quad (9.40)$$

Randbedingung:

$$\dot{m}_{z,ref}^0 c_{p,ref}^{G,+} T_{ref}^{G,+} = \dot{m}_{z,ref}^0 c_{p,ref}^G T_{ref}^G(z=0) - \varepsilon_{ref}^G \lambda_{ref}^G \left. \frac{\partial T_{ref}^G}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (9.41)$$

$$\left. \frac{\partial T_{ref}^G}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (9.42)$$

$$(9.43)$$

Anfangsbedingung:

$$T_{ref}^G(z, t = 0) = T_{ref}^{G,0} \quad (9.44)$$

9.2.3.7 Energiebilanz des Reformiergas-Katalysators

$$\varepsilon_{ref}^S \rho_{ref}^S c_{p,ref}^S \frac{\partial T_{ref}^S}{\partial t} = \varepsilon_{ref}^S \lambda_{ref,ax}^S \frac{\partial^2 T_{ref}^S}{\partial z^2} + \alpha_{ref}^S a_{ref,S}^v (T_{ref}^G - T_{ref}^S) + a_{ref,S}^v \sum_{i=1}^3 r_i^{cat*} (-\Delta H_{R,i}) \quad (9.45)$$

Randbedingung:

$$\left. \frac{\partial T_{ref}^S}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T_{ref}^S}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (9.46)$$

Anfangsbedingung:

$$T_{ref}^S(z, t = 0) = T_{ref}^{S,0} \quad (9.47)$$

9.2.4 Transportparameter

Das in Abschnitt 9.2.3 vorgestellte allgemeine Reaktormodell enthält neben zahlreichen Geometrie- noch Wärme- und Stofftransportparameter, die im folgenden näher erläutert werden. Die Dispersionskoeffizienten für Stoff und Wärme beschreiben die Abweichung von einer idealen Propfenströmung. Das Verhältnis von konvektiven und dissipativen Wärme- bzw. Stofftransport wird durch die Péclet-Zahl definiert. Dementsprechend werden die Dispersionskoeffizienten mit Hilfe der Gl. 9.48 und Gl. 9.49 berechnet.

$$PE_{ax}^M = \frac{\dot{m}_z d_{h,spacer}}{\rho \mathbf{D}_{ax}} \quad (9.48)$$

$$PE_{ax}^T = \frac{\dot{m}_z c_p d_{h,spacer}}{\lambda_{ax}} \quad (9.49)$$

Für Schüttungen gibt *Froment* einen Wert für PE_{ax} von 2 an. Dieser wird im folgenden auch für die vorliegenden Strukturen übernommen.

Für den hydraulischen Durchmesser des Spacers gilt [25]:

$$d_{h,sp} = \frac{4\varepsilon_{Kan}^G}{\frac{2}{h_{sp}} + (1 - \varepsilon_{Kan}^G)a_{sp}^v} \quad (9.50)$$

Hierbei bedeuten in Gl. 9.50 ε_{Kan}^G den auf einen Kanal bezogenen Leerraumanteil, h_{sp} die Höhe der Spacerstruktur und a_{sp}^v die auf das Spacervolumen bezogene spezifische Oberfläche, die für den eingesetzten Spacer einen Wert von $a_{sp}^v \approx 10000 \frac{m_{sf}^2}{m_{sp}^3}$ annimmt. Insgesamt ergibt sich ein Wert von

$$d_{h,sp} = 0.75 \text{ mm} \quad (9.51)$$

Aufgrund der dadurch resultierenden geringen Reynoldszahlen ist keine Verbesserung des Wärmeübergangs durch die Spacerstrukturen zu erwarten¹; erst ab Reynoldszahlen über $Re_s > 500$ kann mit einer Intensivierung des Wärme- und Stoffübergangs gerechnet werden [44]. Für den laminaren Fall gilt im Spalt [85]:

$$Nu = 7.55 \quad (9.52)$$

Mit Hilfe der Definitionsgleichung der Nusselt-Zahl,

$$Nu = \frac{\alpha d_H}{\lambda} \quad , \quad (9.53)$$

und der Definition des hydraulischen Durchmessers des leeren Spaltes,

$$d_H = 2 h_s \quad , \quad (9.54)$$

lassen sich die Wärmeübergangskoeffizienten zwischen dem Gas und der Reaktorwand abschätzen.

¹Die Verbesserung des Wärme- und Stoffüberganges wird hier allein durch hohe spezifische Oberfläche erzielt, s. dazu auch Abschn. 9.5.

Geometrie		
Reaktorlänge L_R	=	600 mm
Kanalbreite b_s	=	40 mm
Faltblechdicke s_B	=	0.5 mm
Höhe der Spacerstruktur $2a$	=	1.2 mm
Reformiergasseite		
Feedmassentrom \dot{M}_z^+	=	276 $\frac{g}{h}$
Zulauftemperatur T_{ref}^+	=	250 °C
Steam-to-methanol Verhältnis S/M	=	1.3
Gewichtsanteil Methanol im Zulauf w_{MeOH}^+	=	0.58
Gewichtsanteil Wasser im Zulauf $w_{H_2O}^+$	=	0.42
Gesamtdruck p	=	$3.1 \cdot 10^5 Pa$
Brenngasseite		
Zulauftemperatur T_{fg}^+	=	80 °C
Feedvolumenstrom \dot{V}_{fg}	=	7.6 $\frac{nl}{min}$
Wasserstoffkonzentration y_{H_2}	=	3 Vol%
Zwischeneinspeisungsvolumenstrom \dot{V}_{fg}^Z	=	304 $\frac{ml}{min}$
Gesamtdruck p	=	$1.1 \cdot 10^5 Pa$

Tabelle 9.3: Standardsimulationsparametersatz für die Berechnungen des Faltreaktors.

9.2.5 Simulationsparameter

Anhand realistischer und abgeschätzter Parameter wird ein „Standardparametersatz“ definiert, s. Tab. 9.3, so daß eine Optimierung der Geometrie und Temperaturführung vorgenommen werden kann. Auf der Brenngasseite wird eine Zulauftemperatur von $T_{fg}^+ = 80^\circ C$ angenommen und entspricht damit der Temperatur des Anodengases im Ablauf einer PEM-Brennstoffzelle.

9.3 Einfluß von Wärmetransportparametern

Da der Phasenanteil des Faltbleches (und der Reaktorwand) mit 30 – 40 % sehr groß ist, s. Abb. 9.19, besitzt der Wert für die Feststoffwärmeleitfähigkeit einen wichtigen Einfluß auf das Simulationsergebnis, s. Abb. 9.8. Als Reaktorkonfiguration wurde hier das in Abb. 9.8 dargestellte Schema mit zwei Brenngaszonen untersucht. Mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit des Materials für den Reaktormantel bzw. die Faltung wird das Temperaturprofil stärker geglättet, so daß sich im Extremfall für Kupfer auf der Reformiergasseite ein nahezu isothermes Temperaturprofil einstellt. Die Temperaturprofile spiegeln sich auch direkt in den entsprechenden Umsatz- und CO-Konzentrationsprofilen wider, s. Abb. 9.9. Ab einem Wärmeleitfähigkeitswert von $\lambda = 100 W/mK$ machen sich die Temperaturspitzen an den Einspeisungsstel-

len in den Konzentrationsverläufen nicht mehr bemerkbar. Lokale Temperaturspitzen (niedrige Wärmeleitfähigkeit) und größere Bereiche auf einem nahezu konstanten isothermen hohen Temperaturniveau (höhere Wärmeleitfähigkeit) erzeugen ähnliche Umsätze, auch wenn aufgrund der geringeren Temperaturspitzen sich insgesamt der Gesamtmethanolumsatz um einige Prozentpunkte verringert, s. Abb. 9.10. Positiv dabei ist, daß die CO -Selektivität durch die Dämpfung der Temperaturspitzen um ca. $1/3$ gesenkt werden kann. Bereits durch den Einsatz von Aluminium als Werkstoff ließe sich ein wesentlich isothermeres Verhalten erreichen. Um jedoch wieder nahezu Vollumsatz zu erreichen, müßte eine größere Wasserstoffmenge und/oder eine höhere Dampfeintrittstemperatur bereitgestellt werden. Durch beide Maßnahmen würde der Gesamtwirkungsgrad des Gaserzeugungssystems sinken. Die Wärmeübergangsko-

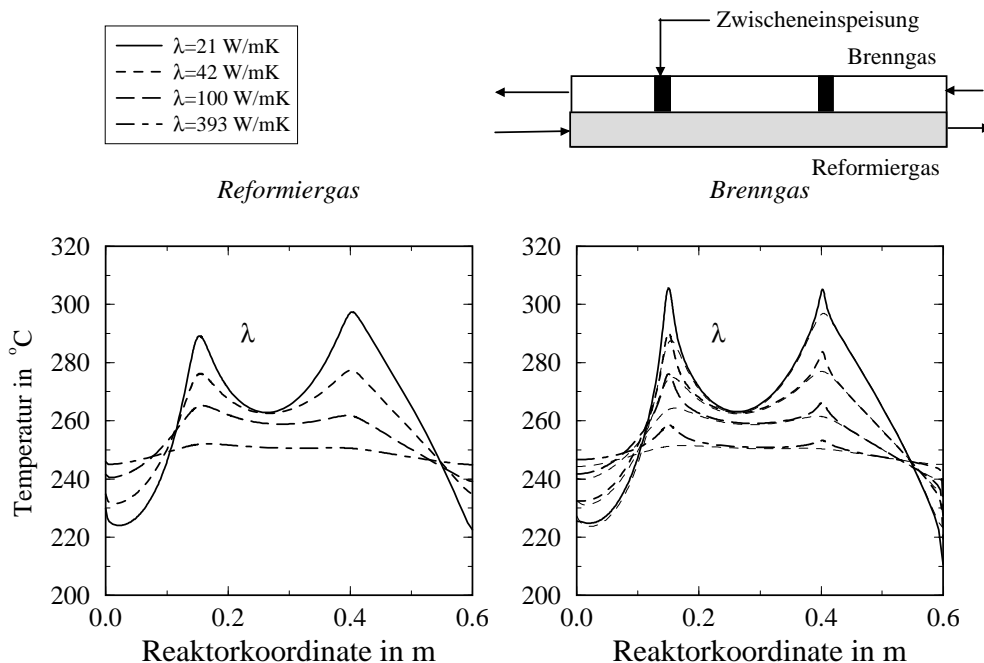


Abbildung 9.8: Einfluß der Feststoffwärmeleitfähigkeit auf das Temperaturverhalten des Faltsreaktors. Standardparameter nach Tab. 9.3.

effizienten werden mit Hilfe der einfachen Nusselt-Beziehung (Gl. 9.52) berechnet. Über die Rippenwirkung der eingesetzten Spacer und den damit verbundenen verbesserten Wärmeübergang zwischen den Kanälen existieren keine Untersuchungen. Daher wurde in Simulationsrechnungen der Einfluß des Wärmeübergangskoeffizienten in den Spalten für den schlechtesten Fall, d. h. den leeren Spalt abgeschätzt. Dabei hat sich herausgestellt, daß ein Einfluß erst ab $\alpha_{cat}^{ref} = \alpha_{cat}^{fg} < 50 \frac{W}{m^2 K}$ auftritt [91]. Aufgrund der geringen Spaltweiten beträgt der laminare Wärmeübergangskoeffizient $\approx 100 W/m K$, so daß ein Einfluß nicht zu erwarten ist.

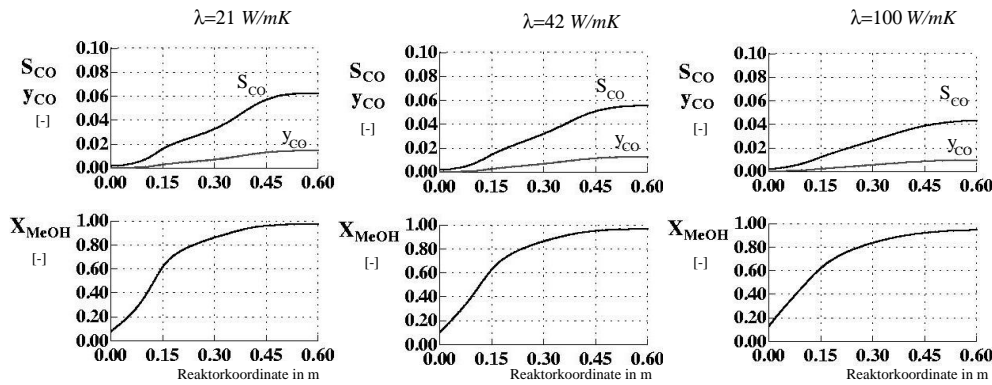


Abbildung 9.9: Einfluß der Feststoffwärmeleitfähigkeit auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten. Standardparameter nach Tab. 9.3.

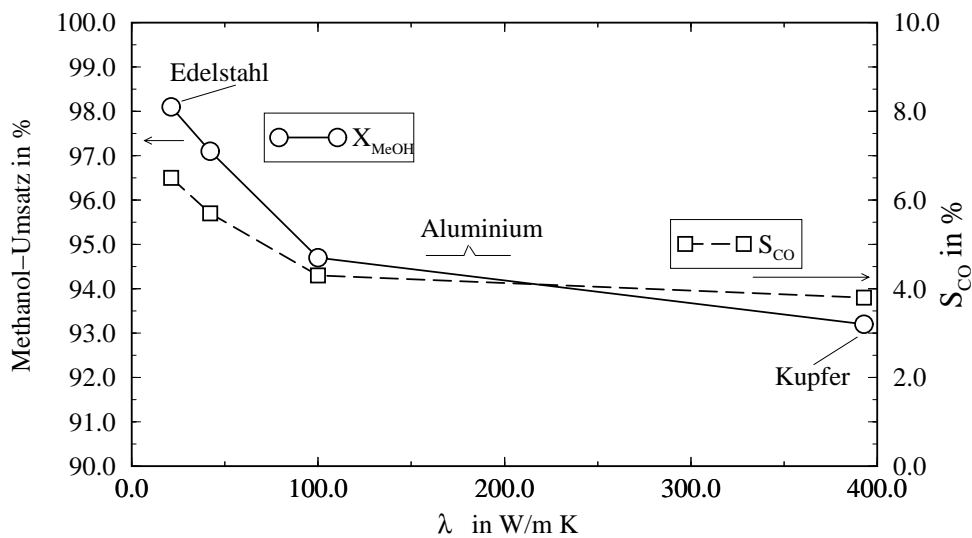


Abbildung 9.10: Einfluß der Feststoffwärmeleitfähigkeit auf das Umsatzverhalten und die CO -Selektivität des Faltreaktors. Brenngasbedingungen: $\dot{V}_{fg} = 7.6 \frac{ml}{min}$, $y_{H_2} = 3 \text{ Vol\%}$, Zwischeneinspeisungsstrom: $304 \frac{ml}{min}$.

9.4 Optimierung der Temperaturführung

Der Temperaturverlauf wird durch die verschiedenen Parameter auf der Brenngasseite beeinflusst. Um eine günstige Brenngasausnutzung zu erreichen, sollen die nachstehenden Punkte untersucht werden:

- die Wahl der Brenngaszusammensetzung („sauerstoff-“ oder „wasserstoffkontrolliert“) d. h. fettes oder mageres Brenngasgemisch am Reaktorzulauf,
- die Lage des Brenngaskatalysators,
- die Möglichkeit einer oder mehrerer Zwischeneinspeisungen.

9.4.1 Wahl der Brenngaszusammensetzung

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit den Gegenstromreformer mit einem wasserstoffreichen oder -armen Gemisch am Eintritt zu betreiben und bei Bedarf Luft-Sauerstoff oder Wasserstoff nachzudosieren. Eingeschränkt wird die Wahl durch den Aspekt der Sicherheit (Beachtung der Explosionsgrenzen von Wasserstoff in Luft) und die Forderung nach einem idealerweise bei eins liegendem Wärmestromkapazitätsverhältnis $\frac{(\dot{m} c_p)^{ref}}{(\dot{m} c_p)^{fg}}$, um einen hohen inneren Wärmerücktausch zu erzielen.

Wasserstoff und Luft bilden bekannterweise ein äußerst reaktives Gemisch, mit einer unteren Zündgrenze in ruhender Luft von $y_{H_2} = 4 \text{ Vol}\%$, und einer oberen Zündgrenze von $y_{H_2} = 75 \text{ Vol}\%$. Der Detonationsbereich, der sich u. a. durch eine sehr hohe Ausbreitungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront auszeichnet, ist mit $18 - 59 \text{ Vol}\%$ gegenüber anderen Explosivstoffen ebenfalls sehr weit. In strömender Luft konnte *Kirchner* zeigen, daß sich die untere Explosionsgrenze auf ca. $y_{H_2} = 5 \text{ Vol}\%$ anheben läßt. Wird ein *Pt/Rh*-Katalysator als externe Zündquelle verwendet, so verschiebt sie sich weiter bis $y_{H_2} = 8 \text{ Vol}\%$ bei Temperaturen bis $T = 300^\circ\text{C}$ [54]. Bei ausreichend geringem Löschabstand, der für stöchiometrische Luft/Wasserstoffgemische ($29.5 \text{ Vol}\%$) unter Normalbedingungen ($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) bei $0.7 - 2 \text{ mm}$ liegt, wird ebenfalls eine unkontrollierte Zündung verhindert. Mit zunehmender Temperatur nimmt dieser Löschabstand jedoch ab. Mit Spaltweiten von $\approx 1.2 \text{ mm}$ und den Katalysatoreinbauten sollten bei entsprechend hohen Strömungsgeschwindigkeiten keine explosive Rückzündung im Reformer auftreten. Allerdings wurde in den bisherigen Untersuchungen gelegentlich eine *allmähliche* Verschiebung der Zündzone aus dem Katalysatorbereich in die Zuleitungen hinein beobachtet.

Der Brenngasstrom (Gesamtfluß und Wasserstoffkonzentration) wird somit durch folgende Randbedingungen festgelegt:

1. Aufbringung der durch die Reformierung notwendigen Wärmemenge
2. Kapazitätsstrom $(\dot{m} c_p)^{fg} / (\dot{m} c_p)^{ref} \approx 1$

3. Limitierung von Temperaturspitzen aufgrund der lokal spontan ablaufenden Wasserstoffreaktion (Maximalbegrenzung der lokalen Wasserstoffkonzentration)

Die nachfolgenden Überlegungen beziehen sich auf die Forderung, einen Reformier mit einer Leistung von 1 kW Wasserstoff (als thermisches Äquivalent) zu entwickeln. Dem entspricht ein Wert von $\dot{V}_{H_2,N} = 5.56 \frac{Nl}{min}$. Läuft die Reformierung idealerweise nach Gl. 9.1 ab, so ist ein Methanolmassenstrom von $\dot{m}_{MeOH} \approx 159 \frac{g}{h}$ und bei einem Steam-to-Methanol-Verhältnis von $S/M = 1.3$ ein Wasserstrom von $117 \frac{g}{h}$ erforderlich. Für die Bereitstellung der Reformierenthalpie muß hiernach ein Wasserstoffvolumenstrom von $\dot{V}_{H_2,N}^{fg} = 380 \frac{Nml}{min}$ auf der Brenngasseite aufgebracht werden. Damit ist auch gleichzeitig der maximal erreichbare Wasserstoffnutzungsgrad des Systems, definiert als

$$\eta_{H_2} = 1 - \frac{\dot{N}_{H_2}^{+,fg}}{\dot{N}_{H_2}^{-,ref}} \quad (9.55)$$

zu 93 % festgelegt. Aufgrund des geringen Volumenstromes des Wasserstoffs verglichen mit dem Reformiergasstrom und unter Beachtung der erwähnten Explosionsgrenzen, kann mit einem wasserstoffreichen Brenngasgemisch die Forderung nach einem ausgeglichenen Wärmekapazitätsverhältnis nicht erfüllt werden. Anhand der genannten Gründe ist es daher sinnvoll, dem Reformier ein mageres Brenngasgemisch zuzuführen und eine eventuelle Temperaturkontrolle über eine Nachdosierung von Wasserstoff bzw. wasserstoffreichem Reformiergas vorzunehmen. Um ein optimales $\frac{(\dot{m}_{c_p})^{ref}}{(\dot{m}_{c_p})^{fg}}$ -Verhältnis zu erzielen wäre ein Luftmengenstrom von $\dot{V}_{L,N}^{fg} \approx 8 \frac{Nl}{min}$ erforderlich. Damit ergibt sich eine auf den Gesamtvolumenstrom bezogene Wasserstoffkonzentration von $y_{H_2} = 4.75 \%$, was einer adiabaten Temperaturerhöhung von $T_{ad} = 380 K$ entspricht. Eine spontane quasi-adiabate Wasserstoffreaktion auf der Brenngasseite würde somit noch zu akzeptablen, werkstoffverträglichen Temperaturen führen.

9.4.2 Zur Temperaturführung der Wasser-Gas-Shift Reaktion

Die CO-Konzentration des Reformiergases wird im wesentlichen durch die Gleichgewichtskonzentration der Wasser-Gas-Shift Reaktion bestimmt, s. Abb. 9.11. Um akzeptable CO-Konzentrationen von 1 – 1.5 Vol% zu erreichen, sollten Temperaturen über 250 °C in der Shift-Stufe vermieden werden. Gleichzeitig ist jedoch eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Wasser-Gas-Shift Reaktion notwendig, so daß die Temperatur nicht beliebig klein gewählt werden kann. In eigenen Messungen konnte am BASF K3-110-Katalysator nachgewiesen werden, daß bei Raumgeschwindigkeiten von $\approx 3000 \text{ l/h}$ eine CO-Konvertierung unterhalb von 220 °C nicht mehr auftritt. Daher muss für den Shift-Teil des Reformierreaktors eine genügend lange Verweilzeit des Reformiergases oberhalb dieser Temperatur gewährleistet sein, damit der Gleichgewichtswert von ca. $y_{co}^{GG} = 1 \text{ Vol}\%$ erreicht werden kann. I. d. R. ist die Ver-

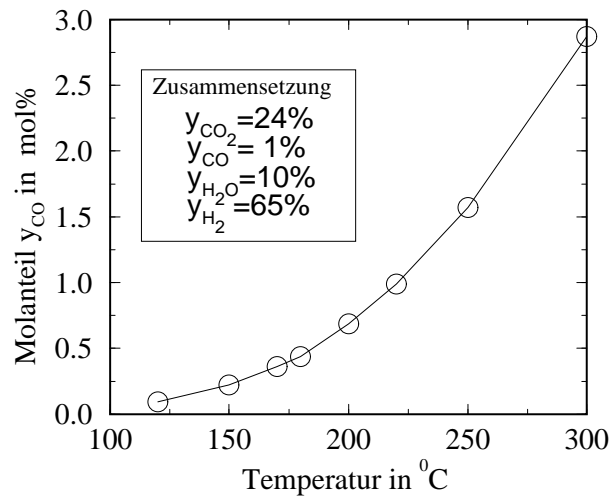


Abbildung 9.11: Temperaturabhängigkeit der CO -Gleichgewichtskonzentration für eine typische Reformiergaszusammensetzung.

weilzeit jedoch zu kurz, so daß damit der minimal erreichbare CO -Gehalt nur theoretischen Charakter annimmt. CO -Werte, wie sie für die Brennstoffzelle erforderlich sind, können mit diesem Verfahren nicht erzielt werden, jedoch kann die Konzentration soweit gesenkt werden, daß eine nachfolgende Feinreinigung, beispielsweise ein PROX-Verfahren, dementsprechend einfacher zu gestalten ist.

In der technischen Synthesegasproduktion werden u. a. für die CO -Entfernung 2-stufig adiabate Verfahren mit Zwischenkühlung aber auch isotherme Verfahren eingesetzt [48]. Für kleinere Produktionsanlagen werden jedoch auch gekühlte Gegenstrom-Reaktoren zur CO -Konvertierung verwendet, s. Abb. 9.12. Der Vorteil der Gegenstromführung ist hierbei, daß am Eintritt durch hohe Temperaturen hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden, während die Temperatur anschließend in für das Gleichgewicht günstige Weise abnimmt. Ähnlich günstige Bedingungen liegen bei Gegenstrombetrieb im Shift-Teil des Reformierreaktors vor. In Abb. 9.13 ist der Einfluß des Temperaturgradienten auf die CO -Austrittskonzentration dargestellt. Dabei wurde mit den in Abb. 9.13 angegebenen Werten für Reformiergas-Zusammensetzung und Zulaufbedingungen gerechnet. Als Reaktor wurde ein einfacher Rohrreaktor simuliert, so wie er auch für die experimentellen Untersuchungen eingesetzt wurde. Die Raumgeschwindigkeit von $RG = 5918 \text{ l/h}$ liegt oberhalb der üblichen Werte für das sog. Haupt-Bett der Niedertemperatur-Shift ($RG = 3000 - 4500 \text{ l/h}$); für das Puffer-Bett (guard bed) werden Raumgeschwindigkeiten zwischen $RG = 15000 - 20000$ angegeben [9]. Die auf die Katalysatormasse bezogenen Raumgeschwindigkeiten sind ungefähr die gleichen wie die im Gegenstromreaktor erwarteten. Unter isothermen Bedingungen ($dT/dz = 0$) erfolgt eine CO -Konvertierung bis auf den Wert von $y_{CO} = 1.72 \text{ Vol}\%$ und erreicht dabei annähernd den Gleichgewichtswert von $y_{CO}^{GG} = 1.69 \text{ Vol}\%$. Durch ein Absenken der Temperatur wird der Gleichgewichtswert

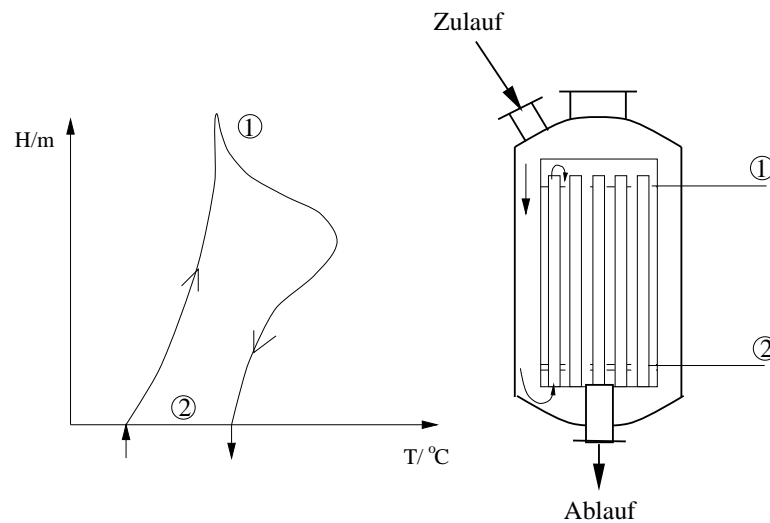


Abbildung 9.12: Gekühlter Gegenstromreaktor für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion aus [48].

weiter in Richtung niedrigerer CO -Werte verschoben, wodurch eine weitere Konvertierung des Kohlenmonoxids erfolgt. Wird die Temperatur jedoch zu stark abgesenkt bzw. ein zu steiler Temperaturgradient eingestellt, so kommt die Reaktionsgeschwindigkeit zum Erliegen und eine weitere Konvertierung ist kinetisch nicht mehr möglich. In dem hier gezeigten Beispiel liegt ein Optimum bezüglich des Temperaturgradienten bei $dT/dz \approx 50 \text{ K/m}$; der dazugehörige Austrittswert der CO -Konzentration beträgt $y_{CO} = 1.4 \text{ Vol\%}$, die Austrittstemperatur liegt bei $T = 210^\circ\text{C}$. Durch die Gegenstromführung kann also gegenüber isothermen Bedingungen eine weitere Abreinigung des Reformiergases erfolgen. Sie wirkt sich damit positiv auf die Reaktionsführung aus. So konnte *Unfried* in [91] zeigen, daß unter umsatzoptimierten Bedingungen im Gleich- wie im Gegenstrom Methanol-Vollumsatz erreicht werden kann. Aufgrund des abfallenden Temperaturprofils im Shift-Teil des Reaktors wird jedoch bei Gegenstrom- im Gegensatz zur Gleichstromführung eine niedrigere CO -Selektivität erzielt, s. Abb. 9.15. Trotz der Verbesserung muß jedoch kritisch bemerkt werden, daß der absolute Unterschied von ca. $0.5 \text{ Vol\% } CO$ nur durch einen vergleichsweise hohen Einsatz zu erreichen ist: ca. $2/3$ des Reaktorvolumens wird allein für die Wassergas-Shift-Reaktion benötigt. Nur durch eine ausreichend hohe Aktivität des Katalysators bezüglich der Wassergas-Shift-Reaktion bis in Temperaturbereiche von ca. 200°C könnte eine deutliche Verbesserung erreicht werden.

