

Vom Einzelkorn zum großtechnischen Reaktor:
Aufgaben und Möglichkeiten der Modellbildung von Festbettreaktoren

G. Eigenberger
Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart

Zusammenfassung

Aus dem großen Bereich der Modellierung disperser zweiphasiger Reaktionssysteme ist die Modellierung von Festbettreaktoren sicher am weitesten fortgeschritten. Das Wissen darüber ist bereits in Lehrbüchern /1,2/ hinreichend dokumentiert und wird in der Praxis zunehmend für die stationäre Auslegung und für die Untersuchung des dynamischen Betriebs eingesetzt /6,7/.

In diesem Beitrag soll anhand einiger Beispiele darauf eingegangen werden, in welcher Richtung sich dieses Fachwissen vermutlich in der nächsten Zeit weiter vertiefen wird und welche Fragestellungen für die Praxis weiter an Bedeutung gewinnen können. Die Beispiele betreffen das Zusammenspiel von Stofftransport und Mehrschrittreaktion im porösen Katalysatorkorn und die Reaktionsführung im katalysatorgefüllten Rohr.

Summary

From the area of the modelling of disperse two-phase systems fixed bed reactor modelling is certainly one of the more advanced topics. The state of the art is already well documented in text books /1,2/. Industrial applications concerning steady state design and consideration of reactor dynamics are increasing /6,7/. This contribution is therefore concerned with the question of how the state of the art will develop in the next future and which questions will gain of importance

for industrial applications. The examples considered cover the interplay of mass transport and complex reaction in porous catalysts and some design aspects of multitubular reactors.

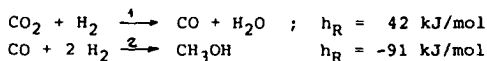
1. Diffusion und Reaktion im Katalysatorkorn

Es ist bekannt, daß der innere und äußere Stoff- und Wärmetransportwiderstand das Reaktionsverhalten in einem frei umströmten einzelnen Katalysatorkorn maßgeblich beeinflussen kann. In den Lehrbüchern sind eine Reihe von Beispielen für einfache Reaktionen n-ter Ordnung aufgeführt. Dabei wird gezeigt, wie sich das Reaktionsverhalten mittels Definition eines "Porenwirkungsgrades" und in Abhängigkeit einer dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ("Thiele Modul") auf ein Problem ohne Stofftransporteinfluß zurückführen läßt /1/. Diese Art der Behandlung ist für das Grundverständnis wichtig, enthält aber zwei wesentliche Einschränkungen:

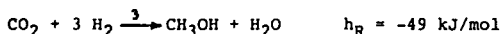
- Es gibt nur sehr wenige technisch wichtige "einfache" Reaktionssysteme, denn bereits bei einer Folgereaktion verliert das Porenwirkungsgradkonzept seine Tragfähigkeit.
- Die Betrachtung ist auf Fick'sche Diffusion beschränkt und vernachlässigt die gegenseitigen Wechselwirkungen von Diffusionsströmungen wie die Schleppwirkung bei molzahlverändernder Reaktion.

Andererseits sind die modellmäßigen Grundlagen - ideale Porengeometrie vorausgesetzt - bereits seit langem bekannt (s. z.Bsp. /3/). Die verschiedenen Transportmechanismen in den Poren eines Katalysatorkorns führen auf Material- und Energiebilanzen, die mit Strombeziehungen für den diffusiven und ggf. konvektiven Transport gekoppelt sind (sog. dusty gas-Modell, /3/). Zur Berechnung der Konzentrations- und ggf. Temperaturprofile im Katalysatorkorn müssen diese Beziehungen simultan gelöst werden.