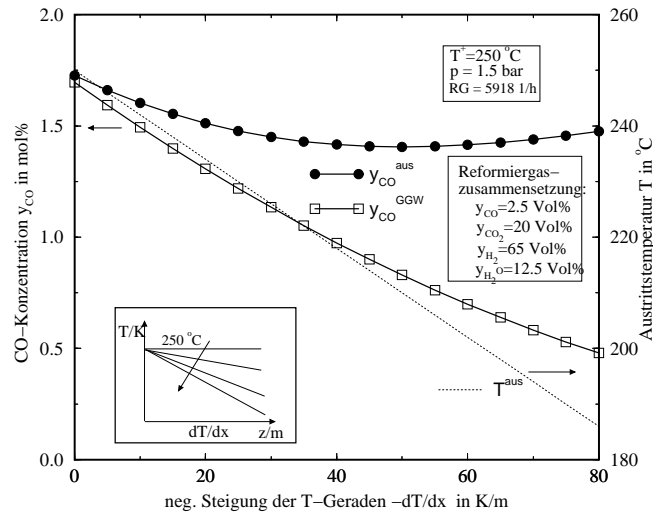


Abbildung 9.13: Einfluß der Temperaturführung auf die CO -Austrittskonzentration bei der Wasser-Gas-Shift Reaktion bei den in der Abbildung vermerkten Betriebsbedingungen.

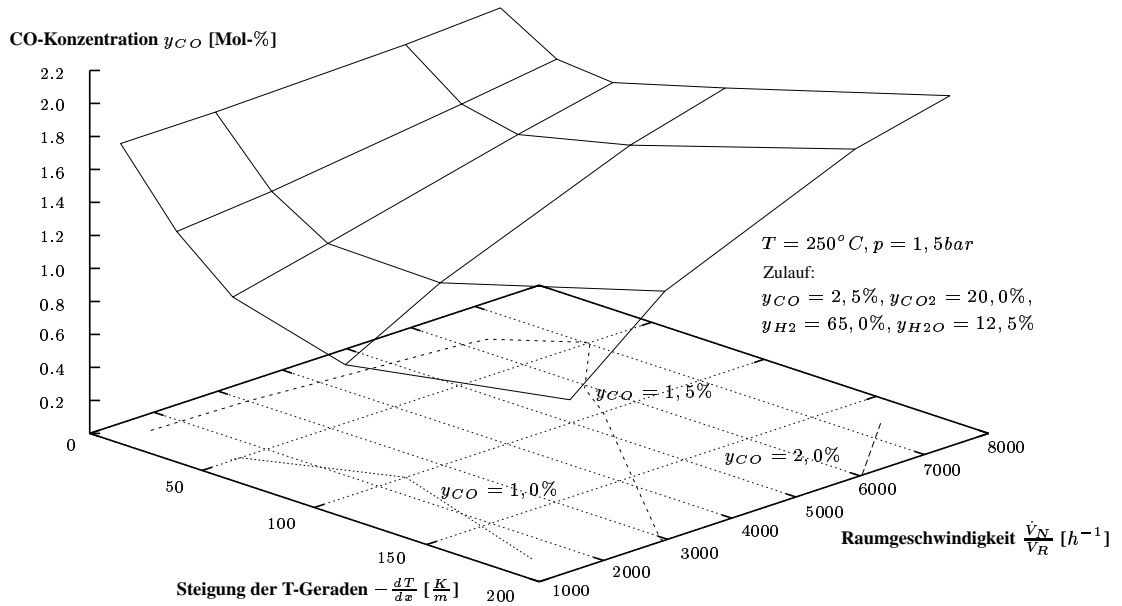


Abbildung 9.14: Abhängigkeit der CO -Austrittskonzentration bei der Wasser-Gas-Shift Reaktion in Abhängigkeit von der Temperaturführung und der Raumgeschwindigkeit aus [91].

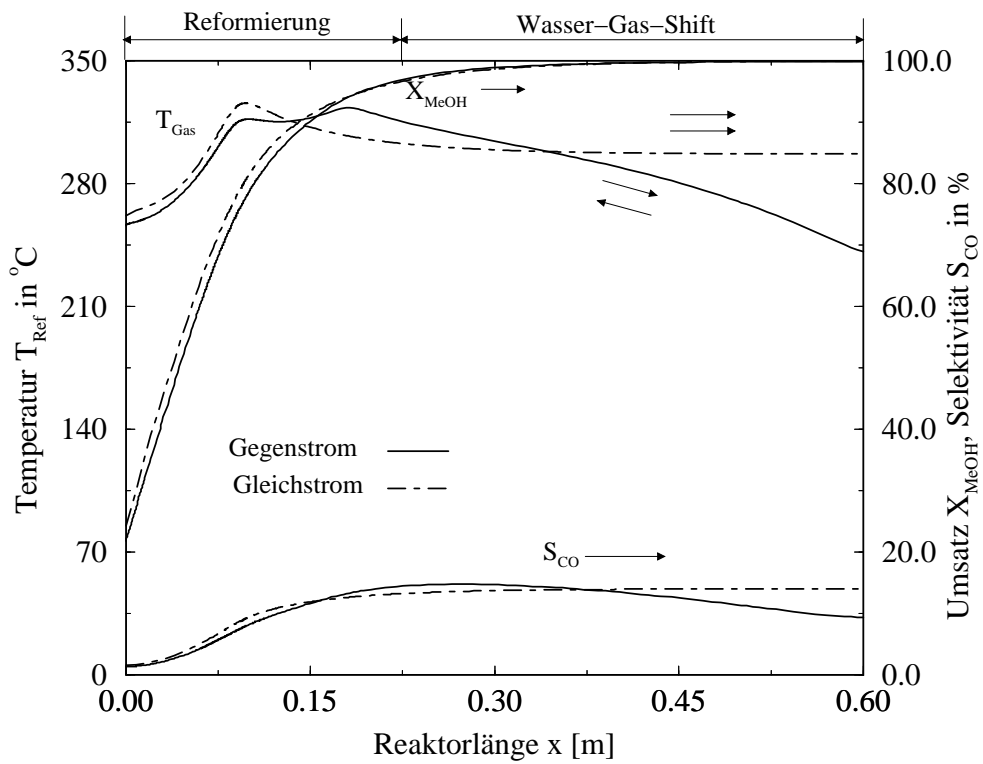


Abbildung 9.15: Vergleich Gegenstrom-/Gleichstromführung von Brenn- und Reformiergas im Falтреaktor unter optimierten Umsatzbedingungen aus [91].

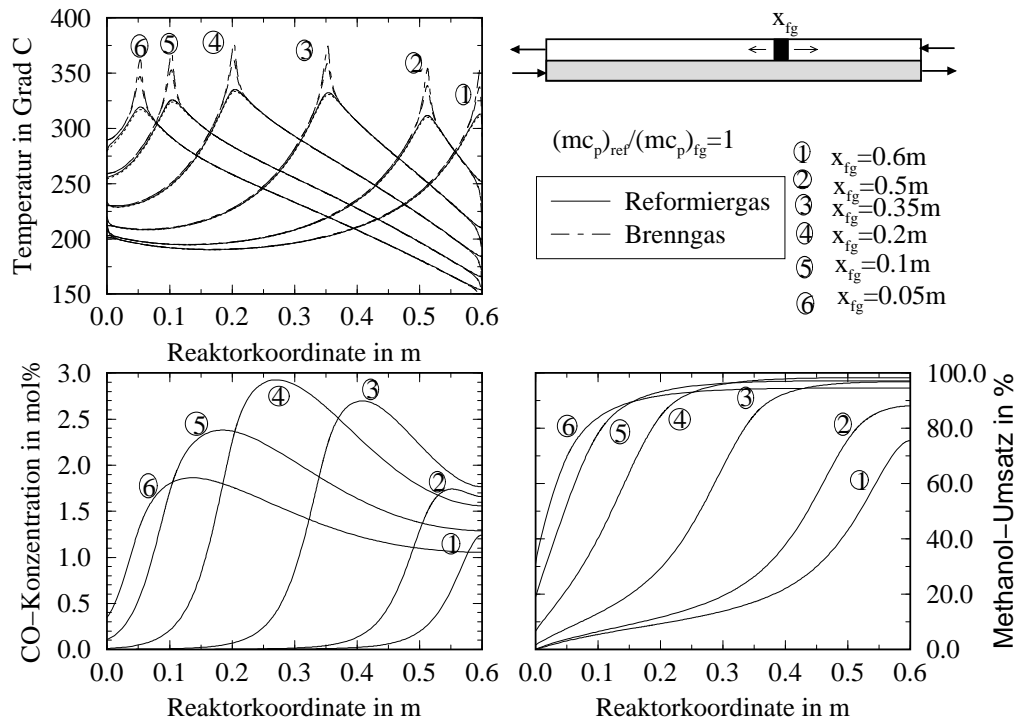


Abbildung 9.16: Einfluß der Lage des Brenngaskatalysators auf die Temperaturführung, Methanol-Umsatz und CO -Konzentration bei konstanter Brenngasmenge und -zusammensetzung: $\dot{V}_{L,N}^{\text{fg}} = 7.6 \frac{\text{Nl}}{\text{min}}$, $y_{H_2} = 7 \text{ Vol}\%$.

9.4.3 Lage des Brenngaskatalysators

Während auf der Reformiergasseite die gesamte Länge des Reaktors mit katalysatorbeschichtetem Trägern bestückt wird, muß auf der Brenngasseite eine Optimierung der Lage des Brenngaskatalysators erfolgen. Damit wird der Startpunkt der Verbrennungsreaktion festgelegt. Durch ihn lassen sich Temperatur- und Konzentrationsprofile nachhaltig beeinflussen. Abb. 9.16 zeigt die simulierten stationären Temperatur-, Umsatz- und CO -Konzentrationsverläufe für verschiedene Positionen des Brenngaskatalysators. Im Gegenstrombetrieb mit Brenngaskanälen, die über der gesamten Länge katalytisch aktiv sind, liegt der Startpunkt der Verbrennungsreaktion ganz rechts am Brenngaseintritt (Profil Nr. 1). Die Temperatur wird über einen weiten Bereich unter 200°C gedrückt und die Reformierung kommt quasi zum Erliegen; ein Großteil der Energie muß somit durch Wärmeleitung von der Reaktionszone des Brenngases an die Reaktionszone der Reformierreaktion transportiert werden. Da dadurch die Temperaturen sehr niedrig sind und nur ein kurzer Bereich hoher Temperaturen in der Nähe des Brenngaseintritts existiert, können nur geringe Umsätze erreicht werden. Erst durch eine Verschiebung der Brennzonen in den Reaktor hinein, also in Richtung der gewünschten Lage der Hauptreaktionszone der Reformierreaktionen, kann der Um-

satz bei gleicher Brenngasmenge und -zusammensetzung auf nahezu Vollumsatz gesteigert werden. Aufgrund des Wärmetauschs zwischen dem kalten Brenngas und dem heißen Reformiergas die Temperatur des Brenngases vor seiner Zündung zusätzlich angehoben. Durch die höhere Temperatur im Reaktor steigt jedoch gleichzeitig auch die CO -Konzentration stark an und erreicht nahezu $y_{CO} = 3 \text{ Vol}\%$. Aufgrund des abfallenden Temperaturprofils in Strömungsrichtung des Reformiergases wird allerdings das thermodynamische Gleichgewicht der exothermen Wasser-Gas-Shift-Reaktion zugunsten kleinerer CO -Konzentrationen verschoben und es erfolgt eine Konvertierung und Abreinigung auf Werte, die deutlich unter $2 \text{ Vol}\%$ liegen. Je weiter die Lage des Brenngaskatalysators in Richtung Reformiergaseintritt verschoben wird, desto mehr steigt auch die maximale CO -Konzentration an, wobei bei $x_{fg} = 0.2 \text{ m}$ ein Maximum erzielt wird. Bei einer weiteren Verschiebung des Brenngaskatalysators nimmt die CO -Konzentration im Maximum wieder deutlich ab (Profile Nr. 5 und Nr. 6 in Abb. 9.16), desgleichen jedoch auch der Methanol-Umsatz. Da zunächst mehr Gewicht auf möglichst vollständigem Methanol-Umsatz gelegt wird, stellt die Reaktorkonfiguration 4 mit $x_{fg} = 0.2 \text{ m}$ ein Optimum dar. Dennoch zeigt sich, daß die CO -Konzentrationen bei fast vollständigen Methanol-Umsätzen recht hoch sind. Der Grund liegt in einer zu hohen Maximaltemperatur auf der Brenngasseite, so daß der höher aktivierte Methanol-Zerfall gegenüber der Dampf-Reformierungsreaktion verstärkt abläuft. Eine Möglichkeit diese Temperaturspitzen zu glätten, besteht in einer zusätzlichen Brenngasnachdosierung. Diese Variante wird im folgenden Abschnitt genauer untersucht.

9.4.4 Brenngaszwischeneinspeisung

Wie bereits in Abschnitt 9.4.1 erläutert und begründet, wird auf der Brenngasseite eine gleichmäßige Temperaturführung über die Nachdosierung von Wasserstoff angestrebt. Bei der Simulation des Reaktorverhaltens mit Zwischeneinspeisung wird der Annahme Rechnung getragen, daß an der Einspeisungsstelle selber keine punktförmige Abreaktion des Wasserstoffs stattfindet, sondern der Wasserstoff über eine Strecke von 5 mm linear ansteigt, wodurch ein gewisser Vermischungseffekt berücksichtigt wird. Dadurch sind die lokalen Wärmestromdichten geringer als bei spontanem Abreagieren des gesamten Wasserstoffs. Ausgehend von den Ergebnissen aus Abschnitt 9.4.3 wird im folgenden eine optimale Position der Brenngasnachdosierung ermittelt. In Abb. 9.17 und Abb. 9.18 sind der Einfluß der Brenngaszwischeneinspeisung x_{ZE} dargestellt. Dabei wurde der Ort des ersten Brenngaskatalysators x_{fg} bei $z = 0.2 \text{ m}$ bzw. $x_{fg} = 0.35 \text{ m}$ festgehalten. Es fällt auf, daß sich durch die Brenngasnachdosierung das Temperaturniveau gegenüber dem Reaktor ohne Nachdosierung um ca. 30 K senken läßt. Gleichzeitig wird aber auch ein längerer Reaktorabschnitt auf einem hohem Temperaturniveau über 250°C gehalten, so daß merkliche Methanolumsätze zu erreichen sind. Aufgrund der deutlich geringeren Maximaltemperaturen geht auch die CO -Bildung stark zurück. Je näher die beiden Brennzonen zusammenrücken, desto höher werden

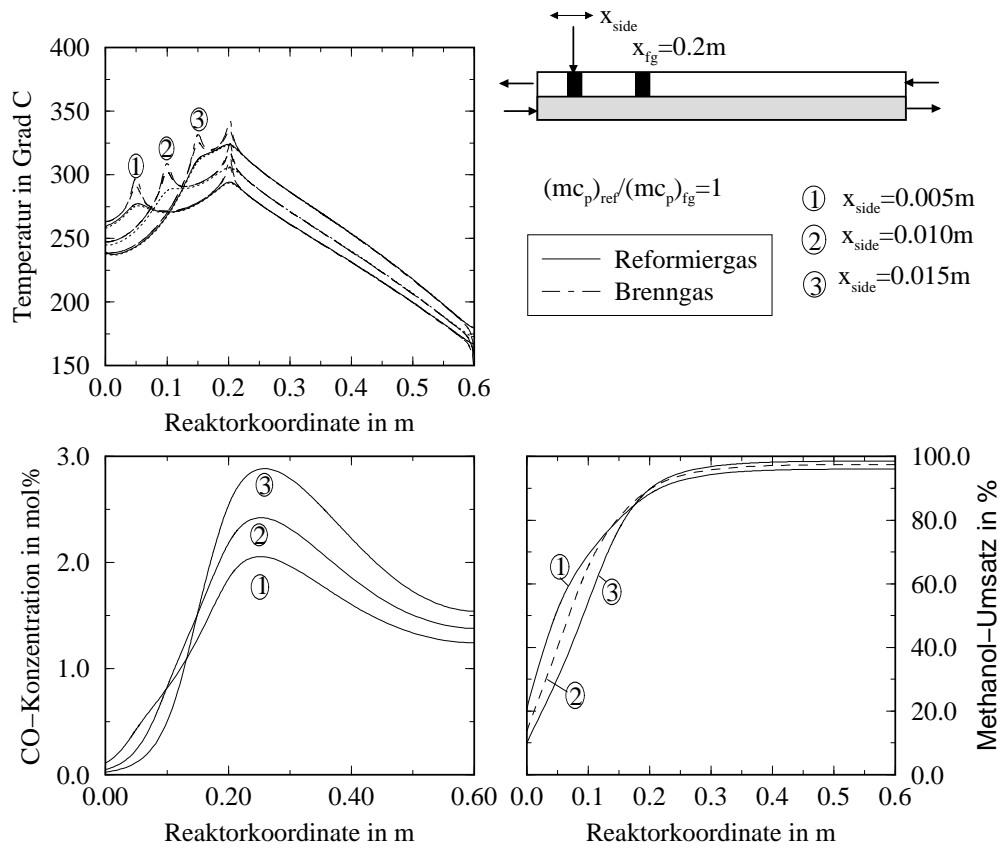


Abbildung 9.17: Temperaturführung auf der Brenngasseite durch Zwischeneinspeisung: Einfluß der Lage der Brenngasnachdosierung, Lage des ersten Brenngaskatalysatorabschnittes ist fix bei $x_{fg} = 0.2 m$.

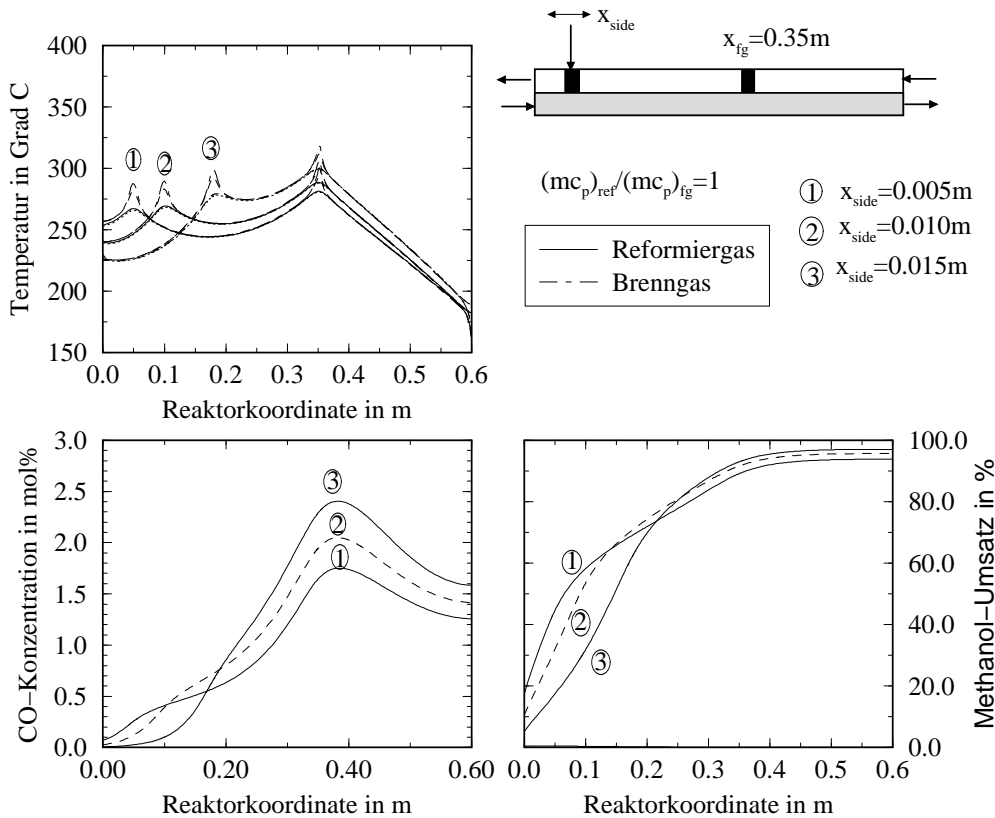


Abbildung 9.18: Temperaturführung auf der Brenngasseite durch Zwischeneinspeisung: Einfluß der Lage der Brenngasnachdosierung, Lage des ersten Brenngaskatalysatorabschnittes ist fix bei $x_{fg} = 0.35 \text{ m}$.

wieder nur die Maximaltemperaturen und damit die CO -Konzentrationen. Auf den Gesamt-Methanolumsatz hat die Lage der Nachdosierung kaum Einfluß, lediglich der Umsatz in vorderen Bereich des Reaktors wird durch ihre Position mitbestimmt. Dies läßt sich auch anhand von Abb. 9.18 erkennen. Obwohl die beiden Brennzonen teilweise sehr weit auseinandergezogen sind (Profil Nr. 1) wird stets ein sehr hoher Methanol-Umsatz von über 95 % erreicht. Aufgrund der niedrigeren Temperaturen wird jedoch über die halbe Reaktorlänge benötigt, während in den Beispielen von Abb. 9.17 ca. $1/3$ der Reaktorlänge für den gleichen Umsatz ausgereicht hat. Allerdings sind die maximal erreichbaren CO -Konzentrationen ($x \approx 0.4 \text{ m}$) geringer, so daß insgesamt, trotz kürzerer Shift-Stufe, ähnlich niedrige CO -Konzentrationen erreicht werden wie in Abb. 9.18. Aufgrund des höheren erzielbaren Methanol-Umsatzes ist demnach eine enge Staffelung der beiden Brennzonen in einem Abstand von 10–20 cm erforderlich, wobei eine ausreichend lange Shift-Stufe von ca. $2/3$ der Reaktorlänge vorgesehen werden sollte.

9.5 Einfluß der Spaltweite

Konstruktiv bedingt ist bei der diskutierten Konstruktion der Phasenanteil des Faltbleches und des Reaktormantels mit 30 – 40 % sehr hoch, s. Abb. 9.19, so daß hierdurch die Wärmeleitung im Reaktormantel und Faltblech dominiert. Dadurch wird der Vorteil erreicht, daß die durch die Wasserstoffverbrennung hervorgerufenen Temperaturmaxima geglättet werden und verhältnismäßig moderate Temperaturgradienten auftreten. Erkauft wird dieser Vorteil jedoch durch eine hohe Reaktormasse und die damit verbundene thermische Trägheit bei Kaltstart und Lastwechsel. Ein weiterer Nachteil besteht in einem relativ geringen Massenanteil des Reformierkatalysators: werden die Spaltweiten für Reformiergas- und Brenngaskanäle gleich groß zu ca. 1.2 mm gewählt, so beträgt der Phasenanteil an Reformierkatalysator lediglich 4.5 %. Einerseits wird dadurch weniger Reaktionswärme pro Reaktorvolumen benötigt, wodurch einer Wärmetransportlimitierung direkt entgegengewirkt wird („Verdünnung des Katalysators“), aber andererseits ist die Raumzeitausbeute (pro Reaktorvolumen erzeugter Wasserstoffvolumenstrom) nicht befriedigend. Daher erscheint es sinnvoll eine Optimierung der Geometrie dahingehend vorzunehmen, daß der Phasenanteil des Reformierkatalysators erhöht und des Reaktorwerkstoffes minimiert wird. Gleichzeitig sollen die Spaltweiten jedoch nicht so groß gewählt werden, daß ein zu großer radialer Wärmetransportweg zwischen Brenngas- und Reformiergaskanal entsteht. Ebenso zu optimieren ist die Größe der internen Wärme- und Stoffaustauschflächen.

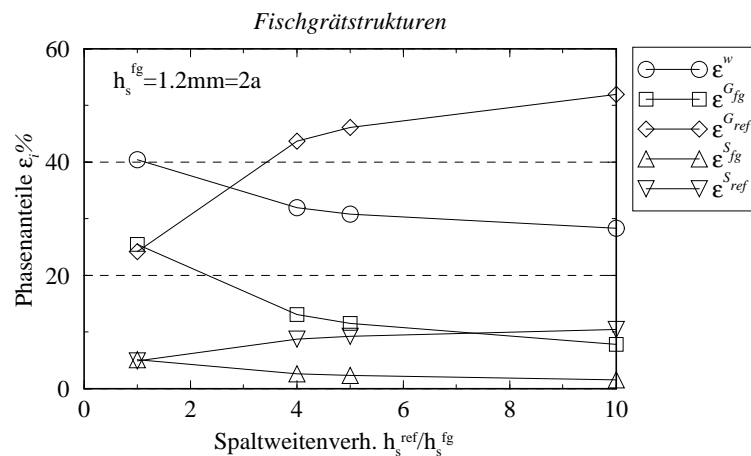


Abbildung 9.19: Abhängigkeit der Phasenanteile bei Variation des Spaltweitenverhältnisses $h_s^{\text{ref}}/h_s^{\text{fg}}$. ($h_s^{\text{fg}} = 2a = 1.2\text{ mm} = \text{const.}$, $s_w = 2\text{ mm}$, $s_B = 0.5\text{ mm}$)

Während auf der Reformiergasseite neben der Katalysatormasse eine möglichst hohe Oberfläche zum internen Wärmetausch bereitgestellt werden sollte, muß auf der Brenngasseite eine möglichst große Oberfläche angeboten werden, damit die Nutzung der Energie möglichst effizient erfolgt, ohne daß zu große Temperaturgradienten zwischen Katalysator und Brenngas auftreten. In Abb. 9.19 und Abb. 9.20 ist der Einfluß

des Spaltweitenverhältnisses h_s^{ref}/h_s^{fg} dargestellt, wobei die Brenngasspaltweite mit $h_s^{fg} = 2a = 1.2 \text{ mm}$ konstant belassen wird.

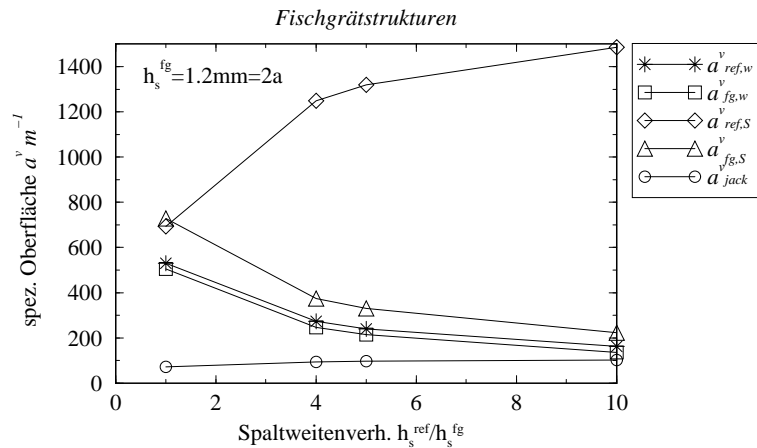


Abbildung 9.20: Abhängigkeit der spezifischen Austauschflächen bei Variation des Spaltweitenverhältnisses h_s^{ref}/h_s^{fg} . ($h_s^{fg} = 2a = 1.2 \text{ mm} = \text{const.}$, $s_w = 2 \text{ mm}$, $s_B = 0.5 \text{ mm}$)

Ein Simulationsvergleich zwischen zwei geometrischen Reaktorvariationen mit unterschiedlichen Spaltweitenverhältnissen ist in Abb. 9.21 gezeigt. Auf der Reformiergasseite ist kein Unterschied in den Temperaturverläufen und damit auch dem Methanolumsatz bzw. dem CO -Verhalten bei unterschiedlichen Spaltweiten erkennbar. Der Anstieg der spezifischen Phasengrenzfläche ist so groß, daß eine Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit im Spalt und damit eine Verringerung des Wärmeübergangs kompensiert wird. Auf der Brenngasseite tritt an dem ersten Strukturierungspunkt und an der Stelle der Zwischeneinspeisung eine starke lokale Überhöhung der Temperaturen auf nahezu 400°C statt. Hier macht sich die Verringerung der spezifischen Wärmeaustauschfläche zwischen dem Brenngaskanal und der Faltung bemerkbar. Diese hohen Temperaturen wirken sich jedoch nicht nachteilig auf der Reformiergasseite aus, so daß sie in Kauf genommen können.

9.6 Experimentelle Überprüfung des Konzeptes

Um die Funktionsweise des Gegenstromreaktors experimentell zu bestätigen, wurde anhand der Simulationsergebnisse ein entsprechender Reaktor entwickelt und in eine dafür ausgelegte Versuchsanlage implementiert. Im folgenden wird der Aufbau des Reformers erläutert; die wesentlichen Elemente der Versuchsanlage werden beschrieben.

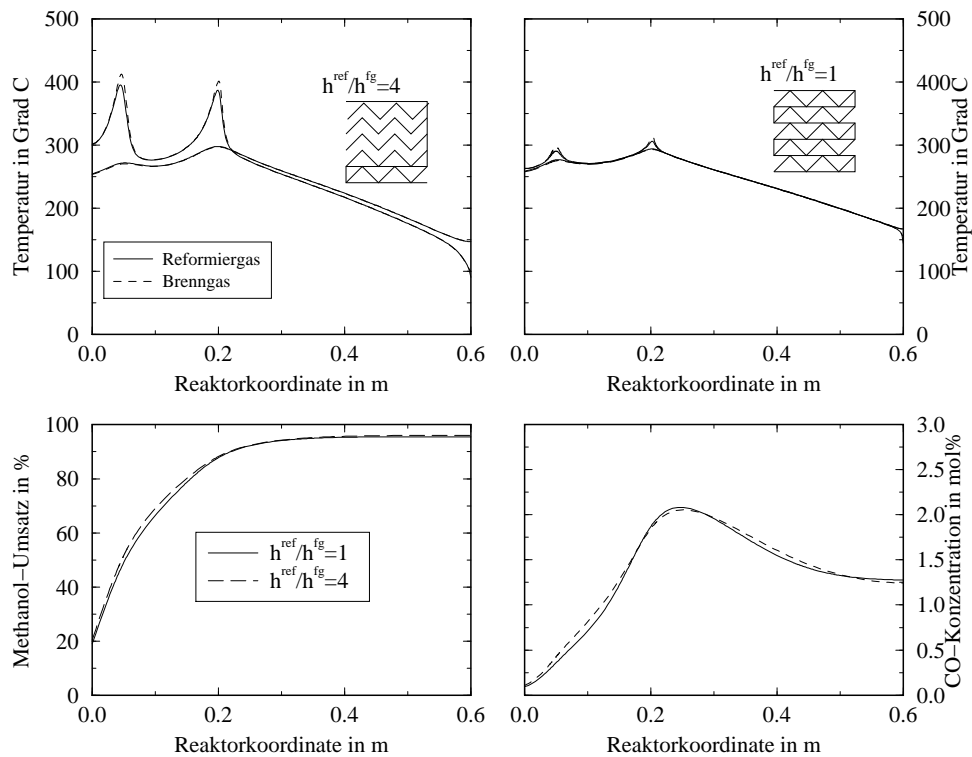


Abbildung 9.21: Einfluß des Spaltweitenverhältnisses: axiale Temperaturprofile für $h_s^{\text{ref}}/h_s^{\text{fg}} = 4$ oben links sowie $h_s^{\text{ref}}/h_s^{\text{fg}} = 1$ oben rechts. Vergleich zwischen Methanolumsatz und CO -Konzentrationsverlauf in den beiden unteren Abbildungen.

9.6.1 Konstruktion des 1 kW-Reformers

Der Reformer wird so ausgelegt, daß eine thermisch äquivalente Wasserstoffmenge von mindestens 1 kW produziert werden kann. Um das Reformergewicht so gering wie möglich zu halten, wird das Spaltweitenverhältnis auf $h_s^{ref}/h_s^{fg} = 4$ festgelegt. Dadurch kann, wie in Abschnitt 9.5 durch Simulationsstudien gezeigt, bei deutlich reduziertem Gewicht die gleiche Leistung wie bei einem gleichen Spaltweitenverhältnis erzielt werden.

Der Reformer besitzt, wie in Abb. 9.22 skizziert, eine Gesamtlänge (ohne Anschlüsse) von $L_R = 650\text{ mm}$, wobei sich auf einer Länge von 600 mm die mit Reformierkatalysator beschichteten Fischgrätstrukturen zu je 4 „Paketen“ in den breiteren Kanäle ($4 \cdot$ Strukturhöhe $\approx 4.8\text{ mm}$) befinden. Am Ein- und Auslauf auf der Reformiergasseite befinden sich auf Höhe des Brenngaszu- und -ablaufes kurze Abschnitte inerter Strukturen. Während der Gegenstromreformer vom Methanol/Wasserdampfgemisch, respektive dem Reformiergas, axial angeströmt wird, wird das Brenngas seitlich zu- und abgeführt. Die Kanalweite auf der Brenngasseite ist konstruktiv so ausgelegt, daß sie einer Strukturhöhe von 1.2 mm entspricht. Auf der Höhe A von $x = 300\text{ mm}$ befindet sich ein kurzer *Pt*-beschichteter Abschnitt, an dem das Wasserstoff/Luftgemisch abreagiert. Auf Höhe der Einspeisungsstelle befindet sich ein zweiter *Pt*-beschichteter Abschnitt, an dem das zusätzlich zugeführte Brenngas mit dem Luftsauerstoff abreagiert. Der eigentliche Reformerteil erstreckt sich dabei bis auf Höhe der ersten Brenngaszone, der weitaus längere obere Teil besteht aufgrund der benötigten längeren Verweilzeit aus der Wasser-Gas-Shift-Stufe.

Für die Temperaturmessung befindet sich auf der Reformiergasseite in Reaktormitte eine Thermohülse, in der ein Thermoelement axial verschoben werden kann. Desweiteren befindet sich auf der Reformiergasseite auf Höhe der ersten Brennzonen für jeden Kanal ein Seitenabzug zur Produktgasanalyse. Alle fünf Seitenabzüge werden über einen Sammler zusammengeführt.

Auf der Brenngasseite ist aufgrund der engen Kanalweite eine Unterbringung einer Thermohülse nicht möglich. Hier wird über in jeden Kanal seitlich eingeführte Thermolemente die Temperatur in etwa halber Kanaltiefe nach der ersten Brennzonen gemessen. Die Zwischeneinspeisung auf der Brenngasseite erfolgt über seitlich eingeführte Edelstahlkapillaren, wobei jeder Kanal einzeln über einen Verteiler versorgt wird.

Die in Abb. 9.6 gezeigten Katalysatorträger in Fischgrätstruktur wurden von einem Industriepartner mit den entsprechenden Katalysatoren beschichtet und zur Verfügung gestellt.

9.6.2 Versuchsanlage

Für die experimentelle Untersuchung der Methanol-Dampfreformierung im elektrisch beheizten Festbett- als auch im katalytischen Gegenstromreformer wurde eine neue Versuchsanlage gemäß Abb. 9.23, entwickelt und aufgebaut. Die Dosierung

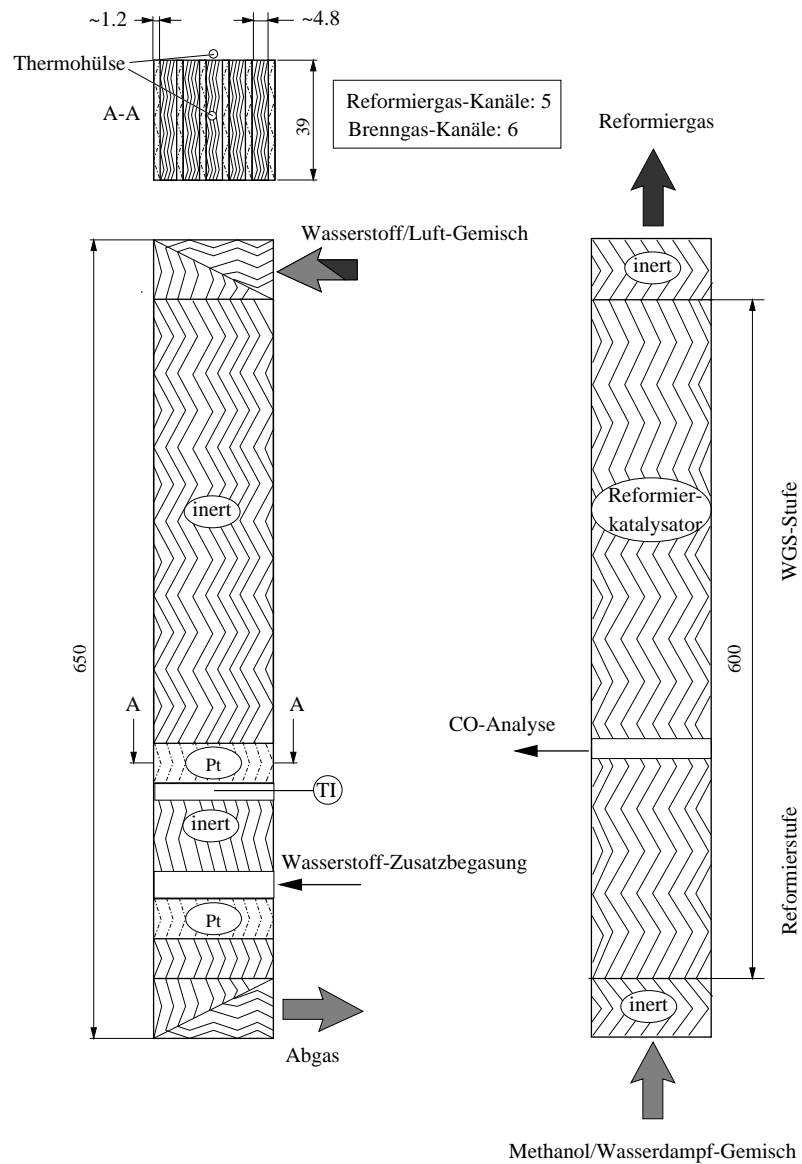


Abbildung 9.22: Skizze des Versuchsreaktor für die kombinierte Methanol-Dampf-Reformierung/WGS in der Gegenstromfahrweise.

der Flüssigkeiten erfolgt über Liquid-Flow-Controller der Fa. Bronkhorst, die Regelung über eine E-7100 Regeleinheit; der Vordruck wird über zwei getrennte Vorlagebehälter mit Hilfe eines Helium-Druckpolsters eingestellt. Die Verdampfung erfolgt getrennt in zwei elektrisch beheizten Kapillar-Verdampfern; die Konstruktion ist vom ICVT patentiert [41]. Über einen elektrischen Heizschlauch wird das Methanol-Dampf-Gemisch dem Reaktor auf der Reformiergasseite zugeführt.

Der Katalysator liegt zunächst in oxidiertem Zustand vor ($CuO/ZnO/Al_2O_3$), so daß eine stufenweise Reduzierung unter definierten Bedingungen erfolgen muss. Dabei wird im wesentlichen das Kupferoxid in einer exothermen Reaktion mit Wasserstoff (oder Kohlenmonoxid) zu Kupfer reduziert. Die dabei erforderlichen Temperaturen werden durch zwei um den Reaktor gewickelte elektrische Heizbänder eingestellt. Das Reduktionsgas Wasserstoff/Stickstoff wird mit Hilfe thermischer Massenflußregler der Fa. MKS dosiert. Im reduzierten Zustand wird der Katalysator permanent mit Stickstoff gespült, um eine Reoxidation zu verhindern. Die Dosierung von Luft und Wasserstoff auf der Brenngasseite erfolgt ebenfalls über thermische Massenflußregler.

Das Reformiergas wird über einen Heizschlauch in einen Kondensator geleitet, in dem überschüssiges Wasser und nicht umgesetztes Methanol auskondensiert und über einen Kondensatabscheider abgetrennt werden. Mit Hilfe eines thermischen Massenflußmessers der Fa. MKS wird die Gesamtmenge des trockenen Reformiergases gemessen. Der Massenflußmesser wurde zuvor mit Gas unterschiedlicher Zusammensetzungen an Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid kalibriert, da die tatsächliche Menge aufgrund des Meßprinzips von der Wärmekapazität der Gase abhängt. Die gesamte Anlage ist für Drücke bis maximal 5 bar absolut ausgelegt. Die Druckregelung der Anlage erfolgt mit Hilfe einer Druckregeleinheit (Regler 250, Drucksensor Baratron 750B, Regelventil 0248AC) der Fa. MKS nach dem Kondensatabscheider. Anschließend wird das Reformiergas katalytisch in einem Abgasmonolithen mit Luft verbrannt.

Vor dem Regelventil kann ein Teilstrom der Anlage zur Produktgasanalyse abgezogen werden. Die Analyse des trockenen Reformiergases erfolgt mit Hilfe einer WLD/NDIR-Einheit der Fa. Hartmann&Braun (WLD=Caldos, NDIR=Uras 14), wobei eine elektronische Querempfindlichkeitsverrechnung in Hinsicht auf das WLD-Signal erfolgt. Gemessen werden die Wasserstoff-, Kohlendioxid-, Kohlenmonoxid- und Methankonzentration. Die Messung der Methankonzentration soll ein frühzeitiges Erkennen der Methanisierungsreaktion erlauben.

Die gesamte Steuerung erfolgt über einen PC mit Hilfe der Software *Testpoint* der Fa. Keithley. Die elektrischen Signale der Temperaturfühler werden über Signalverstärker (Signalkonditionierungsmodul ADAM 3011 der Fa. Spectra) extern linearisiert und über ein 20-kanaliges Digitalmultimeter (DMM) der Fa. Keithley eingelesen. Das vom Drucksensor (kapazitiver Drucksensor der Fa. HAENNI) gelieferte Signal von 4 – 20 mA wird über einen hochgenauen Meßwiderstand von 500 Ω in eine Meßspannung gewandelt und ebenfalls über das DMM digitalisiert. Die Kommunikation des Multimeters mit dem PC erfolgt über eine IEEE-Einsteckkarte vom Typ KPCI-488 der Fa. Keithley, die Umrechnung der linearisierten Signale dementsprechend im PC.

Die Ansteuerung der Massenflußregler und Auswertung des Massenflußmessers wird mit einem Digitalregler 647-B der Fa. MKS vorgenommen; die Kommunikation mit dem PC geschieht wiederum über die IEEE-Schnittstelle. Die Temperaturregelung der Heizschläuche und Heizbänder übernimmt ein Digitalregler HT60 der Fa. Horst, die Rechnerverbindung erfolgt hier über die serielle Schnittstelle. Die Konzentrationsmessung der Analytikeinheit kann über eine A/D-Einheit (Multifunktionskarte DAS 1601 der Fa. Keithley) auf dem Rechner angezeigt werden.

9.6.3 Inbetriebnahme des Gegenstromreaktors

Vor der eigentlichen Inbetriebnahme des Reaktors muß der Katalysator reduziert werden. Begonnen wird mit einer Temperatur von 130°C und einem Wasserstoffanteil von 2 % in Stickstoff. Sobald der Wasserstoffanteil im Abgas die Eingangskonzentration erreicht hat, wird die Temperatur um ca. 20 K angehoben. Dieser Vorgang wird bis zu einer Temperatur von 250°C wiederholt. Anschließend wird der Wasserstoffanteil im Reduziergas schrittweise verdoppelt, bis mit reinem Wasserstoff reduziert wird. Die ganze Prozedur dauert für den Reaktor ca. 7 h . Die Aktivierung des Katalysators erfolgt nur einmal. Danach wird zwischen verschiedenen Versuchsläufen die Reformiergasseite permanent unter Stickstoff gespült, so daß eine Reoxidation verhindert wird.

Während der Inbetriebnahme des Reaktors wurde festgestellt, daß sich die als inert angenommenen Strukturen auf der Brenngasseite bezüglich der Wasserstoffoxidation als katalytisch aktiv erwiesen. Dadurch wurde bereits am Brenngas-Eintritt der gesamte Wasserstoff oxidiert, meßbar durch einen entsprechenden Temperaturanstieg. Somit konnte über die erste Brennzone keine gezielte Beeinflussung des Temperaturprofils erreicht werden.

Bezüglich der Zwischeneinspeisung verhielt sich der Reaktor qualitativ wie in der Simulation vorausberechnet (Abb. 9.25). Aufgrund der Wasserstoff-Einspeisung bei $x_{ZE} = 100\text{ mm}$ wird die Temperatur auf der Reformiergasseite, abhängig von der dosierten Wasserstoffmenge, auf über 300°C angehoben. Die Zulauftemperatur des Dampfgemisches betrug dabei $T_{ref}^{+} = 175 - 190^{\circ}\text{C}$. Im Shift-Teil des Reaktors wurde die Temperatur mit Hilfe des Heizbandes auf ca. 210°C eingestellt. Im Auslauf des Reformiergases wird das Produktgas durch den Zulauf der Brennluft von $T_{Br}^{+} = 90^{\circ}\text{C}$ bis auf 140°C abgekühlt.

Durch die Anhebung der Maximaltemperatur von 265°C auf 340°C über die eingespeiste Wasserstoffmenge läßt sich der Gesamtmethanolumsatz von 23 % auf fast 60 % steigern, gleichzeitig steigt jedoch auch die CO-Konzentration im Reformiergas von 1.9 % auf 3.2 % degressiv mit dem Umsatz an. In einer weiteren Versuchsreihe wurde über das Heizband im Bereich des Shift-Teils des Reaktors die Temperatur schrittweise angehoben, so daß sich die daraus resultierenden Temperaturprofile auf der Reformiergasseite, dargestellt in Abb. 9.27, ergaben. Die Maximaltemperaturen lagen dabei zwischen $310 - 340^{\circ}\text{C}$. Die zu den einzelnen Temperaturprofilen korres-

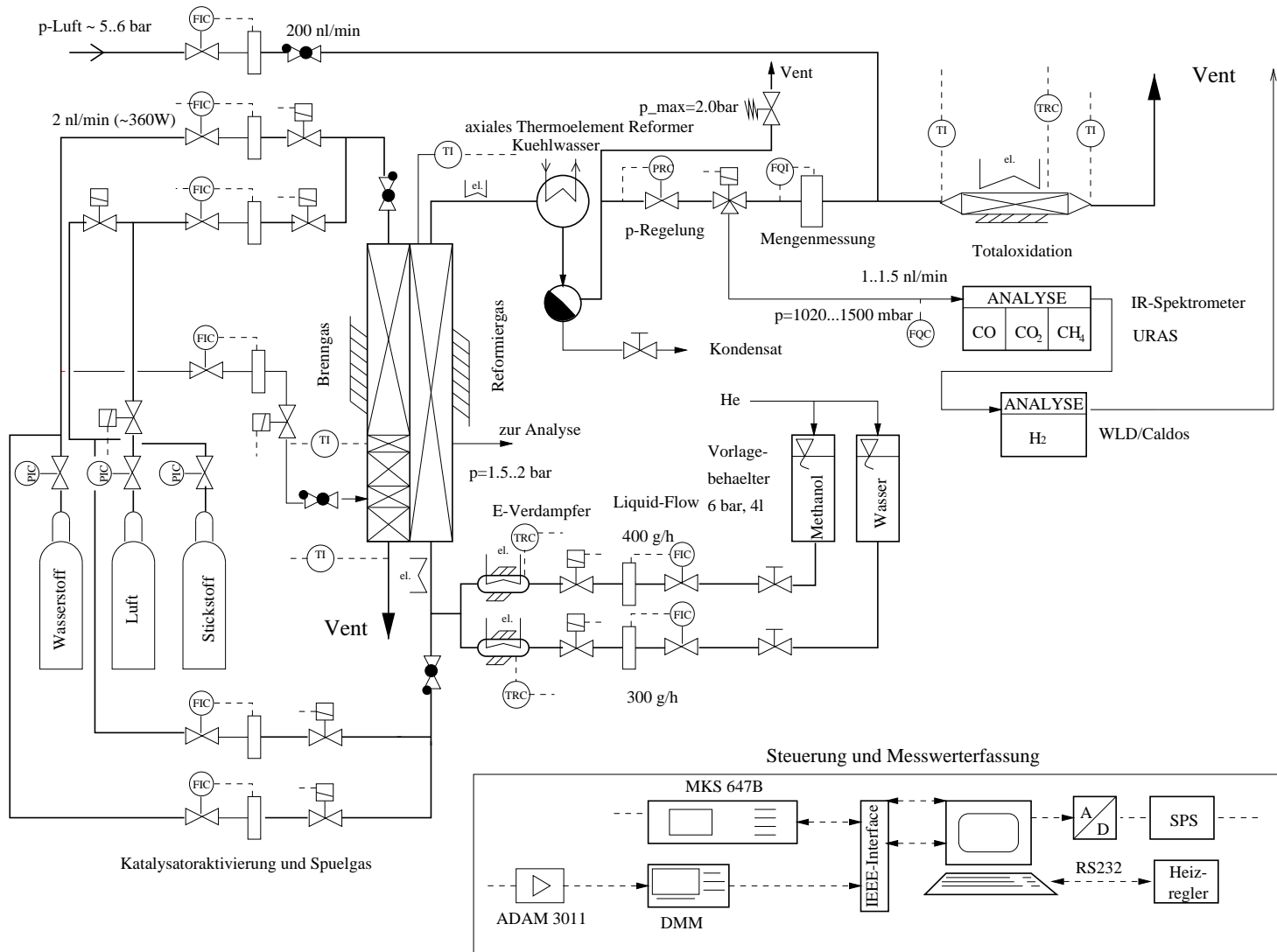


Abbildung 9.23: Fließbild der Versuchsanlage des Gegenstromreaktors.

pondierenden Methanolumsätze und CO -Austrittskonzentrationen sind in der Tabelle in Abb. 9.27 aufgelistet. Durch das Anheben der Temperatur im hinteren Teil des Reaktors ist somit eine deutliche Umsatzsteigerung auf maximal 86 % festzustellen, der CO -Gehalt nimmt dabei geringfügig ab, bleibt aber sehr hohem Niveau über 3.5 %, obwohl die Temperatur im Shift-Teil des Reaktors mit $260^\circ C$ für die Kinetik der Wassergas-Shift-Reaktion ausreichend hoch liegt und sich der Gleichgewichtswert bei ca. 2.5 % befindet.

In den ersten Versuchen nach der Inbetriebnahme des gefalteten Methanolreformers im Gegenstrombetrieb sind folgende Ergebnisse erzielt worden:

- Die prinzipielle Umsetzung des Reaktorkonzeptes sowie seine grundlegende Funktionstüchtigkeit konnte gezeigt werden.
- Die steilen Gradienten des reformiergasseitigen Temperaturverlaufs im Bereich der Zwischeneinspeisungsstelle deuten auf einen guten Wärmetransport zwischen den Brenngas- und Reformiergaskanälen hin. Die Geometrieoptimierung führte somit offensichtlich zu keiner Beeinträchtigung in Hinblick auf die Wärmeeinkopplung.
- Die erzielten Umsätze liegen hinter den berechneten Erwartungen zurück: der auf den ersten 100 mm aufgrund der Simulationen erwartete Umsatz sollte deutlich oberhalb 80 % liegen, experimentell konnte jedoch nur ein Umsatz von knapp 60 % realisiert werden; ein erheblicher Restumsatz fand im Shift-Teil des Reaktors nach Anheben der dortigen Temperatur statt.
- Der CO -Gehalt ist erwartungsgemäß stark von der Maximaltemperatur an der Einspeisungsstelle abhängig, eine CO -Konvertierung durch Shift-Reaktion war mit dem eingesetzten Katalysator nicht oder nur geringfügig möglich.

Als Ursachen und daraus resultierende Verbesserungsmöglichkeiten sind folgende Punkte zu nennen:

- Trotz unterstützender elektrischer Begleitheizung und Isolierung konnte auf der Brenngasseite ein radiales Temperaturprofil während der Versuche festgestellt werden, s. Abb. 9.22. Daher ist zu erwarten, daß die äußeren Reformiergaskanäle weniger zum Reaktionsumsatz beitragen als in der 1D-Simulation angenommen wurde.
- Die Haftung des gelieferten Katalysators auf dem Träger war bereits bei Einbau unzureichend, da größere Mengen an Katalysator vom Träger abplatzten. Auch schwankte die Belegungsdichte des Katalysators auf den einzelnen Metallblechen um fast 200 %, so daß die Aktivität einzelner Träger stark unterschiedlich war. Die Beschichtungstechnik muß daher weiter verbessert werden.
- Die Aktivität des Katalysators für die Reformierung war zu gering, bezüglich der Wassergas-Shift-Reaktion zeigte sich keine nennenswerte Aktivität. Neben der

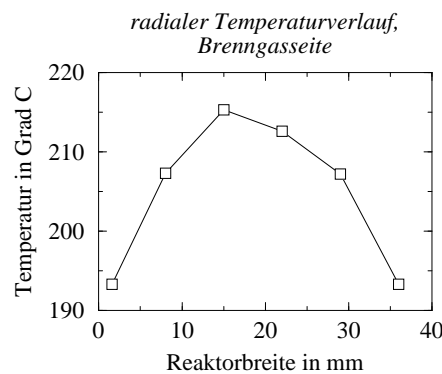


Abbildung 9.24: Radialer Temperaturverlauf auf der Brenngasseite im Bereich der ersten Brennzone, Meßstelle s. Abb. 9.22, Schnitt A.