Die erhaltenen Ergebnisse seien im folgenden am Beispiel einer Zweischnitt-Gleichgewichtsreaktion diskutiert. Es handelt sich um die Methanolsynthese mit den beiden Hauptreaktionsschritten



Die Reaktion findet bekanntlich technisch an geeigneten Katalysatoren bei Temperaturen um 260° C und einem Druck zwischen 50 - 100 bar statt. Das obige Reaktionsschema entspricht den Angaben in der Literatur. Neuere Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß unter technischen Bedingungen die Methanolsynthese aus CO₂ gemäß



dominiert. Simulationsrechnungen mit Reaktion 1 und 3 sind in /4/ angegeben. Im folgenden sei jedoch das Reaktionssystem mit den Teilschritten 1 und 2 betrachtet.

Grundlage der Simulationsrechnungen ist das dusty-gas-Modell in der Formulierung nach Jackson /3/. Die binären Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner und die Gleichgewichtskonstanten sind nach den gängigen Korrelationen und Ansätzen /5/ berechnet. Der mittlere Porenradius $r_p = 10 \text{ nm}$ für ein zylindrisches Katalysatorkorn von 7.5 mm Durchmesser entstammt Angaben des Katalysatorherstellers. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden angepaßt, sodaß die auf die Gasraumkonzentration bezogene Reaktionsgeschwindigkeit der eines frischen technischen Katalysators entspricht /8/. Abb. 1 zeigt die Partialdruckverläufe der Reaktionspartner in dem isotherm angenommenen Katalysatorkorn bei verschiedener Temperatur. Der Partialdruck im freien Gasraum ist durch den rechten äußeren Wert markiert. Die erste Veränderung bis zu dem Wert $R_p = 3.75 \text{ mm}$ markiert die Partialdruckänderung in der äußeren Grenzschicht. Man erkennt, daß der äußere Stofftransportwiderstand unter den gewählten Bedingungen vernachlässigt werden kann. Dagegen ergeben sich unmittelbar unter der Kornoberfläche sehr starke Partialdruckänderungen. 0.5 mm unter der Kornoberfläche liegen dann wieder konstante Partialdruckwerte vor: offensichtlich sind hier bereits beide Teilreaktionen 1 und 2 ins Gleichgewicht gelaufen. Da die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts bei Reaktion 1 und 2 entgegengesetzt verläuft, verändert sich die Gleichgewichtszusammensetzung im Korn mit der Temperatur in der gezeigten Weise.

Einen überraschenden Verlauf bietet der CO-Partialdruck mit einem Minimum kurz unterhalb der Kornoberfläche. Dieses Minimum kennzeichnet offensichtlich den Ort maximaler Reaktionsgeschwindigkeit für Reaktion 2. Demnach wird CO in die Hauptreaktionszone sowohl durch Diffusion aus dem freien Gasraum als auch aus dem Korninneren nachgeliefert, wo es aus CO₂ gemäß Reaktion 1 entsteht.

Überraschend ist ferner, daß sich sowohl der Gesamtdruck P_{tot} als auch die Partialdrücke der Inerten P_{inert} (Inerte als N₂ gerechnet) über dem Radius ändern. Das ist eine Folge der starken Molzahlverminderung