Entwicklung eines aktiveren Reformierkatalysators sollte bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 250°C statt des Reformierkatalysators ein aktiver NTS-Katalysator eingesetzt werden. Dies setzt jedoch eine parallele Entwicklung eines beschichtbaren NTS-Katalysators voraus.

- Eine gezielte axiale Strukturierung auf der Brenngasseite war mit dem vorhandenen Trägermaterial nicht möglich, da sich die inerten, lediglich mit Wash-Coat beschichteten Fischgrätstrukturen der Fa. *Engelhard* bereits bei niedrigen Temperaturen um 90°C für die Wasserstoffoxidation aktiv erwiesen. In der Literatur konnten nachträglich Hinweise auf die Aktivität von $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ für die H_2 -Oxidation gefunden werden [88]. Zur Umgehung dieser Problematik könnte entweder auf Höhe der Einspeisungsstelle nachträglich eine weitere Zwischeneinspeisungsstelle angebracht oder ein anderes Brenngas mit höherer Aktivierungsenergie wie beispielsweise Propylen verwendet werden. Entsprechende Versuche sind in Abb. 9.28 dargestellt. Es zeigten sich hierbei die auch in den Simulationsstudien typischen Temperaturprofile. Die erzielten Umsätze von 60 – 80 % bei sehr hohen CO -Konzentrationen zeigen jedoch wiederum die schlechte Performance des eingesetzten Katalysators.

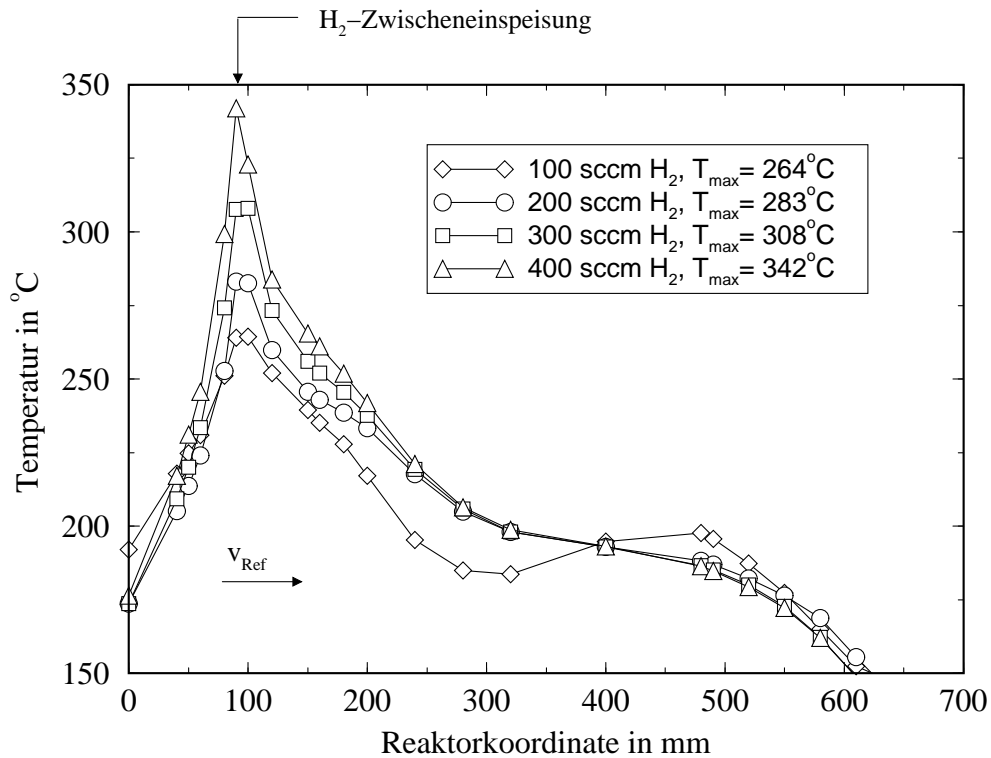


Abbildung 9.25: Gemessene Temperaturverläufe im Gegenstromreaktor auf der Reformiergasseite, nur mit Zwischeneinspeisung und elektrischer Begleitbeheizung bei $T_{H,2} = 200^{\circ}C$. Feedmassenstrom: $\dot{M} = 279 \frac{g}{h}$, $S/\dot{M} = 1.3$

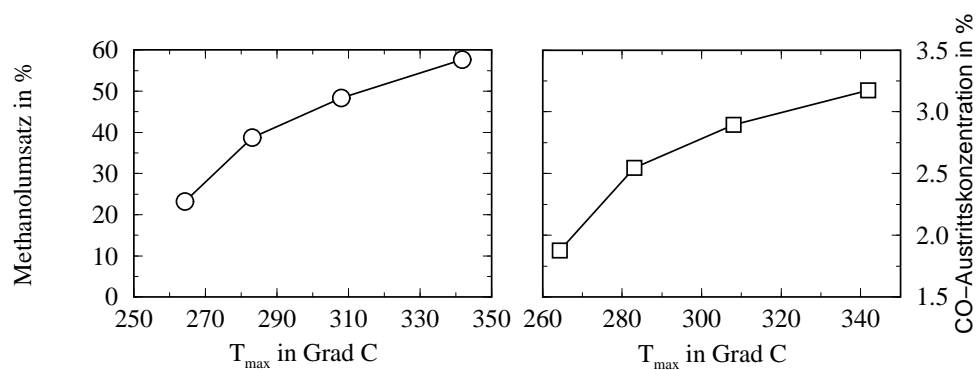


Abbildung 9.26: Abhängigkeit der CO-Austrittskonzentration und des Methanolumsatzes von der Maximaltemperatur an der Zwischeneinspeisungsstelle.

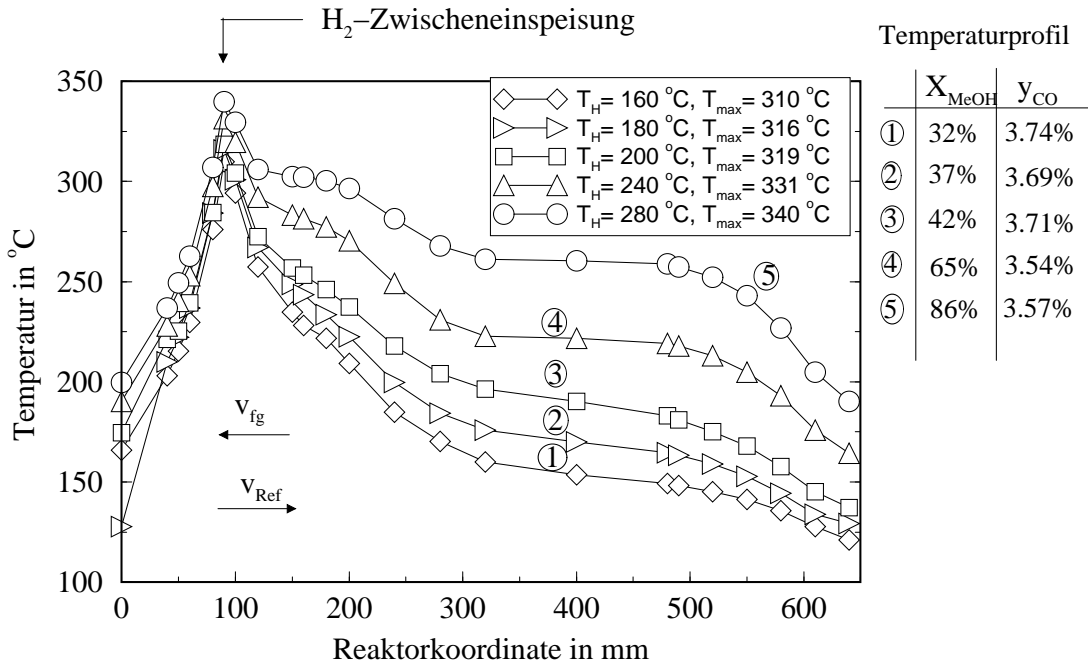


Abbildung 9.27: Eingestellte axiale Temperaturverläufe im Gegenstromreaktor, mit Zwischeneinspeisung und elektrischer Begleitbeheizung $T_{H,2}$. Feedmassenstrom: $\dot{M} = 279 \frac{g}{h}$, $S/M = 1.3$, $p_{abs} = 1.3 \text{ bar}$

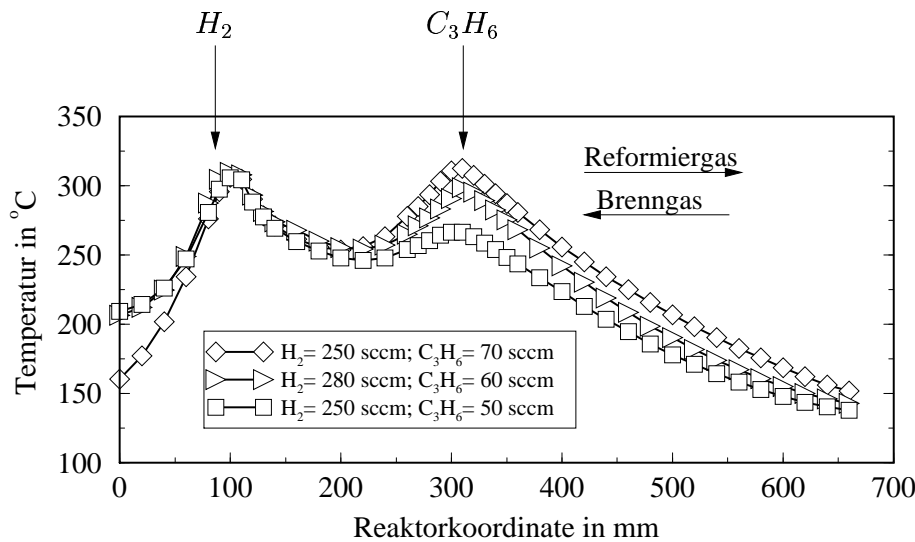


Abbildung 9.28: Beispielhafte Temperaturprofile auf der Reformiergasseite unter Verwendung von Propen als Brenngas an der ersten Brenngaszone. Erreichte Methanol-Umsätze: 60–80 %, CO-Konzentrationen: 5–6 Vol%. Feedmassenstrom: $\dot{M} = 279 \frac{g}{h}$, $S/M = 1.3$, $p_{abs} = 1.3 \text{ bar}$

9.7 Zusammenfassung und Bewertung

In dem letzten Kapitel wurde für die endotherme Methanolreformierung die Entwicklung eines neuen Reaktors, basierend auf dem Falтреaktor-Konzept, aufgezeigt. Der Reaktor vereint dabei sowohl die Reformierung als auch die Verbrennung von wasserstoffreichem Gas zur Bereitstellung der Reaktionswärme. Gleichzeitig ist in dem Reaktor eine Wassergas-Shift-Stufe zur CO -Grobreinigung des Reformiergases integriert. Mit Hilfe von Simulationsstudien konnten die Geometrie und Funktionalität des Reaktors im Vorfeld optimiert werden. Darauf aufbauend wurden ein Pilotreaktor, ausgelegt für 1 kW Wasserstoff (thermisch), sowie eine Versuchsanlage entwickelt. Die erste experimentelle Erprobung zeigte dabei noch nicht die Reaktorleistung wie sie durch die Simulationsstudien erwartet wurde. Die Gründe dafür wurden ausführlich in Abschn. 9.6.3 erörtert und weitere Verbesserungsvorschläge erbracht.

Insgesamt muß das Potenzial einer in den Gegenstromreaktor integrierten Shift-Stufe bei der niedrigen Temperatur der Methanolreformierung als eher gering eingeschätzt werden, solange nicht deutlich aktivere Niedertemperatur-Shift-Katalysatoren verfügbar sind. Statt dessen sollte das Temperaturprofil der Methanolreformierung weiter vergleichmäßigt werden, um einen hohen Methanolumsatz mit mäßiger CO -Entwicklung zu erreichen. Bei Reformierreaktionen, die deutlich höhere Temperaturen erfordern, wie die Ethanol- oder Benzinreformierung, läßt sich hingegen der prinzipielle Vorteil einer im Reformatablauf des Gegenstromreaktors integrierten Mitteltemperatur-Shiftstufe viel besser nutzen.

Anhang A

Einzelne Komponenten der Versuchsanlagen

A.1 Der Festbettrohrreaktor

A.2 Der katalytische Wandreaktor

A.3 Katalysatorträgerplattenpaar des Wandreaktors

A.4 Der Gegenstromreaktor

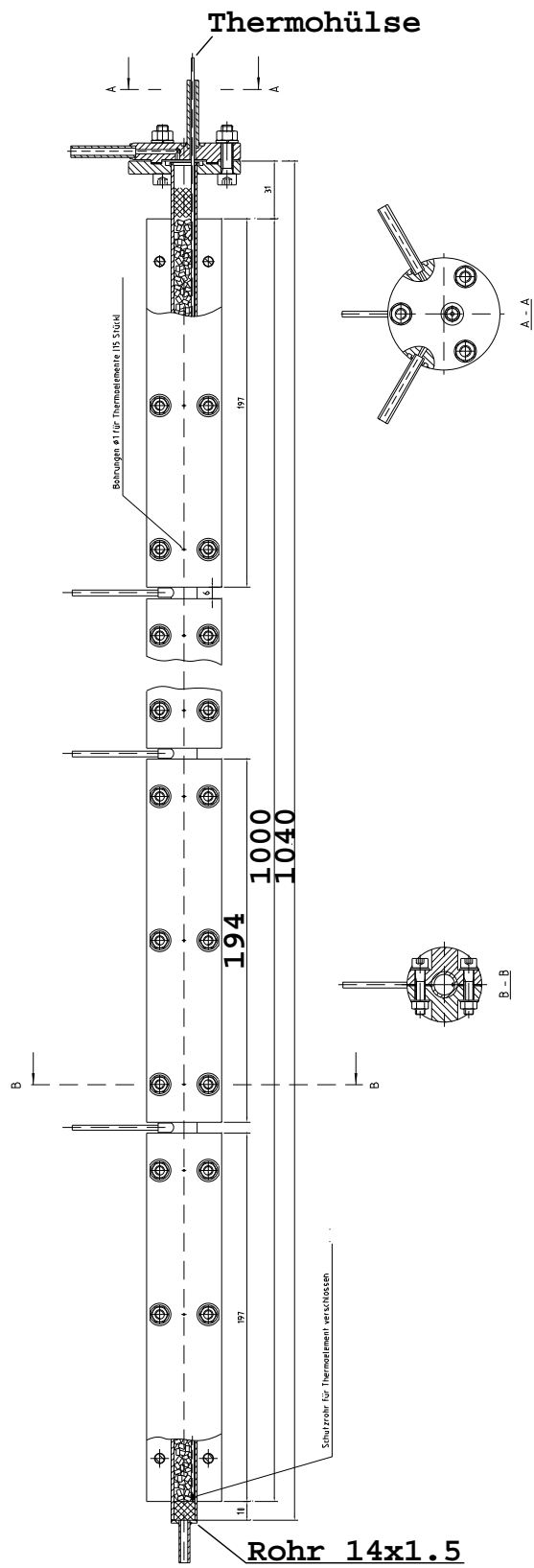


Abbildung A.1: Konstruktionsskizze des Zapfstellenrohrreaktors.

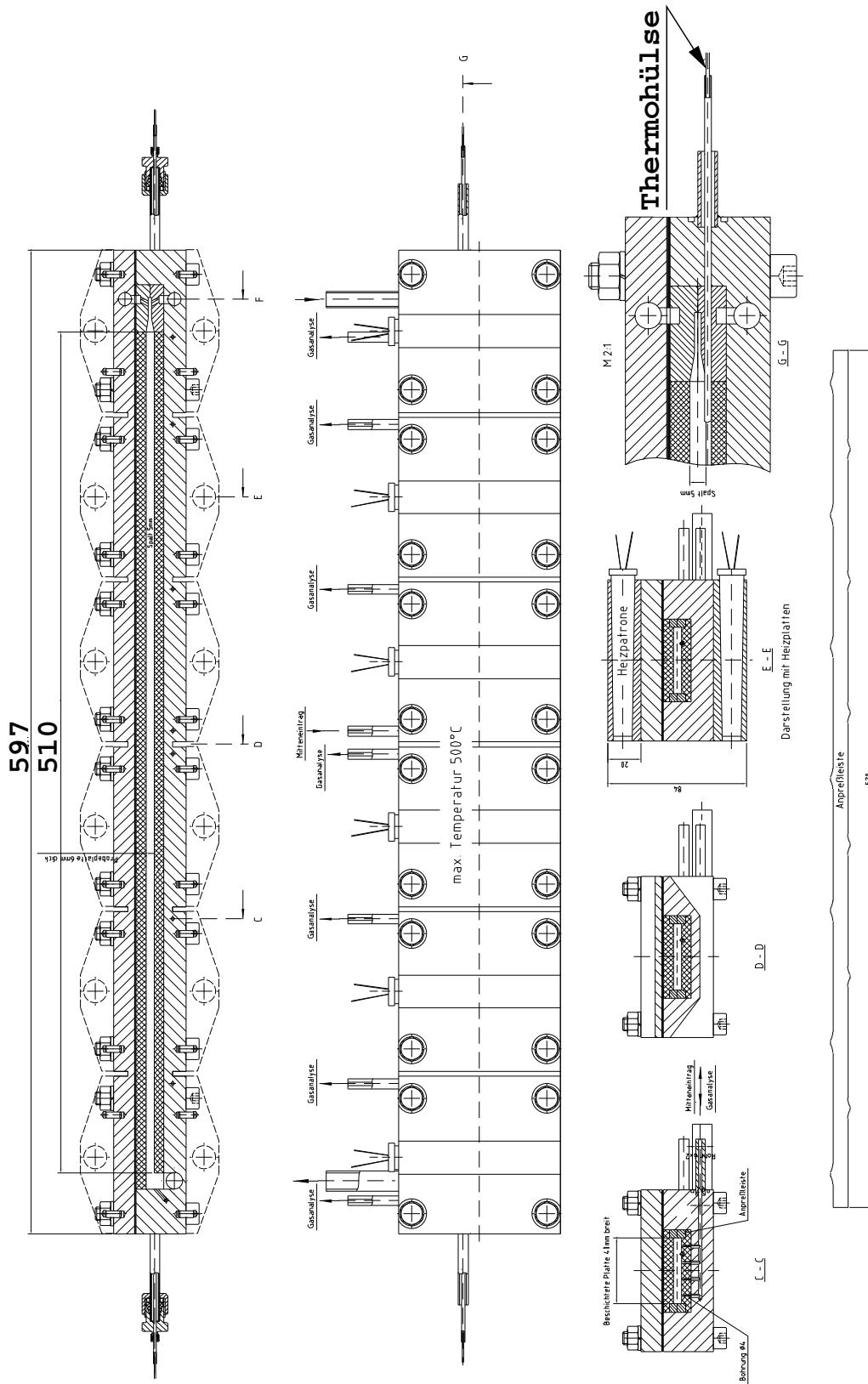


Abbildung A.2: Konstruktionsskizze des Zapfstellenwandreaktors.

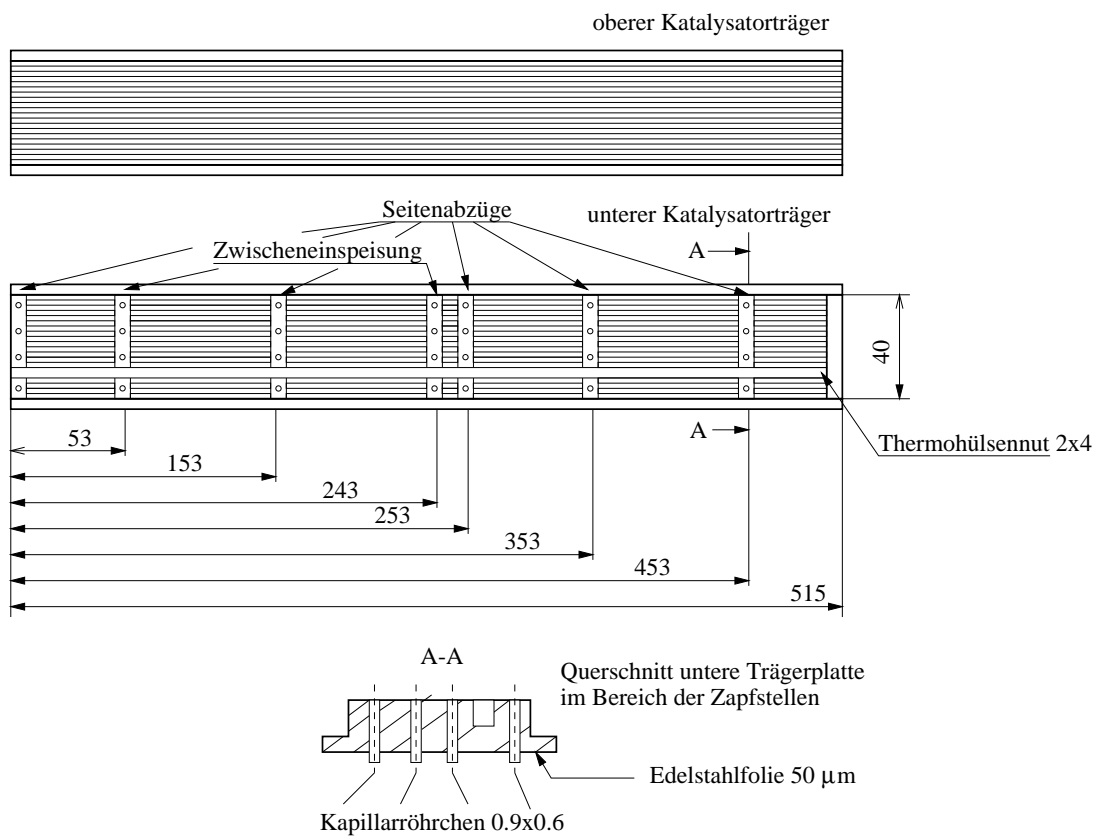


Abbildung A.3: Skizze eines Katalysatorträgerplattenpaares.

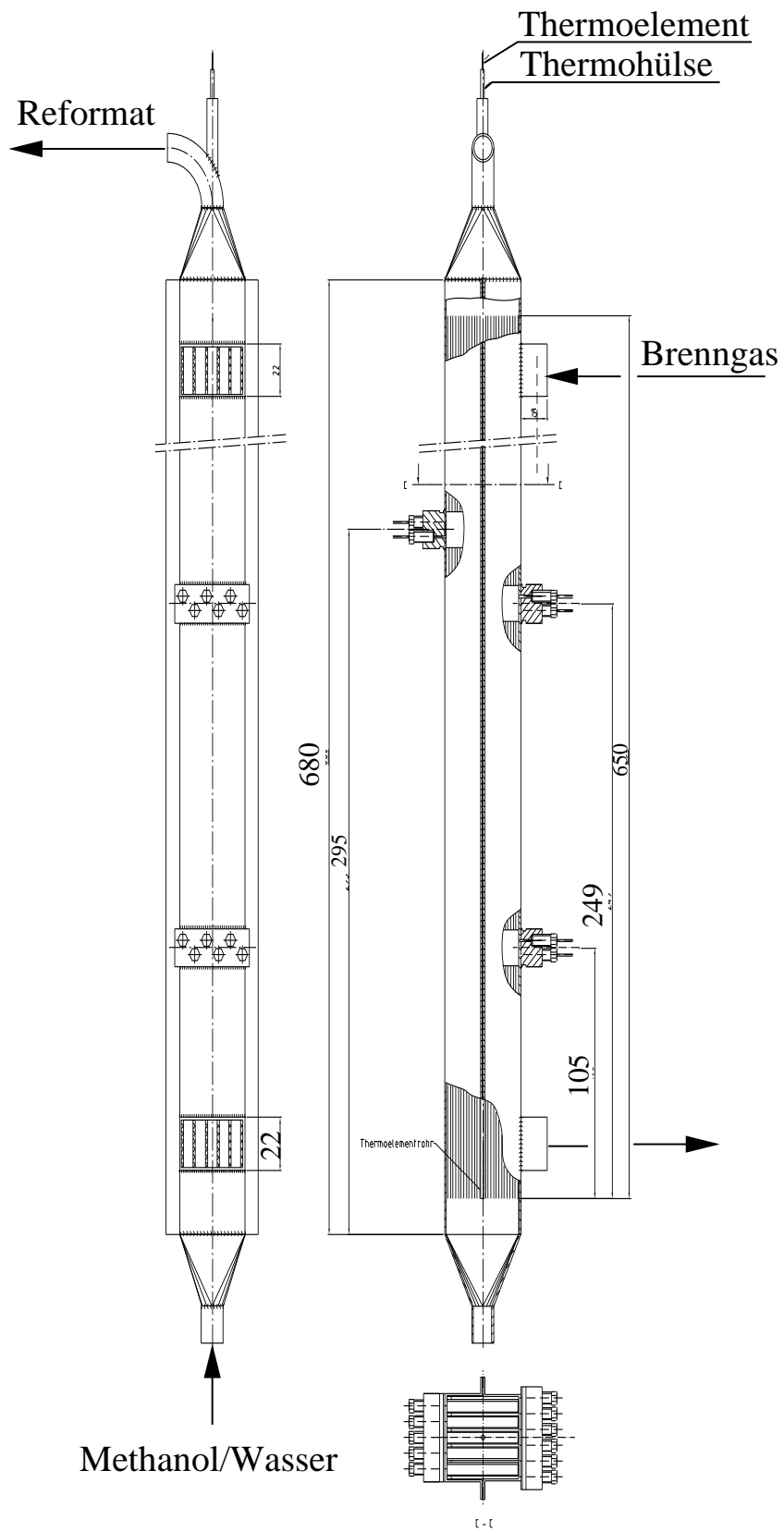


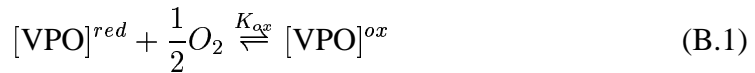
Abbildung A.4: Konstruktionsskizze des Gegenstromreaktors.

Anhang B

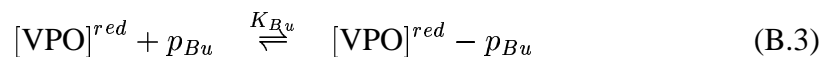
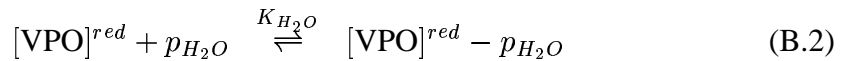
Herleitung kinetischer Modelle für die MSA-Synthese

B.1 Eley-Rideal-Modell von *Uihlein*

Das von *Uihlein* postulierte stationäre Modell der MSA-Synthese geht davon aus, daß chemisorbierter Sauerstoff die reduzierten aktiven Zentren des *VPO*-Katalysators wieder oxidiert. Der Katalysator fungiert dabei als Sauerstoffspeicher, wie auch in anderen Arbeiten mittlerweile bestätigt werden konnte [79]. Dabei wird nur ein Molekül Sauerstoff pro aktives Zentrum aufgenommen:



Weiterhin wird angenommen, daß Butan- und Wassermoleküle eine Reoxidation aktiver Zentren durch Adsorption behindern:



Die adsorptive Hemmung durch Butan und insbesondere Wasser konnte mittlerweile in einigen Arbeiten bestätigt werden. *Rodemerck* konnte darüberhinaus feststellen, daß auch Wasser seinen Sauerstoff mit dem Katalysator auszutauschen vermag [79]. Der Oxidationszustand des Katalysators hängt jedoch in erster Linie vom Partialdruck des Sauerstoffs in der Gasphase ab.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Oxidation von Gasphasen-Butan mit einem oxidierten aktiven Zentrum des Katalysators gemäß



so daß für die Synthesereaktion gilt

$$r_1 = k_{\text{MSA}} p_{\text{Bu}} [\text{VPO}]^{\text{ox}} \quad . \quad (\text{B.5})$$

Die Desorptionsgeschwindigkeit vom MSA spielt dabei keine Rolle bzw. ist so groß, daß sie vernachlässigt werden kann. Ebenso werden keine Zwischenstufen während der Oxidation durch Desorption freigesetzt. Weiterhin gilt

$$K_{ox} = \frac{[\text{VPO}]^{ox}}{[\text{VPO}]^{red} \sqrt{p_{O_2}}} \quad (\text{B.6})$$

$$K_{Bu} = \frac{[\text{VPO}] - p_{Bu}}{[\text{VPO}]^{red} p_{Bu}} \quad (\text{B.7})$$

$$K_{H_2O} = \frac{[\text{VPO}] - p_{H_2O}}{[\text{VPO}]^{red} p_{H_2O}} \quad (\text{B.8})$$

Die Oxidation von MSA und die Totaloxidation von Butan zu CO und CO_2 laufen nach dem gleichen Schema ab.

Die normierte Summe aller aktiven Zentren ergibt

$$[\text{VPO}]^{ox} + [\text{VPO}]^{red} + [\text{VPO}] - p_{H_2O} + [\text{VPO}] - p_{Bu} = 1 \quad (\text{B.9})$$

Damit läßt sich die normierte Anzahl der oxidierten aktiven Zentren $[\text{VPO}]^{ox}$ eliminieren

$$[\text{VPO}]^{ox} = \frac{K_{ox} \sqrt{p_{O_2}}}{1 + K_{ox} \sqrt{p_{O_2}} + K_{Bu} p_{Bu} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \quad (\text{B.10})$$

und man erhält

$$r_1 = \frac{k_{MSA} K_{ox} p_{Bu} \sqrt{p_{O_2}}}{1 + K_{Bu} p_{Bu} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{ox} \sqrt{p_{O_2}}} \quad (\text{B.11})$$

Weiterhin gibt *Uihlein* an, daß der Term $K_{ox} \sqrt{p_{O_2}} \ll 1$ vernachlässigbar klein sei. Die Konstanten $k_{MSA} \cdot K_{ox}$ werden zu k_1 zusammengezogen. Für den Exponenten der Sauerstoffabhängigkeit setzt *Uihlein* aufgrund besserer Anpassungen im Fall der MSA-Folgereaktion einen Wert von 0.25. In eigenen Anpassungsrechnungen konnte hier kein signifikanter Unterschied zwischen einem Exponenten 0.5 oder 0.25 erkannt werden.

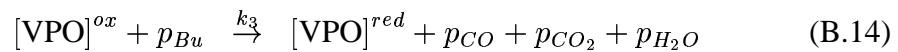
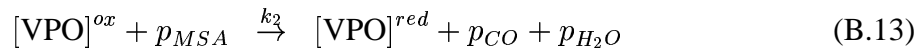
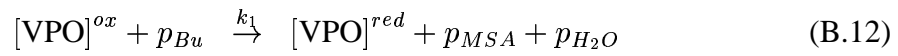
In seiner Form entspricht das so abgeleitete Kinetikmodell einem sog. Eley-Rideal-Mechanismus, wobei die Reoxidation des Katalysators über Gl. B.1 eingeführt wurde. In früheren Arbeiten von *Martin* [62] und *Schneider* [82] wurden ebenfalls Eley-Rideal-Mechanismen abgeleitet, wobei die Ausdrücke jeweils variieren.

B.2 Redox-Modell

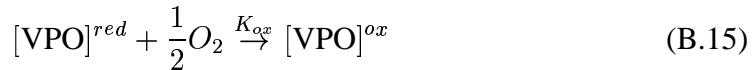
Mars und *van Krevelen* schlugen bereits 1954 in einer Veröffentlichung einen verallgemeinerten Kinetik-Ansatz für stark exotherme Gasphasenoxidationsprozesse vor [61]. Dieser beruht darauf, daß für die betrachtete Klasse der Vanadium-Oxidationskatalysatoren offenbar unabhängig von der zu oxidierenden Substanz die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators die entscheidende Rolle spielt. Untersucht wurden

dabei die Oxidation von Naphtalin zu PSA, von Schwefeldioxid mit Luft sowie die Oxidation von Benzol zu MSA. Seitdem wird in vielen Arbeiten bis heute ungebrochen an der Annahme eines solchen Mechanismus ebenso für die Butan-Oxidation an Vanadylpyrophosphat-Katalysatoren festgehalten [14, 82, 90, 79]. Durchsetzen konnte sich dieses Modell für die MSA-Synthese jedoch nie, weil der Modellausschluß meist über eine Parameter-Signifikanzanalyse erfolgte, wobei mit dem Redox-Modell immer sehr große Streuungen und systematische Abweichungen zu verzeichnen waren.

Unter der Annahme, daß ein (aromatischer) Kohlenwasserstoff mit dem oxidierten aktiven Zentrum zu einem oxidierten Kohlenwasserstoff und einem reduzierten Katalysatorzentrum reagiert, ergibt sich für die drei betrachteten Reaktionsschritte folgendes Reaktionsschema:



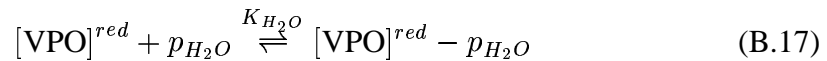
Die Reoxidation des Katalysators erfolgt wiederum gemäß



Weiterhin wird angenommen, daß sich die Geschwindigkeiten für Reoxidation und Reduktion des Katalysators im Gleichgewicht befinden:

$$K_{ox} [\text{VPO}]^{red} \sqrt{p_{O_2}} = [(k_1 + k_3)p_{Bu} + k_2 p_{MSA}] [\text{VPO}]^{ox} \quad (\text{B.16})$$

Desweiteren wird hier wiederum eine Hemmung durch Wasser angenommen:



Die Summe der normierten aktiven Zentren ergibt

$$[\text{VPO}]^{ox} + [\text{VPO}]^{red} + [\text{VPO}] - p_{H_2O} = 1 \quad (\text{B.18})$$

Die Eliminierung der unbekanntenen oxidierten aktiven Zentren ergibt

$$[\text{VPO}]^{ox} = \frac{K_{ox} \sqrt{p_{O_2}}}{[(k_1 + k_3)p_{Bu} + k_2 p_{MSA}](1 + K_{H_2O} p_{H_2O}) + K_{ox} \sqrt{p_{O_2}}} \quad (\text{B.19})$$

Damit können die Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet werden.

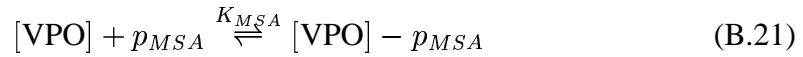
B.3 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Das von *Sharma* und *Cresswell* publizierte Modell kann mechanistisch wie folgt beschrieben werden, eine Ableitung und Erklärung ihres Modells erfolgte in ihrer Publikation jedoch nicht [86].

Butan aus der Gasphase reagiert mit einem aktiven Zentrum zum Endprodukt MSA:



Weiterhin wird angenommen, daß MSA mit dem aktiven Zentrum im Adsorptions- bzw. Desorptionsgleichgewicht liegt:



Die Summe der normierten aktiven Zentren ergibt wiederum

$$[\text{VPO}] + [\text{VPO}] - p_{MSA} = 1 \quad (\text{B.22})$$

Für die Synthesereaktion gilt

$$r_1 = k_1 [\text{VPO}] p_{Bu} \quad (\text{B.23})$$

Auflösen nach der unbekanntenen Konzentration $[\text{VPO}]$ liefert

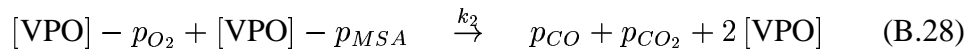
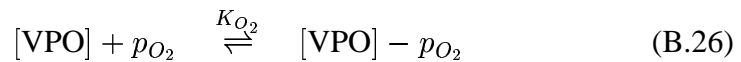
$$[\text{VPO}] = \frac{1}{1 + K_{MSA} p_{MSA}} \quad (\text{B.24})$$

Sharma und *Cresswell* führten weiterhin eine exponentielle Abhängigkeit bezüglich des Butan-Partialdruckes ein, so daß sie letztendlich erhalten:

$$r_1 = \frac{k_1 p_{Bu}^{0,54}}{1 + K_{MSA} p_{MSA}} \quad (\text{B.25})$$

Mit zunehmender Butankonzentration wird die Reaktionsgeschwindigkeit somit immer langsamer, was ebenso einer Hemmung durch adsorbiertes Butan entspricht.

Die Folgereaktion kann wie folgt erklärt werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Oberflächenreaktion von adsorbierten Sauerstoff und MSA:



Es gilt

$$r_2 = k_2 [\text{VPO}] - p_{O_2} [\text{VPO}] - p_{MSA} \quad (\text{B.29})$$

Mit

$$K_{O_2} = \frac{[\text{VPO}] - p_{O_2}}{[\text{VPO}] \cdot p_{O_2}} \quad (\text{B.30})$$

$$K_{MSA} = \frac{[\text{VPO}] - p_{MSA}}{[\text{VPO}] \cdot p_{MSA}} \quad (\text{B.31})$$

$$1 = [\text{VPO}] + [\text{VPO}] - p_{MSA} + [\text{VPO}] - p_{O_2} \quad (\text{B.32})$$

erhält man für die unbekannte Oberflächenkonzentration [VPO]

$$[\text{VPO}] = \frac{1}{1 + K_{O_2} p_{O_2} + K_{MSA} p_{MSA}} \quad (\text{B.33})$$

Daraus folgt letztendlich

$$r_2 = \frac{k_2^* p_{MSA} p_{O_2}}{(1 + K_{O_2} p_{O_2} + K_{MSA} p_{MSA})^2} \quad (\text{B.34})$$

Sharma und *Cresswell* konnten für O_2 -Konzentrationen oberhalb 15 Vol% im Feed keine Sauerstoffabhängigkeit feststellen, so daß bezüglich der Sauerstoffkonzentration eine Abhängigkeit nullter Ordnung besteht und die entsprechenden Terme herausfallen und man erhält

$$r_2 = \frac{k_2^* p_{MSA}}{(1 + K_{MSA} p_{MSA})^2} \quad (\text{B.35})$$

Die Adsorptionskonstante wird mit $K_{MSA} = 310 \frac{1}{\text{atm}}$ angegeben, so daß sich das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_{MSA} = 3.18 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ bzw. bei Normaldruck bei $y_{MSA} = 0.314 \%$ befindet. Solche Werte werden üblicherweise je nach Butan-Eingangskonzentration in der Hauptreaktionszone erreicht. Dadurch läßt sich auch der starke Selektivitätsabfall in den Simulationsrechnungen in der Nähe des Hot-Spots auf Basis dieses Modells erklären. Mit größerer MSA-Konzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit hyperbolischen Charakter an, so daß die Folgereaktion immer stärker abfällt, je mehr MSA produziert wird. Daher ist auch der schwache Selektivitätsabfall im isothermem Auslauf des Reaktors zu deuten. Daß mit zunehmender Butanzkonzentration die Selektivität mit diesem Modell abfällt, während die Messungen einen anderen Trend belegen (s. Abb. 6.7), kann durch die modellmäßig falsch interpretierte Totaloxidation

$$r_3 = k_3 p_{Bu}^{0.54} \quad (\text{B.36})$$

erklärt werden. Unter Vernachlässigung der Folgereaktion verhält sich die Selektivität nach folgender Abschätzung:

$$S_{MSA} = \frac{r_1}{r_3} = \frac{k_1 / (1 + K_{MSA} p_{MSA})}{k_3} \approx \frac{C}{1 + K_{MSA} p_{MSA}} \quad (\text{B.37})$$

Sind die Synthesereaktion r_1 und die Nebenreaktion r_3 gleich hoch aktiviert, eine Annahme, die nach eigenen Anpassungsrechnungen sowie der vorausgesetzten von *Sharma* gerechtfertigt ist, kürzen sich die Aktivitätskonstanten heraus. Da mit zunehmender Butan-Konzentration auch die MSA-Konzentration insgesamt ansteigt, sinkt nach Gl. B.37 auch die Selektivität ab. Dies steht im Widerspruch mit den Ergebnissen hier als auch mit den Ergebnissen von *Uihlein*. Eine Sauerstoffabhängigkeit kann mit diesem Modell natürlich nicht wiedergegeben werden. Ebenso scheint die Annahme einer Reaktionsordnung von Butan kleiner eins auch für hohe Sauerstoffkonzentrationen eher willkürlich. *Gobina* und *Mearns* [45] stellten in ihren Arbeiten eine Reaktionsordnung von eins bezüglich Butan fest und bestätigten damit die Arbeiten von *Buchanan*

und *Sundaresan* [14]. Insgesamt scheint das Modell von *Sharma* und *Cresswell* als das mechanistisch unwahrscheinlichste. Die Tatsache, daß das Modell von *Sharma* dennoch die Meßwerte z. T. gut wiedergeben kann, insbesondere die Temperaturabhängigkeit, legt den Schluß nahe, daß für stationäre Festbettreaktoren, die mit geringen Butankonzentrationen unter $y_{Bu} < 2 \text{ Vol}\%$ und Luftsauerstoff gefahren werden, eine einfache Modellierung, wenn nicht sogar ein einfacher Potenzansatz, ausreichend ist. Der Mechanismus selber ist wohl kompliziert, aber meßtechnisch nur schwer erfaßbar.

B.4 Weitere Ergebnisse der Optimierungsrechnungen im Wandreaktor

B.4.1 Eley-Rideal-Modell

k_1^0	=	$2.79 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_2^0	=	$7.95 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_3^0	=	$4.13 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
E_1/\mathcal{R}	=	11502	K
E_2/\mathcal{R}	=	13076	K
E_3/\mathcal{R}	=	12321	K
K_{Bu}	=	$1.19 \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{\text{Pa}}$
K_{H_2O}	=	$1.16 \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{\text{Pa}}$

Tabelle B.1: Kinetikparameter des Eley-Rideal-Modells nach Uihlein ermittelt mit dem vollständigen Datensatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 6$.

k_1^0	=	$1.03 \cdot 10^{-2}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_2^0	=	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_3^0	=	$5.24 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
E_1/\mathcal{R}	=	12003	K
E_2/\mathcal{R}	=	13406	K
E_3/\mathcal{R}	=	11743	K
K_{Bu}	=	$3.27 \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{\text{Pa}}$
K_{H_2O}	=	$2.02 \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{\text{Pa}}$

Tabelle B.2: Kinetikparameter des Eley-Rideal-Modells nach Uihlein ermittelt mit dem vollständigen Datensatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.5$, $n = 5.0$.

190 ANHANG B. HERLEITUNG KINETISCHER MODELLE FÜR DIE MSA-SYNTHESE

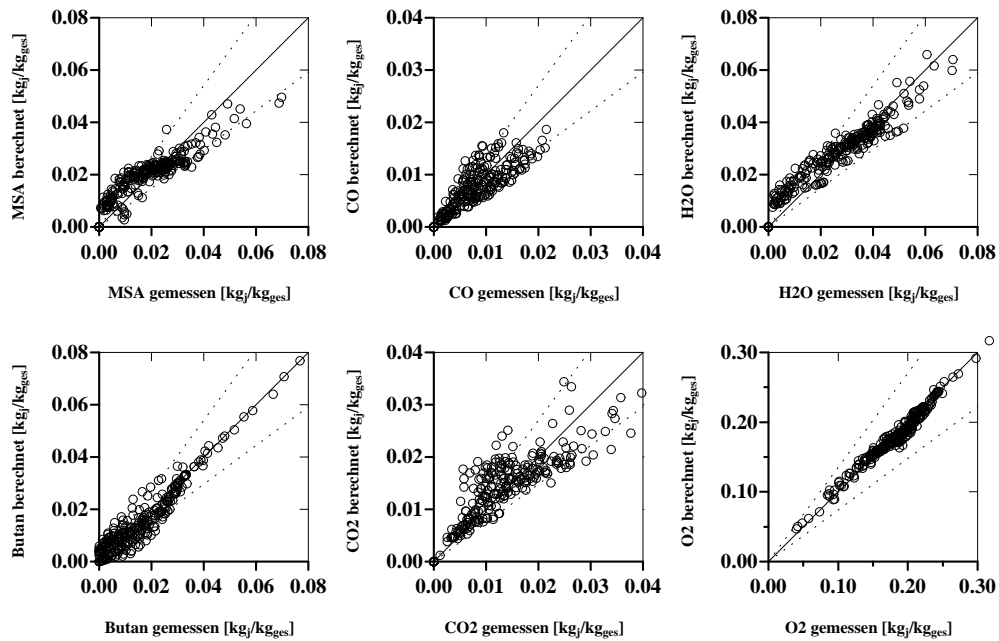


Abbildung B.1: Paritätsdiagramme der einzelnen Komponenten. Kinetikmodell: Eley-Rideal nach Uihlein. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 6.0$. Kinetikparameter nach Tab B.1.

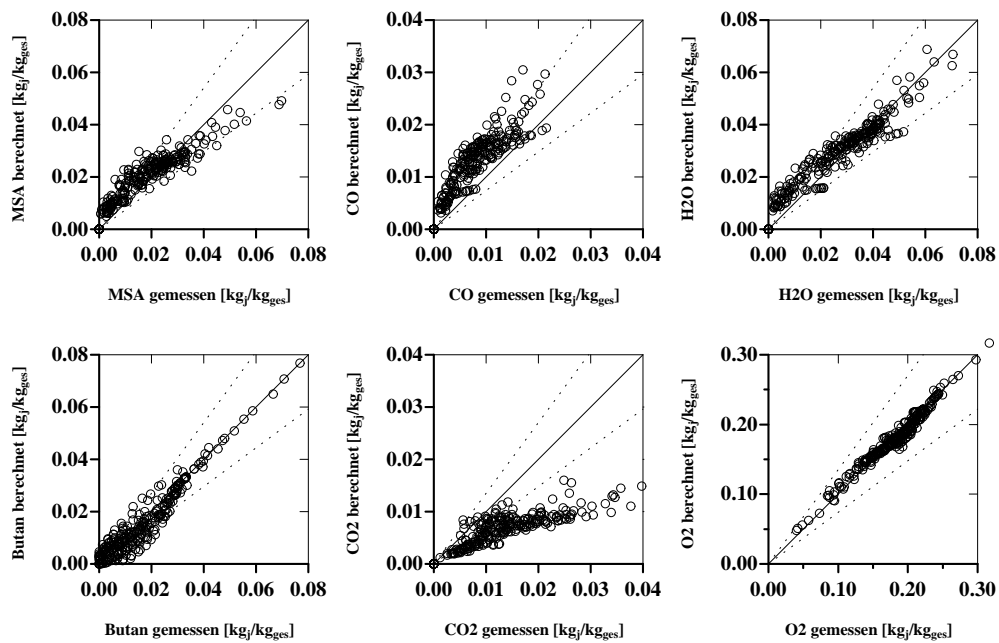


Abbildung B.2: Paritätsdiagramme der einzelnen Komponenten. Kinetikmodell: Eley-Rideal nach Uihlein. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.5$, $n = 5.0$. Kinetikparameter nach Tab B.2.

B.4.2 Langmuir-Hinshelwood-Modell

k_1^0	=	$3.11 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec atm}^{\alpha_1}}$
k_2^0	=	$3.94 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec atm}}$
k_3^0	=	$2.05 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec atm}^{\alpha_3}}$
E_1/\mathcal{R}	=	11422 K
E_2/\mathcal{R}	=	16480 K
E_3/\mathcal{R}	=	11775 K
K_{MSA}	=	$261 \frac{1}{\text{atm}}$
α_1	=	0.90
α_3	=	0.62

Tabelle B.3: Kinetikparameter des Sharma-Modells ermittelt mit dem vollständigen Datensatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 6.0$.

k_1^0	=	$2.51 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec atm}^{\alpha_1}}$
k_2^0	=	$7.65 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec atm}}$
k_3^0	=	$3.99 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ sec atm}^{\alpha_3}}$
E_1/\mathcal{R}	=	12003 K
E_2/\mathcal{R}	=	18024 K
E_3/\mathcal{R}	=	11197 K
K_{MSA}	=	$268 \frac{1}{\text{atm}}$
α_1	=	0.86
α_3	=	0.78

Tabelle B.4: Kinetikparameter des Sharma-Modells ermittelt mit dem vollständigen Datensatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.5$, $n = 5.0$.

192 ANHANG B. HERLEITUNG KINETISCHER MODELLE FÜR DIE MSA-SYNTHESE

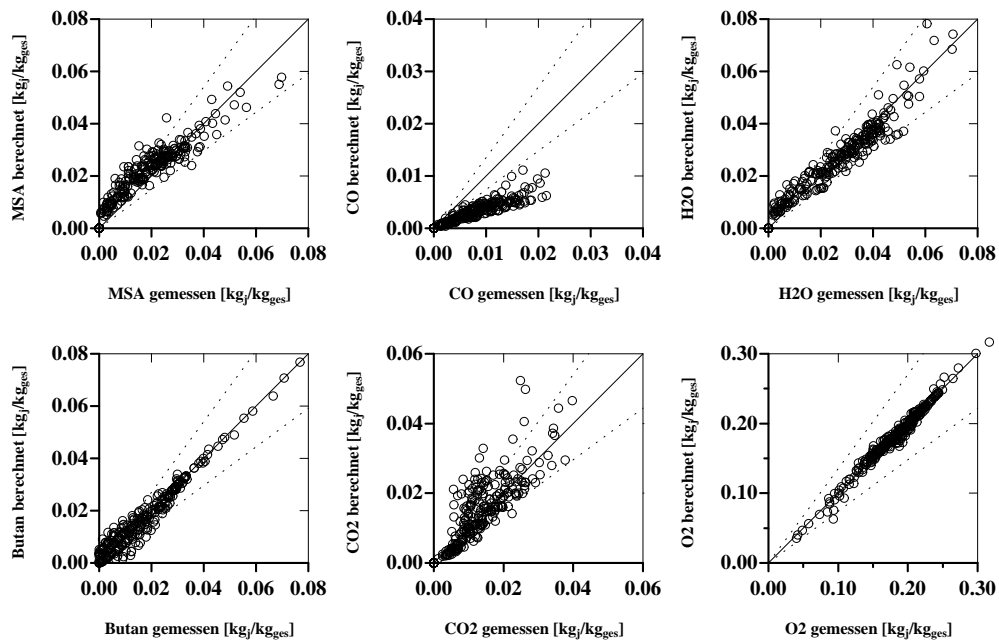


Abbildung B.3: Paritätsdiagramme der einzelnen Komponenten. Kinetikmodell: Sharma. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 6.0$. Kinetikparameter nach Tab B.3.

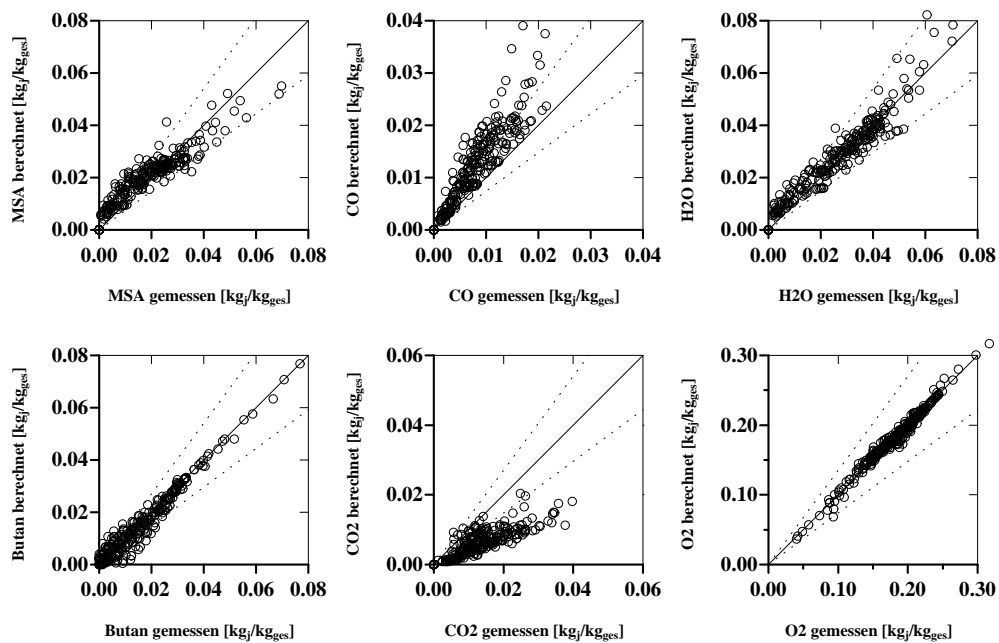


Abbildung B.4: Paritätsdiagramme der einzelnen Komponenten. Kinetikmodell: Sharma. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.5$, $n = 5.0$. Kinetikparameter nach Tab B.4.

B.4.3 Redoxmodell

k_1^0	=	$8.13 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_2^0	=	$4.76 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_3^0	=	$1.82 \cdot 10^{-1} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_{ox}^0	=	$2.49 \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}^{0.5}}$
E_1/\mathcal{R}	=	13069 K
E_2/\mathcal{R}	=	12081 K
E_3/\mathcal{R}	=	14195 K
E_{ox}/\mathcal{R}	=	10494 K
K_{H_2O}	=	$8.05 \cdot 10^{-3} \frac{1}{Pa}$

Tabelle B.5: Kinetikparameter des detaillierten Redoxmodells ermittelt mit dem vollständigen Datensatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 6.0$.

k_1^0	=	$7.36 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_2^0	=	$3.47 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_3^0	=	$1.38 \cdot 10^{-1} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}}$
k_{ox}^0	=	$2.52 \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{sec Pa}^{0.5}}$
E_1/\mathcal{R}	=	13042 K
E_2/\mathcal{R}	=	11007 K
E_3/\mathcal{R}	=	13793 K
E_{ox}/\mathcal{R}	=	10316 K
K_{H_2O}	=	$1.09 \cdot 10^{-2} \frac{1}{Pa}$

Tabelle B.6: Kinetikparameter des detaillierten Redoxmodells ermittelt mit dem vollständigen Datensatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.5$, $n = 5.0$.