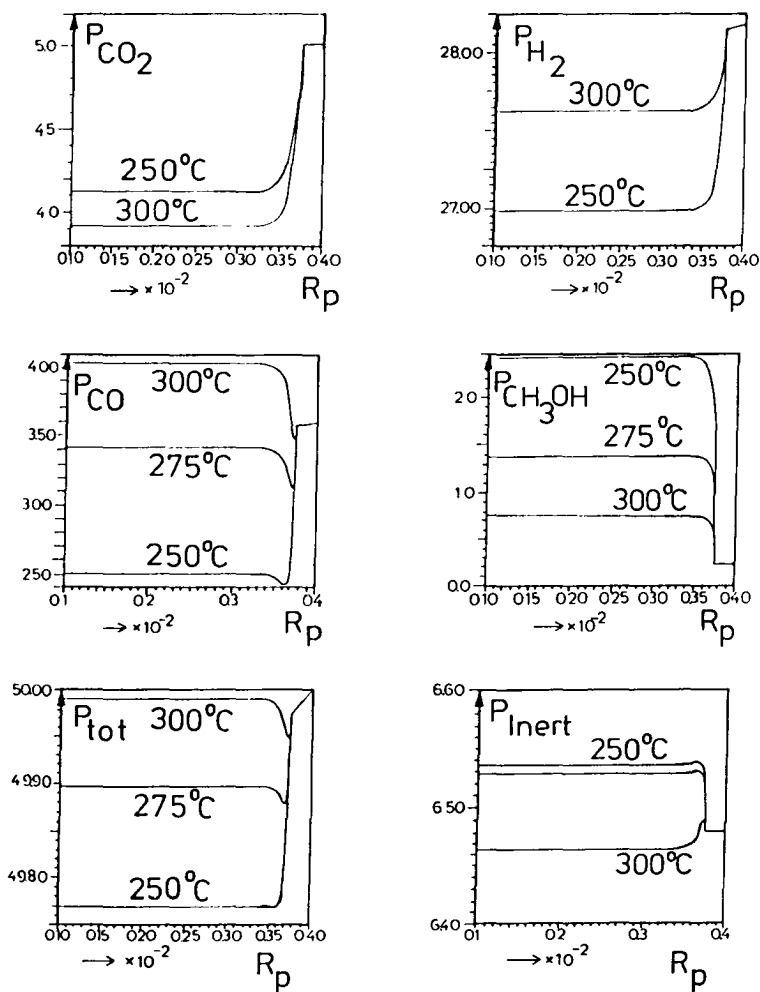


Abb. 1 Partialdruckverläufe für die Methanolsynthese nach Reaktionsschritt 1 und 2 in einem zylindrischen Katalysatorkorn von 7.5 mm Durchmesser (3.75 mm Radius). Angabe des Kornradius R_p in [m], der Partialdrücke P_i in [bar].

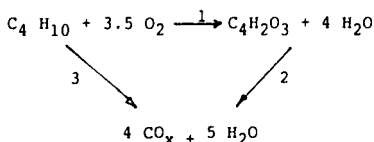
in der Synthesereaktion 2. Die Molzahlverminderung induziert sozusagen einen "Wind" von CO und H₂-Molekulan in Richtung Hauptreaktionszone, der die Inerten mitreißt und zu dem kleinen Maximum des Inertenpartialdrucks führt. Da ein Konvektionsstrom ("Wind") nur in Richtung eines Gesamtdruckabfalls fließen kann, führt die Simulation der maßgebenden Modellgleichungen auch auf einen entsprechenden Gesamtdruckverlauf P_{tot}.

Die obigen Modellrechnungen sollen in ihren Aussagen nicht überbewertet werden, zumal, wie erwähnt, neuere Arbeiten nahelegen, daß die Methanolsynthese nach anderen Hauptschritten abläuft. Sie machen aber deutlich, daß selbst bei klassischen und häufig untersuchten Reaktionen sehr komplexe Vorgänge im Katalysatorkorn ablaufen können. Daher ist zu vermuten, daß der Reaktionsort Katalysatorkorn künftig wieder mehr Aufmerksamkeit auf sich ziehen wird.

2. Reaktionsführung im katalysatorgefüllten Rohr

Es entspricht dem Lehrbuchwissen und dem überwiegenden Stand der Praxis, daß Reaktorrohre eines Festbettreaktors mit einem bestimmten Katalysator gefüllt und von einem Wärmeträger möglichst konstanter Temperatur umspült werden. In der Praxis hat sich dafür der Ausdruck "isotherme Fahrweise" eingebürgert, wobei sich "isotherm" auf die Kühlmitteltemperatur bezieht und die Reaktortemperatur bei exothermer Reaktion von der Isothermen häufig beträchtlich abweicht. Relativ einfache, quasihomogene örtlich ein- oder zweidimensionale Modelle reichen in der Regel aus, die Konzentrations- und Temperaturverläufe über der Rohrlänge zutreffend zu beschreiben.