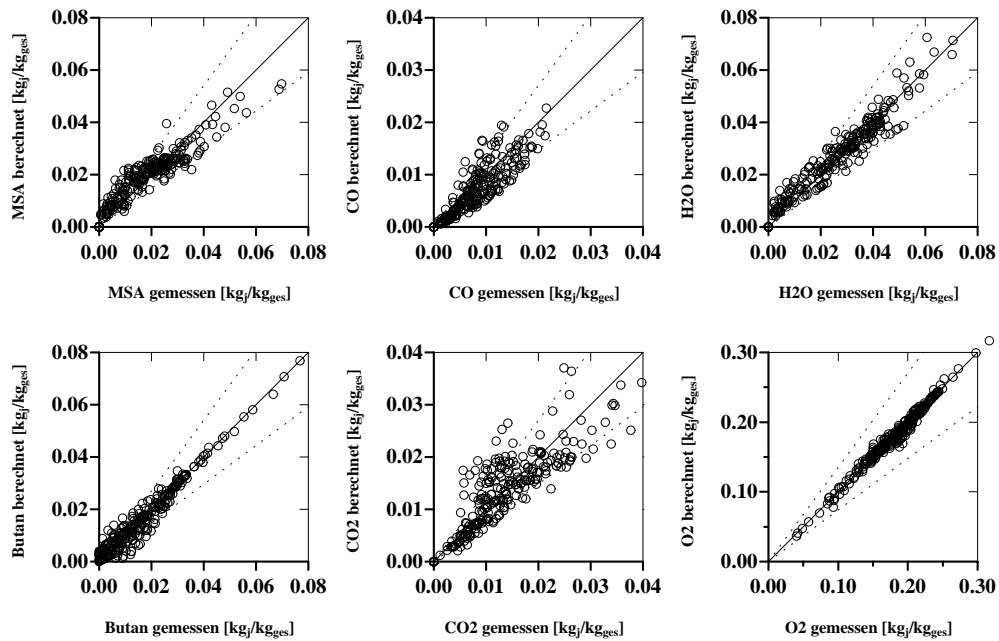


Abbildung B.5: Paritätsdiagramme der einzelnen Komponenten. Kinetikmodell: Redoxansatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.0$, $n = 6.0$. Kinetikparameter nach Tab B.5.

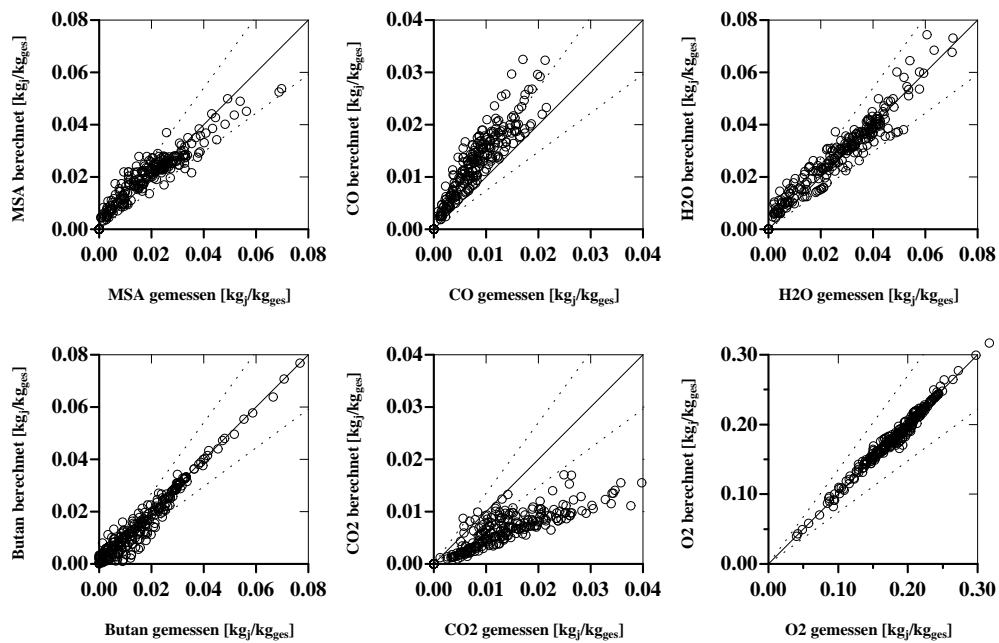


Abbildung B.6: Paritätsdiagramme der einzelnen Komponenten. Kinetikmodell: Redoxansatz. Stöchiometrische Koeffizienten: $p = 1.5$, $n = 5.0$. Kinetikparameter nach Tab B.6.

Anhang C

Geometrieparameter

C.1 Zur Geometrie des katalytischen Wandreaktors der MSA-Synthese

Für die Berechnung eines katalytischen Wandreaktors wird repräsentativ ein einzelner Spalt betrachtet. Eine schematische Darstellung des gekühlten Wandreaktors ist in Abb. C.1 dargestellt.

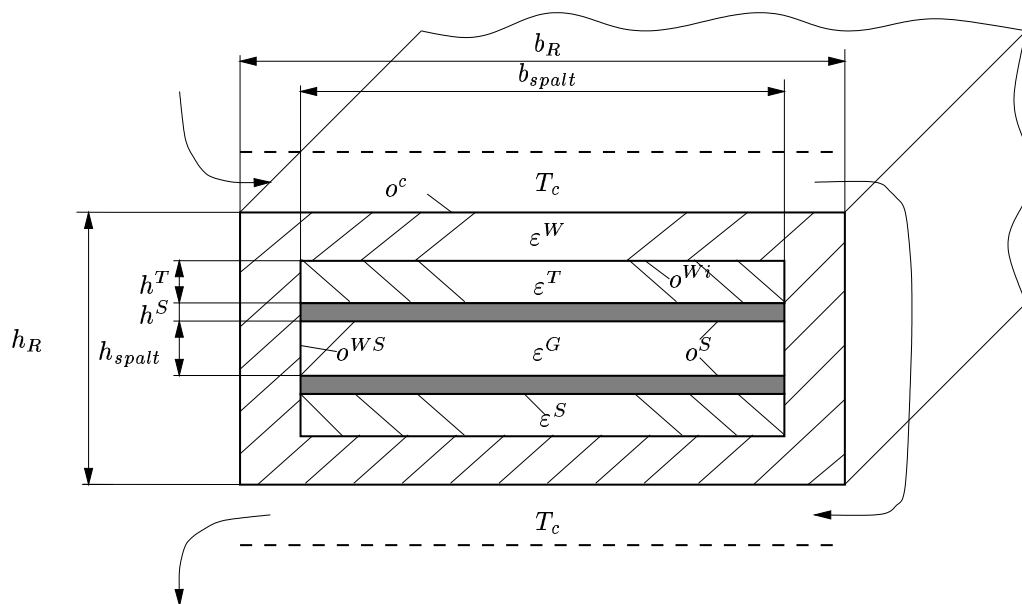


Abbildung C.1: Skizze des katalytischen Wandreaktors zur Ableitung der Geometrieparameter.

C.1.1 Berechnung der Phasenanteile

Die Gesamtquerschnittsfläche berechnet sich zu

$$A_R = h_R b_R \quad . \quad (C.1)$$

Daraus lassen sich die Phasenanteile wie folgt herleiten:

$$\varepsilon^G = \frac{b_{spalt} h_{spalt}}{A_R} \quad (C.2)$$

$$\varepsilon^S = \frac{2 h^S b_{spalt}}{A_R} \quad (C.3)$$

$$\varepsilon^T = \frac{2 h^T b_{spalt}}{A_R} \quad (C.4)$$

$$\varepsilon^W = \frac{h_R \cdot b_R - b_{spalt} (2 (h^T + h^S) + h_{spalt})}{A_R} \quad (C.5)$$

$$= 1 - \varepsilon^G - \varepsilon^S - \varepsilon^T \quad (C.6)$$

C.1.2 Berechnung der geometrischen Oberflächen

Die spezifischen Oberflächen zur Berechnung der Wärme- und Stoffaustauschströme werden auf das gesamte Bilanz-Reaktorvolumen V_R bezogen.

Für die Austauschfläche zwischen Gasraum und Katalysator ergibt sich mit den Bezeichnungen aus Abb. C.1:

$$o^S = \frac{2 b_{spalt}}{A_R} \quad (C.7)$$

Für die Austauschfläche zwischen Katalysatorträger und Reaktormantel erhält man:

$$o^{Wi} = \frac{2 (b_{spalt} + 2 h^T)}{A_R} \quad (C.8)$$

Die spezifische Oberfläche zwischen Gasraum und Reaktormantel berechnet sich aus

$$o^{WS} = \frac{2 h_{spalt}}{A_R} \quad (C.9)$$

C.1.3 Berechnung der Wärmeleitungsströme im Wandreaktor

Die Verkopplung der Energiebilanzen der Feststoffphasen erfolgt in diesem Modell über einen stationären Wärmeleitungsansatz:

$$\dot{q} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \quad (C.10)$$

Die Gradienten über die einzelnen Schichtdicken fallen dabei linear ab. Unter der Annahme einer idealen Kontaktierung der einzelnen Phasen sind die Kontakttemperaturen

zwischen Katalysator und dem Träger sowie zwischen dem Träger und der Reaktorwand gleich groß. Weiterhin werden die Bilanztemperaturen als mittlere Temperaturen der einzelnen Phasen angesetzt. Eine Darstellung der einzelnen Temperaturen und der damit verbundenen Wärmestromdichten ist in Abb. C.2 dargestellt.

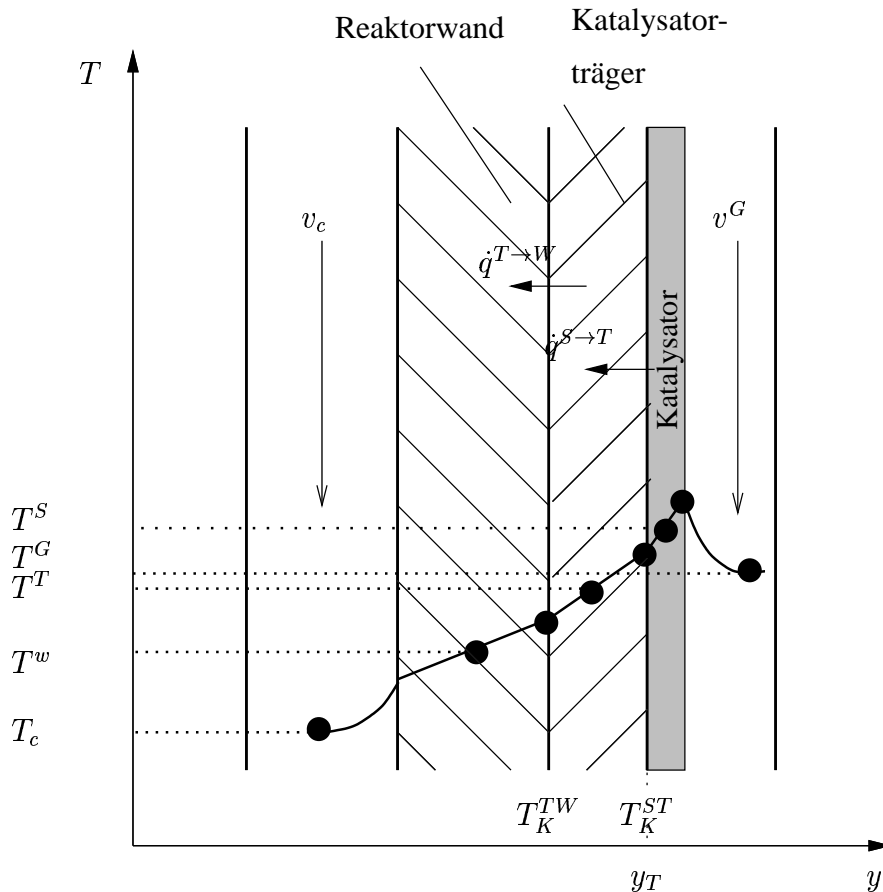


Abbildung C.2: Skizze zur Berechnung der Wärmeleitungsströme durch die einzelnen Reaktorschichten.

Für den Wärmeaustausch zwischen Katalysatorphase und Katalysatorträger erhält man:

$$\dot{q}^{S \rightarrow T} = \lambda^S \frac{T^S - T_K^{ST}}{h^S/2} \quad (\text{C.11})$$

Analog berechnet sich der Wärmestrom zwischen Katalysatorträger und Reaktormantel zu

$$\dot{q}^{T \rightarrow W} = \lambda^T \frac{T_K^{ST} - T_K^{TW}}{h^T} \quad (\text{C.12})$$

Die für diese Berechnung erforderlichen Kontakttemperaturen lassen sich aus der Bedingung ermitteln, daß die Wärmeströme an den Kontaktflächen gleich groß sein

müssen; da die Flächen an den Kontaktstellen die selben sind, gilt die gleiche Bedingung für die Wärmestromdichten. Für die Berechnung der Kontakttemperatur zwischen Katalysator und Katalysatorträger erhält man:

$$\dot{q}^{S \rightarrow T} \Big|_{y=y_T^+} = -\lambda^S \frac{\partial T^S}{\partial y} \Big|_{y=y_T^+} = -\lambda^S \frac{T^S - T_K^{ST}}{h^S/2} \quad (\text{C.13})$$

$$\dot{q}^{T \rightarrow W} \Big|_{y=y_T^-} = -\lambda^T \frac{\partial T^T}{\partial y} \Big|_{y=y_T^-} = -\lambda^T \frac{T_K^{ST} - T^T}{h^T/2} \quad (\text{C.14})$$

Durch Gleichsetzen erhält man für die Kontakttemperatur T_K^{ST} :

$$T_K^{ST} = \frac{\lambda^S T^S + \lambda^T T^T \frac{h^S}{h^T}}{\lambda^S + \lambda^T \frac{h^S}{h^T}} \quad (\text{C.15})$$

Auf analoge Weise läßt sich die Kontakttemperatur zwischen Katalysatorträger und Reaktormantel berechnen zu

$$T_K^{TW} = \frac{\lambda^T T^T + \lambda^W T^W \frac{h^T}{h^W}}{\lambda^T + \lambda^W \frac{h^T}{h^W}} \quad (\text{C.16})$$

Damit läßt sich unter Berücksichtigung von Gl. C.15 und Gl. C.16 der Wärmeaustausch zwischen Katalysator und dem Kühlmedium unter Berücksichtigung der Wärmeleitung der Feststoffphasen aus den Gl. C.11 und Gl. C.12 berechnen. Damit kann der verbesserten Wärmeabfuhr des Wandreaktorkonzeptes Rechnung getragen werden, wobei für den Katalysatorträger und den Reaktormantel unterschiedliche Werkstoffe berücksichtigt werden können.

C.2 Zur Geometrie des Faltreaktors

Für die modellhafte Abbildung des gefalteten Gegenstromreaktors werden repräsentativ zwei Kanäle (Reformiergaskanal und Brenngaskanal) betrachtet. Für eine eindimensionale Betrachtung müssen die einzelnen Phasenanteile der Gas- und Feststoffphasen sowie spezifischen Austauschflächen anhand der geometrischen Form des gefalteten Reaktors bestimmt werden. Da sich die Querschnittsfläche nicht ändert, werden dazu anhand des Querschnittes, Abb. C.3 alle notwendigen Größen abgeleitet.

C.2.1 Katalysatorträger

Zur Berechnung und Herleitung der Phasenanteile und spezifischen Oberflächen der Katalysatorträger, die in den einzelnen Kanälen gleichzeitig als Spacer fungieren, wird

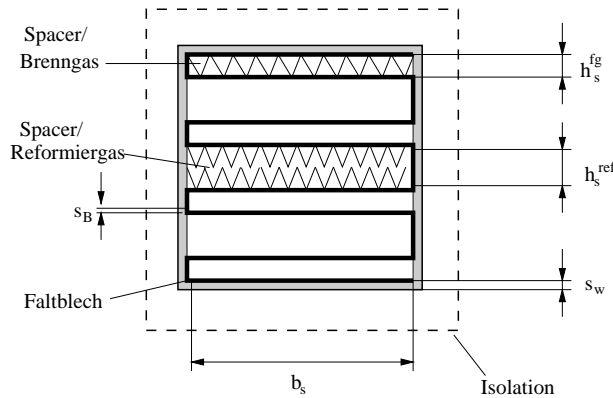


Abbildung C.3: Zur Ableitung der geometrischen Bezugsgrößen des Faltreaktors.

Abb. C.4 betrachtet. Die im Querschnitt annähernd sinusförmige Form wird vereinfachend als gleichschenklige Dreiecksform betrachtet. In Anlehnung an die Bezeichnung von Spacerstrukturen besitzen diese die sog. Wellenlänge λ und die Amplitude a . Die genaue Bestimmung der Geometrie ist jedoch aufgrund von Strukturun-

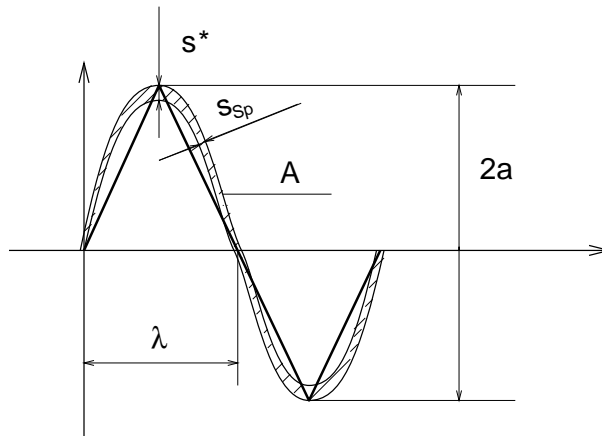


Abbildung C.4: Geometrische Größen und Bezeichnungen der Spacer/Katalysatorträger.

regelmäßigkeiten, insbesondere im eingebauten Zustand, nicht exakt erfassbar. Daher wird abschätzungsweise die Querschnittsfläche der Spacer berechnet zu

$$A_Q = 2 n_a s^* \sqrt{a^2 + \frac{\lambda^2}{4}} \tag{C.17}$$

mit der „Zellanzahl“ n_a , die sich aus der Gesamtstrukturbreite und der Wellenlänge ergibt. Der Wert s^* wurde als Mittelwert aus verschiedenen Messungen an Strukturen ermittelt zu

$$s^* \approx 2 s_{sp} \tag{C.18}$$

Für die Oberfläche läßt sich folgende Abschätzung ableiten:

$$A_O = 2 \left(2 n_a \sqrt{a^2 + \frac{\lambda^2}{4}} \right) L_{sp} \quad (\text{C.19})$$

C.2.2 Phasenanteile

Für die Phasenanteile gelten die im nachfolgenden genannten Beziehungen Gl. C.20 bis Gl. C. 23.

$$\begin{aligned} \varepsilon^w &= \frac{2s_w(b_s + 2s_w + s_B + n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B)}{(b_s + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \\ &+ \frac{(2n_{ref} + 2)(b_s + s_B)s_B + (n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg})s_B}{(b_s + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

$$\varepsilon_{ref}^G = \frac{(h_s^{ref}b_s - \frac{h_s^{ref}}{2a}n_a\lambda s^*)n_{ref}}{(b_s + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \quad (\text{C.21})$$

$$\varepsilon_{fg}^G = \frac{(h_s^{fg}b_s - \frac{h_s^{fg}}{2a}n_a\lambda s^*)(n_{ref} + 1)}{(b_s + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \quad (\text{C.22})$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ref}^S &= \frac{\frac{h_s^{ref}}{2a}n_a\lambda s^*n_{ref}}{(b_s + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \\ \varepsilon_{fg}^S &= \frac{\frac{h_s^{fg}}{2a}n_a\lambda s^*(n_{ref} + 1)}{(b_s + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Für den Fall, daß

$$s_w \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad (\text{C.24})$$

$$h_s^{ref} = h_s^{fg} = h_s \quad (\text{C.25})$$

lassen sich die Beziehungen für die Phasenanteile vereinfachen zu

$$\varepsilon^w = \frac{[(2n_{ref} + 2)(b_s + s) + (2n_{ref} + 1)h_s]s}{[(2n_{ref} + 1)h_s + (2n_{ref} + 2)s](b_s + s)} \quad (\text{C.26})$$

$$\varepsilon_{ref}^G = \frac{n_{ref}(h_s b_s - n_a \lambda s^*)}{[(2n_{ref} + 1)h_s + (2n_{ref} + 2)s](b_s + s)} \quad (\text{C.27})$$

$$\varepsilon_{fg}^G = \frac{n_{ref} + 1}{n_{ref}} \varepsilon_{ref}^G \quad (\text{C.28})$$

$$\varepsilon_{ref}^S = \frac{n_{ref} n_a \lambda s^*}{[(2n_{ref} + 1)h_s + (2n_{Ref} + 2)s](b_s + s)} \quad (C.29)$$

$$\varepsilon_{fg}^S = \frac{n_{ref} + 1}{n_{ref}} \varepsilon_{ref}^S \quad (C.30)$$

C.2.3 Spezifische Oberflächen

$$a_{fg,w}^v = \frac{(2n_{ref} + 2)(b_s + s_B) + 2(n_{ref} + 1)h_s^{fg}}{(b_S + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \quad (C.31)$$

$$a_{ref,w}^v = \frac{2n_{ref}(b_s + s_B) + 2n_{ref}h_s^{ref}}{(b_S + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \quad (C.32)$$

$$a_{ref,S}^v = \frac{\left(2n_a \sqrt{a^2 + \frac{\lambda^2}{4}}\right) n_{ref} \frac{h_s^{ref}}{2a}}{(b_S + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \quad (C.33)$$

$$a_{fg,S}^v = \frac{\left(2n_a \sqrt{a^2 + \frac{\lambda^2}{4}}\right) (n_{ref} + 1) \frac{h_s^{fg}}{2a}}{(b_S + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \quad (C.34)$$

$$a_{jack}^v = \frac{2((b_s + s_B + 2s_w) + n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)}{(b_S + 2s_w + s_B)(n_{ref}h_s^{ref} + (n_{ref} + 1)h_s^{fg} + (2n_{ref} + 2)s_B + 2s_w)} \quad (C.35)$$

Auch hier gilt wieder für die Vereinfachung

$$s_w \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad (C.36)$$

$$h_s^{ref} = h_s^{fg} = 2a = h_s \quad (C.37)$$

$$a_{fg,w}^v \approx a_{ref,w}^v = \frac{2n_{ref}(b_s + s)}{[(2n_{ref} + 1)h_s + (2n_{ref} + 2)s](b_s + s)} \quad (C.38)$$

$$a_{ref,S}^v = \frac{\left(2n_a \sqrt{a^2 + \frac{\lambda^2}{4}}\right) n_{ref}}{[(2n_{ref} + 1)h_s + (2n_{ref} + 2)s](b_s + s)} \quad (C.39)$$

$$a_{fg,S}^v = \frac{n_{ref} + 1}{n_{ref}} a_{ref,S}^v \quad (C.40)$$

$$a_{jack}^v = \frac{2(b_s + s) + (2n_{ref} + 1)h_s + (2n_{ref} + 2)s}{[(2n_{ref} + 1)h_s + (2n_{ref} + 2)s](b_s + s)} \quad (C.41)$$

Anhang D

Stoffwerte und Modellparameter

D.1 Stoffwerte für die MSA-Synthese

Die Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgases wird aufgrund seiner starken Verdünnung in erster Näherung mit einer empirischen Gleichung für Luft berechnet [101]:

$$\lambda^G = (0.050 + 5.7 \cdot 10^{-5} (T - 673)) \quad \text{in} \quad \frac{W}{m K} \quad (\text{D.1})$$

Die Berechnung der dynamischen Viskosität erfolgt mit Hilfe einer Sutherland-Gleichung gemäß: [70]

$$\eta(T) = 18.4 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{412}{T + 112} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{in} \quad Pa \cdot s \quad (\text{D.2})$$

D.2 Stoffwerte für die Methanolreformierung

Die Wärmeleitfähigkeit der Reinstoffe werden über eine Sutherland-Gleichung berechnet:

$$\lambda_j(T^G) = \lambda_0 \frac{T_0 + T_{Su}}{T^G + T_{Su}} \cdot \frac{T^G}{T_0} \cdot \sqrt{\frac{T^G}{T_0}} \quad (\text{D.3})$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Gemisches lässt sich nach [78] berechnen aus

$$\lambda^G(T^G) = \frac{\sum_{j=1}^J \lambda_j y_j \sqrt{MW_j}}{\sum_{j=1}^J y_j \sqrt{MW_j}} \quad (\text{D.4})$$

Aufgrund der starken Änderung der Zusammensetzung bei der Methanolreformierung wird die konzentrationsabhängige Berechnung der Wärmekapazität auf der Reformiergasseite berücksichtigt:

$$0 = \bar{c}_p - \sum_j^J w_j c_{p,j} \quad (\text{D.5})$$

Die Wärmekapazität des Einzelstoffes j berechnet sich dabei zu

$$c_{p,j} = \alpha_j + \beta_j T + \gamma_j T^2 \quad (\text{D.6})$$

Die freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie zur Berechnung des Gleichgewichtskonstante (Gl. 9.13) erhält man aus

$$\Delta g_R^0(T) = \Delta h_R(p^0, T) - T \Delta s_R(T) \quad (\text{D.7})$$

mit

$$\Delta h_R(p^0, T) = \sum_i \nu_i \left(\Delta h_i^0 + \int_{T^0}^T c_{p,i} dT \right) \quad (\text{D.8})$$

$$\Delta s_R(T) = \sum_i \nu_i \left(s_i^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,i}}{T} dT \right) \quad (\text{D.9})$$

Die Stoffwerte zur Berechnung des Reaktionssystem der Methanol-Reformierung sind in Tab. D.1 zusammengetragen.

		CH ₃ OH	H ₂ O	H ₂	O ₂	CO	CO ₂	N ₂
Molgewicht								
MW_i	$\frac{kg}{kmol}$	32.0	18.0	2.0	32.0	28.0	44.0	28.0
Spezifische Wärmekapazität [35]								
α_i^*	$\frac{J}{molK}$	18.40	30.38	29.09	25.74	26.88	26.02	27.31
$\beta_i^* \cdot 10^3$	$\frac{J}{molK^2}$	101.64	9.62	-0.84	12.99	6.97	43.53	5.23
$\gamma_i^* \cdot 10^6$	$\frac{J}{molK^3}$	28.70	1.18	2.01	-3.86	-0.82	-14.84	-0.0042
Enthalpie, Entropie [35]								
Δh_i^0	$\frac{kJ}{mol}$	-201.2	-241.8	0.0	0.0	-110.5	-393.5	0.0
s_i^0	$\frac{J}{molK}$	237.70	188.72	130.60	205.00	197.91	213.64	191.5
T^0	[K]	298.0	298.0	298.0	298.0	298.0	298.0	298.0
p^0	[bar]	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Wärmeleitfähigkeit nach Sutherland [70]								
λ_{i0}	$\frac{W}{mK}$	0,023	0,023	0,163	0.025	0.023	0.015	0.024
T_0	[K]	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0
T_{Su}	[K]	177.0	177.0	166.0	222.0	177.0	222.0	166.0

Tabelle D.1: Stoffdatensammlung für die Methanol-Reformierung.

D.3 Kinetikparameter der Methanol-Dampfreformierung

Das von *Peppley et. al* publizierte Kinetik-Modell enthält insgesamt 13 an Meßdaten angepaßte Parameter [75, 74, 6]. Die Messungen wurden ebenfalls in einem Rohrreaktor (integrale und differentielle Messmethode) an einem BASF K3-110-Katalysator durchgeführt. Das Modell basiert für alle drei Hauptreaktionen auf einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz. Für dessen Herleitung sei auf die angegebenen Originalarbeiten verwiesen. Im wesentlichen liegen dem Modell folgende Annahmen zugrunde:

- Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Methanol-Dampfreformierung als auch für den Methanolzerfall besteht in der Dehydrierung adsorbierter Methoxyls (CH_3O).
- Für die Wassergas-Shift-Reaktion wird als geschwindigkeitsbestimmend die Bildung von oberflächengebundenem Formiat ($HCOO$) aus adsorbierten Hydroxyl und CO angenommen.

Es sei darauf hingewiesen, daß der Wert des Stoßfaktors der Wassergas-Shift-Reaktion, wie er hier verwendet wird, an eigene Messungen zur Wassergas-Shift-Reaktion angepaßt wurde. Alle zur Berechnung der Geschwindigkeitsgleichungen notwendigen Parameter und Konstanten sind in Tab. D.2 aufgelistet.

Modellparameter der <i>Peppley</i> -Kinetik					
Parameter		k_i^∞ [$\frac{m^2}{mol \cdot s}$]	E_i [$\frac{kJ}{mol}$]	ΔS_j^* [$\frac{J}{mol \cdot K}$]	ΔH_j^* [$\frac{kJ}{mol}$]
k_R	[$\frac{m^2}{mol \cdot s}$]	$7.14 \cdot 10^{14}$	102.8	-	-
k_D	[$\frac{m^2}{mol \cdot s}$]	$3.8 \cdot 10^{20}$	170.0	-	-
k_W^*	[$\frac{m^2}{mol \cdot s}$]	(eigene Anp.) $4.8 \cdot 10^{14}$	87.6	-	-
$K_{CH_3O}^*(1)$	[$bar^{-0.5}$]	-	-	-41.8	-20.0
$K_{OH}^*(1)$	[$bar^{-0.5}$]	-	-	-44.5	-20.0
$K_{H(1a)}$	[$bar^{-0.5}$]	-	-	-100.8	-50.0
$K_{HCOO}^*(1)$	[$bar^{-0.5}$]	-	-	179.2	100.0
$K_{CH_3O}^*(2)$	[$bar^{-0.5}$]	-	-	30.0	-20.0
$K_{OH}^*(2)$	[$bar^{-0.5}$]	-	-	30.0	-20.0
$K_{H(2a)}$	[$bar^{-0.5}$]	-	-	-46.2	-50.0

Tabelle D.2: Kinetikparameter der *Peppley*-Kinetik [74]. Der Stoßfaktor k_W^* wurde an eigene Messdaten der Wasser-Gas-Shiftreaktion im KFBR erneut angepaßt. Originalwert: $k_W = 5.9 \cdot 10^{13}$ [$\frac{m^2}{mol \cdot s}$]. Tabelle entnommen aus [91].

BET-Oberfläche a_{BET}	Belegungsdichte ψ_{cat}
$100 \frac{m^2}{g}$	$50 \frac{g}{m^2}$

Tabelle D.3: Stoffwerte des auf den Spacern beschichteten Katalysators [31].

$$k_R = k_R^\infty \exp\left(\frac{E_R}{\mathcal{R} T}\right) \quad (D.10)$$

$$k_D = k_D^\infty \exp\left(\frac{E_D}{\mathcal{R} T}\right) \quad (D.11)$$

$$k_{W^*} = k_{W^*}^\infty \exp\left(\frac{E_W}{\mathcal{R} T}\right) \quad (D.12)$$

$$K_j^* = \exp\left(\frac{\Delta S_j^*}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_j^*}{\mathcal{R} T}\right) \quad (D.13)$$

für $j = CH_3O^{(1)}, HCOO^{(1)}, OH^{(1)}, CH_3O^{(2)}, OH^{(2)}$

$$K_j = \exp\left(\frac{\Delta S_j^*}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_j^*}{\mathcal{R} T}\right) \quad (D.14)$$

für $j = H^{(1a)}, H^{(2a)}$

Die in den Gl. (9.8) bis Gl. (9.10) enthaltenen Konstanten $C_{S_1}^T, C_{S_{1a}}^T$ und $C_{S_2}^T, C_{S_{2a}}^T$ beschreiben die Konzentration aktiver Oberflächenplätze. Dadurch werden den Reformierreaktionen und der Wasser-Gas-Shift Reaktion unterschiedliche aktive Plätze zugeordnet und dem komplexen Mechanismus Rechnung getragen. Für gewöhnlich werden diese Konstanten in die Aktivitätskoeffizienten k_i multipliziert, da eine genaue Bestimmung der Konzentration der aktiven Plätze sehr schwer, wenn nicht sogar unmöglich ist. Es ist jedoch Absicht der Autoren, das Kinetik-Modell dahingehend zu erweitern, Desaktivierungsgeschwindigkeiten über diese Konstanten zu einem späteren Zeitpunkt miteinzubeziehen, da der NTS-Katalysator für die Methanolreformierung bei höheren Temperaturen aufgrund von Sinterungseffekten der Cu -aktiven Plätze zu starken Aktivitätsverlusten neigt. Dieser Effekt kann also mit diesem Modell berechnet werden vorausgesetzt, es stehen entsprechende Meßdaten zu Verfügung. Im hier verwendeten Modell werden die Konstanten vom Typ 1 und 2 zu $7.5 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2}$ und Typ 1a und 2a zu $1.5 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{m^2}$ übernommen. Für den Katalysator gelten die in Tab. D.3 angegebenen Werte.

D.4 Wärmetransport im gekühlten Festbettreaktor

Der Wärmetransport in gekühlten Festbettreaktoren wurde in den letzten Jahrzehnten ausführlich untersucht [29, 30, 27, 28, 11]. Aufgrund der starken parametrischen Empfindlichkeit stark exothermer Reaktionen in gekühlten Festbettreaktoren wie sie

hier am Beispiel der MSA-Synthese durchgeführt wurde, ist eine möglichst genaue Berechnung des Wärmedurchgangs vom Reaktorinneren an das Kühlmedium erforderlich.

Für den Wärmedurchgang gilt nach [26]:

$$\frac{1}{U_w} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{R_t}{4 \lambda_{rad}^{eff}} \quad (D.15)$$

Die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit berechnet sich nach [51] aus:

$$\frac{\lambda_{rad}^{eff}}{\lambda^G} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda^G} + \frac{Pe_0}{K_{rad}} \quad (D.16)$$

Die partikelgrößenbezogene Peclet-Zahl lautet dabei:

$$Pe_0 = \frac{\dot{m}_z^0 c_p^G d_p}{\lambda^G} \quad (D.17)$$

Der Wert K_{rad} beschreibt hierbei die Intensität der Quervermischung in Abhängigkeit der Partikelform und Partikelgröße. Zudem hängt dieser noch vom Durchmesser Verhältnis von Partikel und Rohrdurchmesser ab:

$$K_{rad} = K_{rad,\infty} \cdot f(D/d) \quad (D.18)$$

$$k^{bed} = \frac{\lambda^{bed}}{\lambda^G} = (1 - \sqrt{1 - \varepsilon}) \varepsilon \left[\frac{1}{\varepsilon - 1 + k^{G-1}} + k_{rad} \right] + \sqrt{1 - \varepsilon} [\varphi k_p + (1 - \varphi) k_c] \quad (D.19)$$

mit

$$k_c = \frac{2}{N} \left[\frac{B(k_p + k_{rad} - 1)}{N^2 k_G k_p} \ln \frac{k_p + k_{rad}}{B[k_G + (1 - k_G)(k_p + k_{rad})]} \right] + \frac{B + 1}{2B} \left[\frac{k_{rad}}{k_G} - B \left(1 + \frac{1 - k_G}{k_G} k_{rad} \right) \right] - \frac{B - 1}{N k_G} \quad (D.20)$$

$$k_p = \frac{\lambda_{pellet}}{\lambda^G} \quad (D.21)$$

und

$$N = \frac{1}{k_G} \left(1 + \frac{k_{rad} - B k_G}{k_p} \right) - B \left(\frac{1}{k_G} - 1 \right) \left(1 + \frac{k_{rad}}{k_p} \right) \quad (D.22)$$

$$B = C_f \left[\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right]^{10/9} \quad (D.23)$$

Der Formfaktor für den Fall von Raschigringen berechnet sich zu

$$C_f = 2.5(1 + d_i^2/d_a^2) \quad , \quad (D.24)$$

für Kugeln wird ein Wert von $C_f = 1.25$ gesetzt.

Weiterhin bedeuten

$$k_G = \left[1 + \frac{l}{d_p} \right]^{-1} \quad , \quad (D.25)$$

sowie die modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle, berechnet nach folgender Gleichung:

$$l = 2 \frac{2 - \gamma}{\gamma} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \frac{\lambda^G}{p(2c_{p,G} - R/M)} \quad (D.26)$$

Für den Wärmeübergang zwischen Schüttung und Rohrwand wird eine im VDI-Wärmeatlas empfohlene Korrelation des Typs

$$Nu_W = \left(1 - \frac{d_p}{D} \right) \cdot Re_0^{0.61} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (D.27)$$

von *Dixon/Labua* verwendet [51].

Die Berechnungsgleichungen sind in das Festbettreaktormodell implementiert worden und können wahlweise zustandsabhängig berechnet werden. Für das im untersuchten Festbettreaktor untersuchte Bruchgut ist bei einer typischen Reaktionstemperatur von $T = 400^\circ C$ die Abhängigkeit vom Wandwärmeübergangskoeffizient, der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit und der daraus resultierenden Wärmedurchgangskoeffizient in Abb. D.1 dargestellt. Für das in Abschnitt 6.3 verwendete Beispiel ergibt sich bei einer Massenstromdichte von $\dot{m}_z^0 = 0.26 \frac{kg}{m^2 sec}$ ein Wert für den Wärmedurchgangskoeffizienten von $U_w = 78 \frac{W}{m^2 K}$

D.5 Wärmeübergang zwischen Fluid und Partikel

Nach [51] gilt für die Nußelt-Zahl:

$$Nu = f_a Nu_{Einzel} \quad (D.28)$$

$$f_a = 1 + 1.5(1 - \varepsilon) \quad (D.29)$$

$$Nu_{Einzel} = 2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \quad (D.30)$$

$$Nu_{lam} = 0.644 \sqrt{Re_\varepsilon} \sqrt[3]{Pr} \quad (D.31)$$

$$Nu_{turb} = \frac{0.037 Re_\varepsilon^{0.8} Pr}{1 + 2.443 Re_\varepsilon^{-0.1} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (D.32)$$

$$Re_\varepsilon = \frac{v_0 d_p}{\nu \varepsilon} \quad (D.33)$$

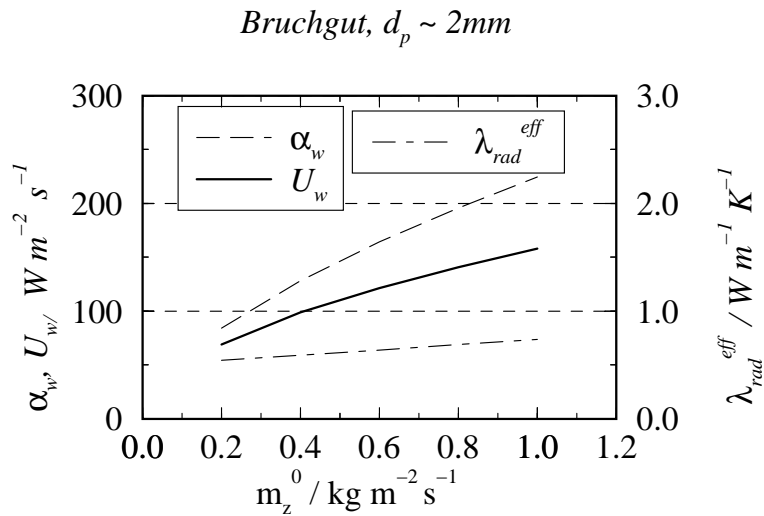


Abbildung D.1: Nach VDI berechneter Wärmedurchgangskoeffizient für das im katalytischen Festbettreaktor eingesetzte Bruchgut. Parameter: $\lambda_P = 2 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$, $d_p = 2 \text{ mm}$, $\varepsilon^G = 0.35$, $\varphi = 0.001$, $D = 11 \text{ mm}$, $T = 400^\circ \text{C}$. Medium: Luft.

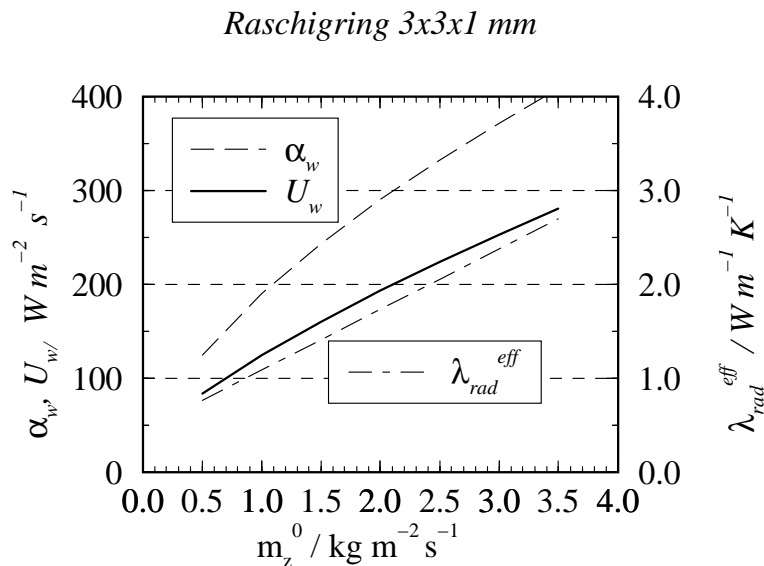


Abbildung D.2: Nach VDI berechneter Wärmedurchgangskoeffizient für 3x3x1-Raschigringe. Parameter: $\lambda_P = 2 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$, $d_p = l_p = 3 \text{ mm}$, $d_i = 1 \text{ mm}$, $\varepsilon^G = 0.6$, $\varphi = 0.001$, $D = 24 \text{ mm}$, $T = 400^\circ \text{C}$. Medium: Luft.

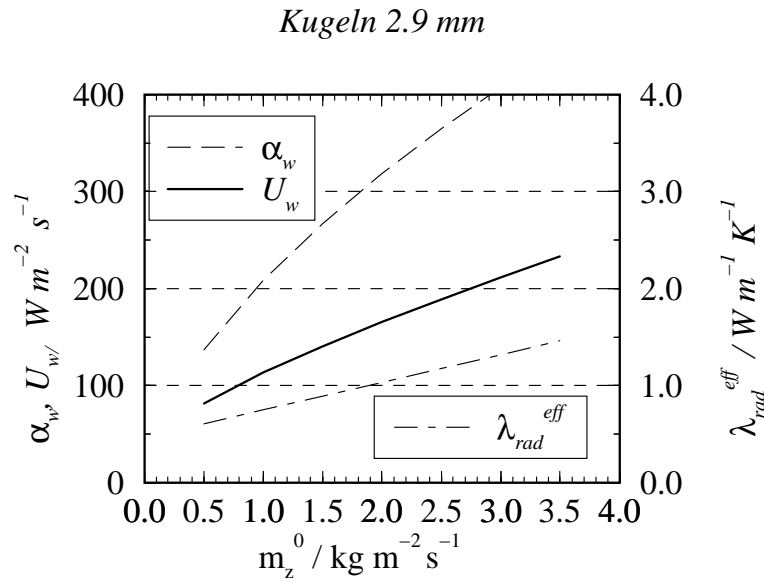


Abbildung D.3: Nach VDI berechneter Wärmedurchgangskoeffizient für Kugeln. Parameter: $\lambda_P = 2 \frac{W}{mK}$, $d_p = 3 \text{ mm}$, $\varepsilon^G = 0.44$, $\varphi = 0.0077$, $D = 24 \text{ mm}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Medium: Luft.

Daraus ergibt sich letztendlich die Wärmeübergangszahl zwischen Partikel und Fluid zu

$$\alpha_f = \frac{Nu \lambda_f}{d_p} \quad . \quad (D.34)$$

D.6 Diffusionskoeffizient

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{12} in Gasgemischen läßt sich ebenfalls nach [51] berechnen aus

$$D_{12} = \frac{10^{-7} T^{1.75} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{1/2} 1.013}{p [(\sum v_1)^{1/3} + (\sum v_2)^{1/3}]^2} \quad (D.35)$$

Innerhalb des Feststoffes überlagert sich zum molekularen Diffusionsstrom die sog. Knudsenströmung, falls sich die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in der Größenordnung des Porendurchmessers befindet [7]. Als Faustformel gilt hier bei einer Temperatur von $T = 298K$ für $\bar{\lambda}$ in nm :

$$\bar{\lambda} \approx \frac{10^2}{p} \quad (D.36)$$

In Analogie zum ersten Fick'schen Gesetz erhält man nach [7] für den Knudsen-diffusionskoeffizienten D_j^{Kn}

$$D_{j,Kn} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M_j}} \quad (D.37)$$

Multipliziert man Gl. (D.35) und Gl. (D.37) mit den Strukturparametern des Katalysators $\frac{\varepsilon_p}{\tau}$, so erhält man die effektiven Diffusionskoeffizienten im Feststoff zu

$$D_{12}^{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \frac{10^{-7} T^{1.75} \left(\frac{M_1+M_2}{M_1 M_2}\right)^{1/2} 1.013}{p [(\sum v_1)^{1/3} + (\sum v_2)^{1/3}]^2} \quad (D.38)$$

$$D_{j,Kn}^{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_j}} \quad (D.39)$$

Die Kombination beider effektiven Diffusionskoeffizienten führt auf die *Bosanquet*-Formel, mit Hilfe derer der effektive Diffusionskoeffizient im Korn sich berechnen läßt zu

$$\frac{1}{D^{eff}} = \frac{1}{D_{12}^{eff}} + \frac{1}{D_{j,Kn}^{eff}} \quad (D.40)$$

D.7 Stoffübergang zwischen Partikel und Fluid

Aufgrund der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung mit $Sc = Pr$ ergibt sich

$$Sh = Nu \quad (D.41)$$

Daraus läßt sich die Stoffübergangszahl berechnen zu

$$\beta_f = \frac{Sh D_{12}}{d_p} \quad (D.42)$$

Für die Berechnung der Sherwood-Zahl werden die gleichen Beziehungen wie in Abschnitt D.5 verwendet.

Anhang E

Erläuterungen zur Orthogonalen Kollokation

Die orthogonale Kollokation (OC) ist ein gegenüber den finiten Differenzen effizientes Verfahren zur Lösung von Differentialgleichungen. Da ihre programmtechnische Umsetzung jedoch aufwendiger ist als bei den üblichen Diskretisierungsschemata (finite Volumen, finite Differenzen), hat sich diese Methode bei der Lösung verfahrenstechnischer Probleme nicht sehr verbreitet. Dies liegt auch in der Methode selbst begründet, da durch die Approximation der Lösung durch ein Polynom höherer Ordnung Oszillationen im Lösungsverlauf bis hin zur falschen Berechnung der Gradienten an den Stützpunkten auftreten. Für Diffusions-Reaktionsgleichungen, wie sie beispielsweise in Membranen oder Katalysatorstrukturen auftreten, hat sich diese Methode offensichtlich bewährt. Da schon mit wenigen Stützstellen sehr gute Ergebnisse erzielt werden können (abhängig von der Steifheit des DGL-Systems), lohnt eine Aufarbeitung der Methode und programmtechnische Umsetzung. Insbesondere in Hinblick auf die Kopplung von Teilmodellen zu sog. 1 + 1-Modellen, wie beispielsweise der Kopplung eines 1-dimensionalen Festbettreaktormodells mit den Stoff- und Transportgleichungen des Dusty-Gas-Modells, kann durch die Anpassung der Numerik an das zu lösende Problem eine erhebliche Zunahme der Rechengeschwindigkeit erzielt werden. Problematisch werden diese Art von Kopplungen jedoch, wenn beide oder mehrere Teilsysteme eine eigene Dynamik besitzen und auch nur gemeinsam für den nächsten Zeitschritt gelöst werden können. Für stationäre Lösungen können die Diffusions-Reaktionsgleichungen jedoch unterlagert gelöst werden.

E.1 Theoretische Grundlagen

Die unbekannte Lösung wird mit Hilfe eines Polynomansatzes P_N beschrieben und das Residuum zwischen der wahren Lösung $y(x)$ über dem gesamten Lösungsgebiet

und der approximierten Lösung gebildet:

$$R_N(x, a_j) = y(x) - \underbrace{\sum_{j=0}^N a_j x^j}_{\text{Polynomansatz}} \quad (\text{E.1})$$

Durch die Integration von $R_N(x, a_k)$ über ein normiertes Integrationsgebiet $x \in [0, 1]$ und der Einführung einer Wichtungsfunktion $W(x)$ erhält man ein integrales Gütekriterium G_k

$$G_k = \int_0^1 R_N(x, a_j) W_k dx = 0 \quad j = 0, N \quad k = 1, N - 1 \quad (\text{E.2})$$

für $N - 1$ Gleichungen. Zusammen mit den Randbedingungen bei $x = 0$ und $x = 1$ erhält man somit ein Gleichungssystem für die $N + 1$ Polynomkoeffizienten a_j . Die zunächst etwas willkürlich eingeführte Wichtungsfunktion W_k führt zu unterschiedlichen Ausdrücken der *Quadratur*¹ des Integrals und damit zu unterschiedlichen Summenformeln des approximierten Integrals. Die Bedeutung der Wichtungsfunktion soll noch an anderer Stelle näher erläutert werden.

Wird die Dirac-Funktion δ als Wichtungsfunktion derart eingeführt, daß

$$G_k = \int_0^1 R_N(x, a_j) \delta(x - x_k) dx = 0 \quad j = 0, N \quad k = 1, N - 1 \quad (\text{E.3})$$

gilt, so werden $N - 1$ lokale Gütekriterien der Form

$$R_N(x_k, a_j) = 0 \quad (\text{E.4})$$

gebildet. Die diskreten Werte x_k werden dabei als *Kollokationspunkte* bezeichnet. Insgesamt liegen jetzt mit den Randbedingungen und Gl. E.4 $N + 1$ Gleichungen für die $N + 1$ Polynomkoeffizienten a_j vor. Die Ordnung des Polynoms ist dabei von der Größe N . Diese Vorgehensweise führt auf die sog. *gewöhnliche Kollokation*.

Um zu Verfahren höherer Ordnung zu gelangen, wird die sogenannte *Gauss'sche Quadratur Formel* eingeführt. Sie besagt, daß für eine gegebene Wichtungsfunktion $W(x)$ und N Stützstellen x_k eine Approximation für das Integral

$$\int_a^b W(x) f(x) dx \cong \sum_{k=1}^N w_k(x_k) f(x_k) \quad (\text{E.5})$$

im Fall *polynomischer* Funktionen $f(x)$ *exakt* ist [76] bis zu Polynomen von der Ordnung $2N - 1$ [53]. Die Stellen, an denen diese Bedingung erfüllt ist, sind gegenüber

¹Der Ausdruck Quadratur steht hier in dem Zusammenhang das Integral über eine entsprechende Summenformel auszudrücken.

der einfachen Kollokationsmethode nicht mehr frei wählbar: sie ergeben sich aus den Ansätzen für die Wichtungsfunktion und den Integrationsgrenzen a und b . Diese Stellen -oder Kollokationspunkte- müssen die Nullstellen eines zur Wichtungsfunktion *orthogonalen* Polynoms P_N sein.

Das Skalarprodukt zweier Polynomfunktionen P_N und P_M über einer beliebigen Wichtungsfunktion $W(x) > 0$

$$\langle P_N | P_M \rangle = \int_a^b W(x) P_M(x) P_N(x) dx = 0 \quad \text{mit} \quad M < N \quad N, M = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{E.6})$$

wird als *Orthogonalitätsbedingung* bezeichnet.

Durch die Einführung der *numerischen Optimalität der Quadratur* der Gauss'schen Quadraturformel wurde die Ordnung des Verfahrens auf $2N - 1$ erhöht, jedoch ist die Wahl der Stützpunkte nicht mehr frei wählbar wie im Falle der gewöhnlichen Kollokation. Das Gütekriterium kann durch die Quadratur also vereinfacht ausgedrückt werden durch

$$G_k \cong \sum_{k=1}^N w_k(x_k) f(x_k) = 0 \quad . \quad (\text{E.7})$$

Das Gütekriterium ist also genau dann erfüllt, wenn die Orthogonalitätsbedingung E.6 für das gewählte Ansatzpolynom und der Wichtungsfunktion an den bestimmten Stützpunkten x_k erfüllt ist. Die Approximation ist dann exakt erfüllt, wenn der Grad des Ansatzpolynoms die Ordnung $2N - 1$ nicht übersteigt. Werden die Anzahl der Stützstellen N , ein Ansatzpolynom vom Grad kleiner oder gleich $2N - 1$, die Wichtungsfunktion $W(x)$ und die Intervallgrenzen a, b festgelegt, so können die Kollokationspunkte aus der Orthogonalitätsbedingung E.6 berechnet werden. Je nach Art der Wichtungsfunktion und der Intervallgrenzen wird eine Polynomfamilie angegeben [53]. Bei symmetrischen Problemstellungen, z.B. Reaktions-Diffusionsgleichungen in kugel- oder zylinderförmigen Pellets, wird die Intervallgrenze auf $x \in [0, 1]$ normiert. Ebenfalls werden bei symmetrischen Aufgabenstellungen quadratische Ansatzpolynome $P_N(x^2)$ für die Approximation der Lösung angesetzt, wobei hier aufgrund der Symmetriebedingung bei $x = 0$ ein Null-Gradient impliziert wird.

Mit der Wahl der Wichtungsfunktion hat man die Möglichkeit die Kollokationspunkte in den Bereich ihres Maximums hin zu verschieben. Häufig verwendete Wichtungsfunktionen bilden $W(x) = 1$ und $W(x) = 1 - x^2$, wobei nach *Finlayson* [38] die Wichtungsfunktion $W(x) = 1 - x^2$ eher für Ansatzpolynome niedriger Ordnung geeignet ist und die Funktion $W(x) = 1$ bei Polynomen höherer Ordnung häufig zu einer schnelleren Konvergenz der Lösung führt. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Wichtungsfunktion $W(x) = 1 - x^2$ eingesetzt, da die Anzahl der Stützpunkte möglichst gering gehalten werden sollte.