Abb. 2 zeigt in den gestrichelten Verläufen gerechnete Temperatur- und Konzentrationsprofile für die MSA-Synthese aus n-Butan von Wellauer u.a. /9/. Die Kinetik der MSA-Synthese folgt dem Standardschema partieller Oxidationsreaktionen mit den unerwünschten, aber nie völlig vermeidbaren Nebenprodukten der Totaloxidation, CO und CO₂.



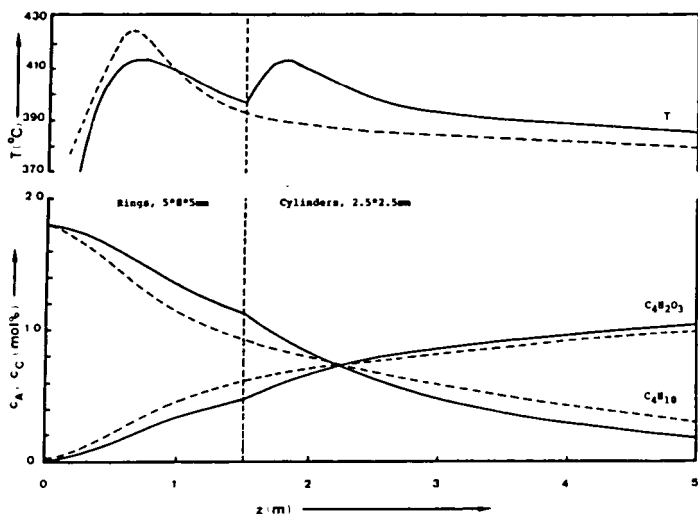


Abb. 2 Temperatur- und Konzentrationsverläufe der MSA-Synthese bei örtlich konstanten Betriebsbedingungen (gestrichelt) und (durchgezogen) bei der Verwendung von Katalysatoren unterschiedlicher geometrischer Form: vorne Ringe 5 x 8 x 5 mm, hinten Voll-Zylinder 2.5 x 2.5 mm (nach Wellauer u.a. /9/).

Da das Maximum der Totaloxidation meist mit dem Temperaturmaximum in Verbindung gebracht wird, untersuchten die Autoren verschiedene Möglichkeiten, die Maximaltemperatur zu senken und zu einem isothermen Reaktortemperaturverlauf zu kommen. Die durchgezogenen Verläufe in Abb. 2 zeigen das Ergebnis der Modellrechnungen für den Fall, daß im vorderen Teil des Reaktors der gleiche Katalysator in Form großer Ringe, im hinteren Teil dagegen wie zuvor (gestrichelter Verlauf) als dünne Vollzylinder eingesetzt wird.

Die Ringe im vorderen Rohrstück dämpfen die Reaktion auf zweifache Weise; zum einen sinkt der Anteil aktiver Katalysator, da der Leerraumanteil von ca. 0.4 auf ca. 0.6 ansteigt. Zum zweiten besitzen Ringe gegenüber Vollzylindern deutlich bessere radiale Wärmetransporteigenschaften /10/. An den berechneten Konzentrationsverläufen der Abb. 2 erkennt man, daß diese Maßnahme im vorliegenden Fall zu einem höheren Umsatz, aber auch zu niedrigerer Selektivität führen sollte.