Die Formulierung des Gütekriteriums hängt jeweils vom verwendeten Koordinatensystem ab, da es sich allgemein betrachtet über das gesamte Integrationsvolumen

erstreckt:

$$G_k = \int_V R_N(\vec{x}, a_j) W_k dV = 0 \quad (\text{E.8})$$

Führt man einen Symmetrie- und Geometrieparameter ein, *sym* und *geo*, so erhält man in allgemeiner Form für das Gütekriterium [99, 53]

$$G_k = \int_0^1 R_N(r^{sym}, a_j) W_k(r^{sym}) r^{geo} dr = 0 \quad (\text{E.9})$$

Damit ergibt sich als Orthogonalitätsbedingung:

$$\int_0^1 W_k(r^{sym}) r^{geo} P_M(r^{sym}) P_N(r^{sym}) = 0 \quad \text{mit} \quad M < N \quad N, M = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{E.10})$$

E.1.1 Beispiel zur Berechnung der Kollokationspunkte

An dieser Stelle soll anhand eines einfachen übersichtlichen Beispiels die Vorgehensweise bei der Berechnung der Kollokationspunkte erläutert werden. Die Wichtungsfunktion wird zu $W(x) = 1$ gesetzt und die Anzahl der inneren Kollokationspunkte zu $N = 2$. Der $N + 1$ -te Kollokationspunkt befindet sich automatisch an der Stelle $x = 1$.

$$P_2 = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 \quad (\text{E.11})$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsbedingung werden nun alle Teilpolynome P_0, P_1 so bestimmt, daß sie zu P_2 und untereinander orthogonal sind, oder anders ausgedrückt das Skalarprodukt zu null wird. Die Kollokationspunkte ergeben sich dann aus den Nullstellen (Wurzeln) des Polynoms der höchsten Ordnung. Zunächst werden die Koeffizienten der ersten Teilpolynome bestimmt aus

$$\int_0^1 1 \cdot P_0(x) P_1(x) dx = 0 \quad (\text{E.12})$$

Das Polynom P_0 wird zu 1 gesetzt, so daß das Integral für die Orthogonalitätsbedingung nun lautet:

$$\int_0^1 1 \cdot (b_1 + b_2 x) dx = 0 \quad (\text{E.13})$$

Die Lösung dieser Integration und setzen des ersten Polynomkoeffizienten zu $b_1 = 1$ ergibt das Teilpolynom P_1 zu

$$P_1(x) = 1 - 2x \quad (\text{E.14})$$

Als nächstes werden die Polynomkoeffizienten des Polynoms $P_2(x)$ bestimmt:

$$\int_0^1 P_0(x) \cdot P_2(x) dx = 1 \cdot (a_1 + a_2x + a_3x^2) dx = 0 \quad (\text{E.15})$$

$$\int_0^1 P_1(x) \cdot P_2(x) dx = (1 - 2x) \cdot (a_1 + a_2x + a_3x^2) dx = 0 \quad (\text{E.16})$$

$$(\text{E.17})$$

Aus der Integration und durch Setzen von $a_2 = 1$ ergibt sich für das Polynom P_2 :

$$P_2(x) = \frac{1}{6} - x + x^2 \quad (\text{E.18})$$

Dieses besitzt im Intervall $[0, 1]$ die beiden Nullstellen

$$x_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{6}\sqrt{6} = 0.78867511 \quad (\text{E.19})$$

$$x_3 = \frac{1}{2} - \frac{1}{6}\sqrt{6} = 0.2113248 \quad (\text{E.20})$$

Zusammen mit dem Randpunkt $x_1 = 1$ ergeben sich somit durch einfache Rechnung die Kollokationspunkte. So lassen sich für verschiedene Wichtungs- und Ansatzfunktionen sowie Geometrie- und Symmetrieparametern die Kollokationspunkte berechnen. Diese sind für die wichtigsten und häufigst benutzten Funktionen vertafelt [38],[3] oder lassen sich einfach mit Hilfe von Programmen der symbolischen Mathematik wie MAPLE erzeugen und als Bibliothek ablegen.

E.2 Praktische Anwendung und Umsetzung der OC

Da eigentlich nicht die Polynomkoeffizienten des Ansatzpolynoms, sondern die Approximationen der Ortsgradienten in Abhängigkeit der Zustände an den Kollokationspunkten von Interesse sind, vereinfacht sich die Anwendung der OC auf einfache Matrizen-Operationen, die einfach und effizient zu programmieren sind.

Dazu soll ein Ansatzpolynom für den symmetrischen Fall $sym = 2$ betrachtet werden:

$$y(r) = \sum_{i=1}^{N+1} a_i r^{2i-2} \quad (\text{E.21})$$

In Gl. E.21 wird der $(N+1)$ -te Koeffizient in das Polynom aufgenommen, so daß an dieser Stelle die Randbedingung an der Stelle $r = 1$ in die Berechnung miteinbezogen wird.

Die Berechnung der Funktionswerte, der ersten und zweiten Ableitung an den Kollokationspunkten ergeben:

$$y(r_k) = \sum_{i=1}^{N+1} r_k^{2i-2} a_i \quad (\text{E.22})$$

$$\left. \frac{dy}{dr} \right|_{r_k} = \sum_{i=1}^{N+1} \left. \frac{dr_k^{2i-2}}{dr} \right|_{r_k} a_i \quad (\text{E.23})$$

$$\nabla^2 y(r_k) = \sum_{i=1}^{N+1} \nabla^2 (r_k^{2i-2}) \Big|_{r_k} a_i \quad (\text{E.24})$$

Oder in Matrizen-Schreibweise:

$$\mathbf{y} = \mathbf{Q} \mathbf{a} \quad , \nabla \mathbf{y} = \mathbf{C} \mathbf{a} \quad , \nabla^2 \mathbf{y} = \mathbf{D} \mathbf{a} \quad (\text{E.25})$$

Die einzelnen Einträge der obigen $(N+1) \times (N+1)$ -Matrizen werden aus den Kollokationspunkten ermittelt:

$$Q_{k,i} = r_k^{2i-2} \quad , C_{k,i} = (2i-2)r_k^{2i-3} \quad , D_{k,i} = (2i-2)(2i-3+geo)r_k^{2i-4} \quad (\text{E.26})$$

Hierbei wurde berücksichtigt, daß die Laplace-Funktion von der Geometrie abhängig ist:

$$\nabla^2 y = \frac{1}{r^{geo}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{geo} \frac{\partial y}{\partial r} \right) \quad (\text{E.27})$$

Durch Auflösen der ersten Gleichung aus E.25 nach dem unbekanntem Vektor der Polynomkoeffizienten \mathbf{a} und einsetzen in die Gleichungen zur Berechnung der Gradienten, werden nur noch Ausdrücke von den Funktionswerten selber und den aus den Kollokationspunkten r_k zusammengesetzten Matrizen erhalten:

$$\nabla \mathbf{y} = \mathbf{C} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{y} \equiv \mathbf{A} \mathbf{y} \quad , \nabla^2 \mathbf{y} = \mathbf{D} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{y} \equiv \mathbf{B} \mathbf{y} \quad (\text{E.28})$$

Die Umsetzung der OC kann quasi „Kochrezept-artig“ erfolgen [38]:

1. Festlegung der Anzahl der Kollokationspunkte N und der Polynomfamilie (Wichtungsfunktion, Symmetrie und Geometrie)
2. Bestimmung der Kollokationspunkte aus der Orthogonalitätsbedingung. Für verschiedene Ansatzfunktionen und Wichtungsfunktionen sind die Wurzeln der Polynomfamilien vertafelt (*Finlayson*[38], *Villadsen* und *Stewart* [3]). Sie können aber auch leicht mit einem kommerziellen Programm wie beispielsweise MAPLE erzeugt und als ASCII-Daten in Form einer Bibliothek abgelegt werden [99].
3. Berechnung der Kollokations-Matrizen \mathbf{Q} , \mathbf{C} und \mathbf{D} .
4. Invertieren der \mathbf{Q} -Matrix.

5. Berechnung der Matrizen **A** und **B**.
6. Berechnung der Lösung.

Eine systematische Vorgehensweise zur Wahl der Anzahl der Stützstellen und insbesondere der Wichtungsfunktion $W(x)$ kann bei diesem Verfahren nicht angegeben werden. Auch wenn das OC-Verfahren gegenüber den finiten Differenzen wohl Vorteile bietet, so lassen sich damit große Problemstellungen, beispielsweise katalytische Festbettreaktoren mit mehreren hundert Stützstellen nicht mehr berechnen, da schon ab 15 Kollokationspunkten das Verfahren zu Schwingungen zwischen den Stützpunkten neigt [53]. Vielmehr kommt dann in diesem Fall die OC auf finiten Elementen (kurz OCFE) zum Einsatz: dabei wird das zu integrierende Gebiet in verschiedene Teilabschnitte, den finiten Elementen unterteilt und auf ihnen das OC-Verfahren angewendet. Die einzelnen Elemente müssen dann durch geeignete Koppelbedingungen miteinander verknüpft werden. Da die Kollokationspunkte aber zu Beginn der Integration bekannt sind, muß die Berechnung der Matrizen nur einmalig erfolgen, so daß der Rechenaufwand gering gehalten werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil 7 (Stoffwerte). VCH Weinheim, 1986.
- [2] M. Abon und J.-C. Volta. *Vanadium phosphorous oxides for n-butane oxidation to maleic anhydride*. Applied Catalysis A, 157:173–193, 1997.
- [3] J. V. Villadsen and W. E. Stewart. *Solution of Boundary-Value Problems by Orthogonal Collocation*. Chem. Engng. Sci., 22:483–1501, 1967.
- [4] B. Amon. *Anwendung eines Katalytischen Wandreaktors zur Untersuchung der Desaktivierung bei der Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin*. Dissertation an der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 1999.
- [5] J. C. Amphlett, K. A. Creber, J. M. Davis, R. F. Mann, B. A. Peppley und D. M. Stokes. *Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. In: J. Hydrogen Energy, 19(2):131–137, 1994.
- [6] S. P. Asprey, B. W. Wojciechowski und B. P. Peppley. *Kinetic studies using temperature-scanning: the steam-reforming of methanol*. Appl. Cat. A, (Gen. 179):51–70, 1999.
- [7] M. Baerns, H. Hofmann und A. Renken. *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York, 1987.
- [8] C. Barron und R. Willhalm. *CEH Marketing Research Report*. Chemical Economics Handbook-SRI International, 1996.
- [9] BASF AG. BASF-Catalyst K3-110/K3-110/1, Januar 96.
- [10] C. Becker und G. Eigenberger. *Development of a Countercurrent Methanol-Reformer for Mobile Application. Technical Report No. 2: Modelling of the Countercurrent Reactor*. Technischer Bericht, Institute of Chemical Engineering, University of Stuttgart, 1999.
- [11] O. Bey. *Strömungsverteilung und Wärmetransport in Schüttungen*. Dissertation, Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 1998.

- [12] E. Bordes, P. Courtine und J. W. Johnson. *On the Topotactic Dehydration of $VOHPO_4 \cdot 0.5 H_2O$ into Vanadyl Pyrophosphate*. J. of Solid State Chemistry, 55:270–279, 1984.
- [13] P. C. Borman, A. N. R. Bos und K. R. Westerterp. *A Novel Reactor for Determination of Kinetics for Solid Catalyzed Gas Reactions*. AIChE J., 40(5):862–869, 1994.
- [14] J.S. Buchanan und S. Sundaresan. *Kinetics and Redox Properties of Vanadium Phosphate Catalysts for Butane Oxidation*. Applied Catalysis, 26:211–226, 1986.
- [15] F. Cavani und F. Trifiro. Vanadium/phosphorous mixed oxide from the precursor to the active phase: Catalyst for the oxidation of *n*-butane to maleic anhydride. Preparation of Catalysts VI. Elsevier Science B. V., 1995.
- [16] F. Cavani und F. Trifiro. *The characterization of the surface properties of V-P-O-based catalysts by probe molecules*. Applied Catalysis A, 157:195–221, 1997.
- [17] G. Centi, G. Colinelli und F. Trifiro. *Nature of the Active Sites of $(VO)_2P_2O_7$ in the Selective Oxidation of *n*-Butane*. Applied Catalysis, 48:13–24, 1989.
- [18] G. Centi, G. Fornasari und F. Trifiro. *On the Mechanism of *n*-Butane Oxidation to Maleic Anhydride: Oxidation in Oxygen–Stoichiometry–Controlled Conditions*. J. of Catalysis, S. 44–51, 1989.
- [19] G. Centi und F. Trifiro. *Functionalization of Paraffinic Hydrocarbons by Heterogenous Vapour–Phase Oxidation. III. Conversion of the $C_1 - C_7$ Alkane Series*. Catalysis Today, (3):151–162, 1988.
- [20] G. Centi und F. Trifiro. *Surface Kinetics of Adsorbed Intermediates: Selective Oxidation of C_4 - C_5 Alkanes*. Chem. Eng. Sci., 1990.
- [21] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner und V. M. Franchetti. *Mechanistic Aspects of Maleic Anhydride Synthesis from C_4 Hydrocarbons over Phosphorous Vanadium Oxide*. Chem. Rev., 88(1):55–80, 1988.
- [22] K. Chandrasekharan und P. H. Calderbank. *Kinetics of the Catalytic Air–Oxidation of *o*-Xylene measured in a Tube–Wall–Catalytic Reactor*. Chem. Eng. Sci., 35:341–347, 1980.
- [23] R. M. Contractor, H. S. Horowitz, G. M. Sisler und E. Bordes. *The effects of steam on *n*-butane oxidation over VPO as studied in a riser reactor*. Catalysis Today, 37:51–57, 1997.

- [24] Rashmikant M. Contractor. Improved Vapour Phase Catalytic Oxidation of Butane to Maleic Anhydride. US Patent 4,668,802, Mai 1987.
- [25] A. R. da Costa, A. G. Fane und Wiley D. E. *Ultrafiltration of whey proteine solutions in spacer-filled flat channels*. J. of membr. Sci., 1993.
- [26] B. Delmon und G. F. Froment. *Catalyst Deactivation*. Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [27] A. G. Dixon. *Wall and Particle-Shape Effects on Heat Transfer in Packed Beds*. Chem. Eng. Comm., 1988.
- [28] A. G. Dixon. *An improved equation for the overall heat transfer coefficient in packed beds*. Chem. Eng. Proc., 35:323–331, 1996.
- [29] A. G. Dixon und D. L. Cresswell. *Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds*. AiChE J., 1979.
- [30] A. G. Dixon, M. A. Dicostanzo und B. A. Soucy. *Fluid-phase radial transport in packed beds of low tube-to-particle diameter ratio*. J. Heat Mass Transf., 1984.
- [31] Adam Opel AG Dr. Hermann, GAPC. schriftliche Mitteilung, 2000.
- [32] R. Dümpelmann und A. Baiker. *Criteria For Gradientless Operation Of Internal Recycle Reactors*. Chem. Eng. Sci., 47(9–11):2665–2670, 1992.
- [33] J.R. Ebner und M.R. Thompson. *An Active Site Hypothesis for Well-Crystallized Vanadium Phosphorous Oxide Catalyst Systems*. Catal. Today, 16:51–60, 1993.
- [34] G. Eigenberger. *Vorlesungsmanuskript Chemische Reaktionstechnik II*, 1997.
- [35] G. Eigenberger. *Vorlesungsmanuskript Chemische Reaktionstechnik I*, WS 1997/98.
- [36] F. Endter. *Die technische Synthese von Cyanwasserstoff aus Methan und Ammoniak ohne Zusatz von Sauerstoff*. Chem. Ing. Tech., 30:305–310, 1958.
- [37] S. Ergun. *Fluid Flow Through Packed Columns*. Chemical Engineering Progress, 48(2):89–94, 1952.
- [38] Bruce A. Finlayson. *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. Academic Press, 1972.
- [39] J. Frauhammer. *Ein neues Hochtemperaturreaktorkonzept zur Kopplung von endothermen und exothermen Reaktionen am Beispiel der Methan-Dampf-Reformierung*. Dissertation am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart (in Vorbereitung), 2000.

- [40] G. Friedrich, G. Gaiser, G. Eigenberger, F. Opferkuch und G. Kolios. *Kompakter Festbettreaktor für katalytische Reaktionen mit integriertem Wärmeaustausch*. DE 197 25 378 A1, 1998.
- [41] G. Friedrich, G. Kolios und G. Eigenberger. *Direktverdampfer für kleine Flüssigkeitsströme*. DE 197 23 680 A1, 1998.
- [42] G.F. Froment. *Model Discrimination and Parameter Estimation in Heterogeneous Catalysis*. AIChE J., 21(6), 1975.
- [43] Gilbert F. Froment und Kenneth B. Bischoff. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons, 2. Auflage, 1990.
- [44] G. Gaiser. *Strömungs- und Transportvorgänge in gewellten Strukturen*. Dissertation am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 1990.
- [45] E. Gobina und A. Mearns. *A Reaction Pathway and Kinetic Scheme for the Selective Gas-Phase Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride using an Internal Recycle Reactor*. IChemE Research Event, 1998.
- [46] K. G. Golbig und J. Werther. *Selective synthesis of maleic anhydride by spatial separation of n-butane oxidation and catalyst oxidation*. Chem. Eng. Sci., 52(4):583–595, 1997.
- [47] T. Götze, H. Wolf, B. Kubias und M. Meisel. *Leistungsfähige $(VO)_2P_2O_7$ -Katalysatoren für die Selektivoxidation von n-Butan – Neue Wege der Precursor- und Katalysatorpräparation*. Chem. Techn., 49(2):62–67, 1997.
- [48] C. Higman. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Kapitel Gas Production*, S. 238–241. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1989.
- [49] G. Hofmann. *Entwicklung und Inbetriebnahme eines neuartigen Gegenstromverdampfers zur Verdampfung von Methanol/Wassergemischen*. Studienarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2000.
- [50] Chem Systems Inc. *Process Evaluation/Research Planning; Maleic Anhydride 94/95-7*. PERP Report, Juni 1996.
- [51] Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.). *VDI-Wärmeatlas, Band 6*. VDI-Verlag, 1991.
- [52] R. Jackson. *Transport in porous catalysts*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.
- [53] J. Khinast. *Kinetik, Reaktionsmechanismus und Simulation eines trockenen Rauchgasentschwefelungsverfahrens*. Dissertation, Technische Universität Graz, 1995.

- [54] T. Kirchner. *Experimentelle Untersuchungen und dynamische Simulation der Autoabgaskatalyse zur Verbesserung des Kaltstartverhaltens*. Dissertation am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 1997.
- [55] V. A. Kirillov, N. A. Kuzin, A. B. Shigarov, M. M. Danilova und V. I. Drobyshevich. *Catalytic Heat-Exchanger Reactor for Strongly Isothermal Reactions*. Theor. Found. of Chem. Eng., 32(4):379–389, 1998.
- [56] G. Kolios. *Zur autothermen Führung der Styrolsynthese mit periodischem Wechsel der Strömungsrichtung*. Dissertation an der Fakultät Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 1997.
- [57] H. G. Lintz und A. Quast. *Partielle Oxidation im Integralreaktor: Möglichkeiten der mathematischen Beschreibung*. CIT, 71, 1999.
- [58] K. Lohbeck, H. Haferkorn und W. Fuhrmann. *Maleic and Fumaric Acids*, Band A16, S. 53–62. 1985.
- [59] A. Löwe. *Laborreaktoren für heterogene Gasreaktionen – Neue Entwicklungen*. Chem.–Ing.–Tech., 51(8):779–788, 1979.
- [60] A. W. Makunin, W. S. Rumjanzew und A. L. Suris. *Erforschung des Dampfkonzversionsprozesses von Methan unter den Bedingungen einer nichtlimitierten Wärmeenergieführung im Spaltreaktor mit katalytisch aktiver Schicht*. Chi-mitscheskaja Promyschlennost, 9, 1995.
- [61] P. Mars und D. W. van Krevelen. *Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts*. Special Supplements to Chem. Eng. Sci., 3, 1954.
- [62] F. G. Martin. *Entwicklung und kinetische Untersuchung eines Wirbelschichtkatalysators für die Maleinsäureanhydrid-Herstellung aus n-Butan*. Dissertation am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen–Nürnberg, 1989.
- [63] David E. Mears. *Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10(4), 1971.
- [64] P. L. Mills, H. T. Randall und J. C. McCracken. *Redox kinetics of $VOPO_4$ with butane and oxygen using the TAP reactor system*. Chem. Eng. Sci., 54:3709–3721, 1999.
- [65] A. Morillo. *Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage für die Methanol-Dampf-Reformierung zur Wasserstoffherzeugung*. Diplomarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2000.
- [66] B. Müller und M. Baerns. *Zur Kinetik der heterogen katalysierten Oxidation von n-Buten-(1) und Butadien-(1,3) zu Maleinsäureanhydrid an einem V_2O_5/P_2O_5 -Kontakt*. Chem.–Ing.–Tech., 52(10):826–830, 1980.

- [67] U. Nowak. *Adaptive Linienmethoden für parabolische Systeme in einer Raumdimension*. Technical Report TR 93-14, Konrad Zuse Zentrum für Informatik, 1993.
- [68] U. Nowak, J. Frauhammer und U. Nieken. *A fully adaptive algorithm for parabolic partial differential equations in one space dimension*. *Comp. Chem. Eng.*, 20(5):547–561, 1996.
- [69] T. Okuhara und M. Misono. *Key Reaction Steps and Active Surface Phase Vanadyl Pyrophosphate for Selective Oxidation of Butane*. *Catalysis Today*, 16:61–67, 1993.
- [70] A. J. Organ. *Thermodynamics and Gas Dynamics of the Stirling Cycle Machine*. 1992.
- [71] A. S. Padia und G. T. Click. *Two Stage Butane Maleic Anhydride Process*. U.S. Patent 5,360,916, November 1994.
- [72] Dr. Pennemann. *Untersuchung des Anorganisch–Analytischen Laboratoriums OI*. Persönliche Mitteilung, 1997.
- [73] Dr. Pennemann. *Untersuchung des Anorganisch–Analytischen Laboratoriums OI, externe Mitteilung*. Persönliche Mitteilung, 1997.
- [74] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns und R. F. Mann. *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2: A comprehensive kinetic model*. *Appl. Cat. A*, (Gen. 179):31–49, 1999.
- [75] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns und R. F. Mann. *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network*. *Appl. Cat. A*, (Gen. 179):21–29, 1999.
- [76] W. H. Press, B. B. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling. *Numerical Recipes in Pascal*. Cambridge University Press, 1989.
- [77] Douglas J. Pritchard und David W. Bacon. *Prospects for reducing correlations among parameter estimates in kinetic models*. *Chem. Eng. Sci.*, 1978.
- [78] R. C. Reid, J. M. Prausnitz und T. K. Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company, 1977.
- [79] U. Rodemerck. *Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid an sulfathaltigen (VO)₂P₂O₇-Katalysatoren*. Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum, Abt. Chemie, 1995.
- [80] B. Rosendall und B. A. Finlayson. *Transport Effects in Packed-Bed Oxidation Reactors*. *Comp. Chem. Eng.*, 19(11):1207–1218, 1995.

- [81] W. Schick. *Weiterentwicklung von Wirbelschichtkatalysatoren für die Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid*. Diplomarbeit am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe, 1990.
- [82] P. Schneider. *Katalysatorentwicklung und kinetische Untersuchung am Beispiel der Maleinsäureanhydrid-Herstellung aus n-Butan*. Dissertation an der Universität Erlangen-Nürnberg, 1985.
- [83] F. Schüth. High Throughput Experimentation in Catalysis Research. Vortrag auf dem Dechema-Fortbildungstag Kombinatorische Katalyseforschung, Oktober 1999.
- [84] H. Schwarz. *Vergleich katalytischer Festbettreaktor mit Wandreaktor am Beispiel der Maleinsäureanhydridsynthese*. Studienarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 1997.
- [85] R. K. Shah und A. L. London. *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*. Advances in Heat Transfer. Academic Press, 1978.
- [86] R. K. Sharma und D. L. Cresswell. *Kinetics and Fixed-Bed Reactor Modeling of Butane Oxidation to Maleic Anhydride*. AIChE Journal, 37(1):39–47, 1991.
- [87] T. G. Smith und J. J. Carberry. *Design and Optimization of a Tube-Wall Reactor*. Chem. Eng. Sci., 1975.
- [88] K. Sohlberg, S. T. Pantelides und S. J. Pennycook. *Hydrogen and the structure of the transition alumina*. J. Am. Chem. Soc., 121:7493, 1999.
- [89] K. Stephan und F. Mayinger. *Thermodynamik 1*. Springer Verlag, 14. Auflage, 1992.
- [90] K. Uihlein. *Butanoxidation an VPO-Wirbelschichtkatalysatoren*. Dissertation an der Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Karlsruhe, 1993.
- [91] J. Unfried. *Modellierung und Simulation eines neuartigen Gegenstromreaktors zur Methanol-Dampfreformierung für die Wasserstoffherstellung brennstoffzellengetriebener Fahrzeuge*. Diplomarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 2000.
- [92] T. v. Goessel. *Kinetische Untersuchung der partiellen Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid in einem Zapfstellenreaktor*. Diplomarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 1997.
- [93] J. C. Volta. *Dynamic Process on vanadium phosphorous oxides for selective alkane oxidation*. Catalysis Today, 32:29–36, 1996.

- [94] S. Wedel und J. Villadsen. *Falsification of kinetic parameters by incorrect treatment of recirculation data*. Chem. Eng. Sci., 38:1346–1349, 1983.
- [95] Vern W. Weekman. *Laboratory Reactors and Their Limitations*. AIChE J., 20(5):833–840, 1974.
- [96] T. Wellauer. *Optimal Policies in Maleic Anhydride Production through Detailed Reactor Modelling*. Dissertation an der ETH Zürich, 1985.
- [97] G. Wießmeier und D. Hönicke. *Strategy for the Development of Micro Channel Reactors for Heterogeneously Catalyzed Reactions*. Process Miniaturization: 2nd International Conference on Microreaction Technology, AIChE, 1998.
- [98] K. Wohlfahrt und H. Hofmann. *Kinetik der Synthese von Maleinsäureanhydrid aus n-Butan*. Chem. Ing. Tech., 52, 1980.
- [99] H. Wörner. *Anwendung der Orthogonalen Kollokation zur Ortsdiskretisierung – Erweiterung des 1D-Modells eines katalytischen Fetsbettektors zu einem heterogenen 1+1D-Modell*. Studienarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 1997.
- [100] H.W. Zanthoff, M. Sananes-Schulz, B. Kubias und M. Baerns. *Zum Mechanismus der Butanoxidation und zur Wirkungsweise von $(VO)_2P_2O_7$* . In *Bericht über das Statusseminar „Katalyse“*. Projektträger Neue Materialien und Chemische Technologien (NMT) Forschungszentrum Jülich GmbH, 1996.
- [101] M. Zoch. *Prozeßführung bei partiellen Oxidationen*. Studienarbeit bei der Bayer AG Leverkusen, 1994.