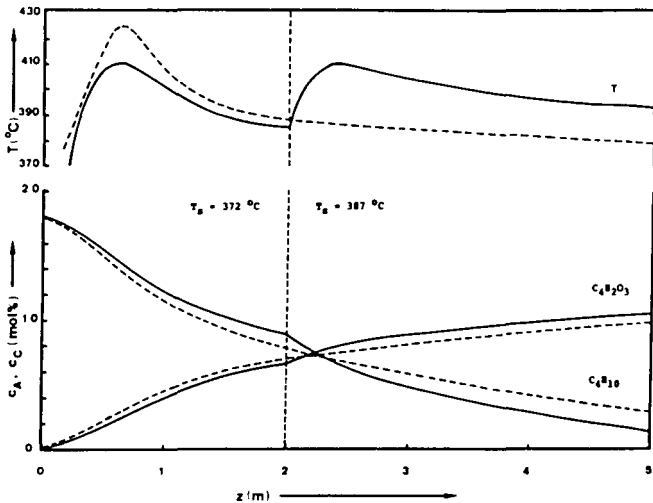


Abb. 3 Temperatur- und Konzentrationsverläufe der MSA-Synthese bei zweifachen Kühlzonen mit unterschiedlicher Temperatur (nach Wellauer u.a. /9/).

Die zweite betrachtete Alternative betrifft eine Fahrweise mit zwei unterschiedlichen Kühlzonen. Als optimal erwiesen sich dabei die in Abb. 3 gezeigten Bedingungen. Mittlerweile ist es auch technisch möglich, salzschmelzegekühlte Reaktoren mit mehrfachen, unterschiedlich temperierten Kühlzonen herzustellen und zu betreiben.

Der konstruktive und regelungstechnische Aufwand mehrfacher Kühlzonen ist allerdings relativ hoch. Deshalb ist es interessant zu wissen, daß es auch einfachere Methoden gibt, in einem Rohrbündelreaktor mit exothermer Reaktion nahezu isotherme Temperaturverläufe einzustellen.

Abb. 4 zeigt berechnete Temperaturverläufe für eine andere partielle Oxidationsreaktion in Abhängigkeit von Flußrichtung und linearer Durchströmungsgeschwindigkeit des Kühlmittels. Im Vergleich zu konstanter Kühlmitteltemperatur führt Gleichstromkühlung mit niedriger

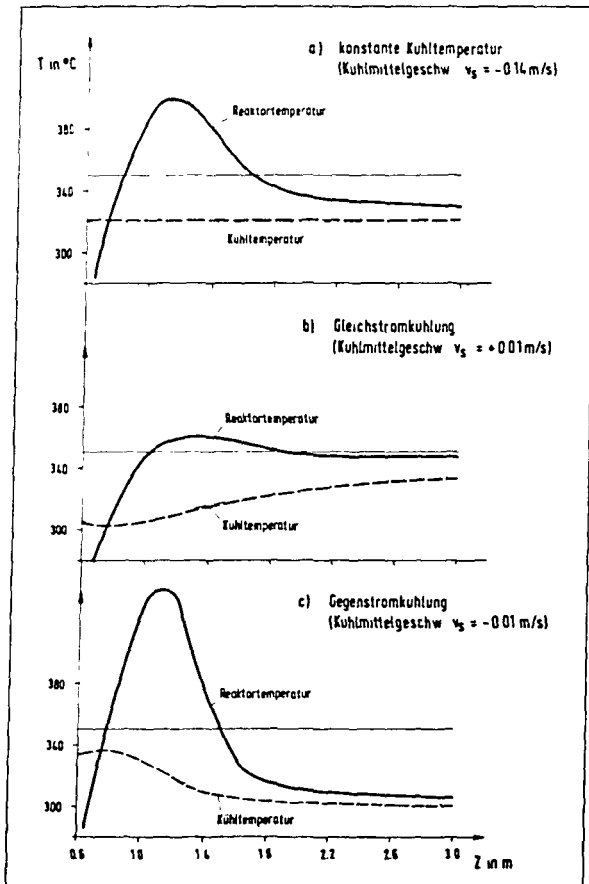


Abb. 4 Temperaturprofile einer typischen partiellen Oxidationsreaktion bei konstanter Kühlmitteltemperatur, Gleichstromkühlung und Gegenstromkühlung.

linearer Durchstromungsgeschwindigkeit zu nahezu isothermem Temperaturverlauf, während bei Gegenstromkühlung das Temperaturprofil stark aufsteilt. Die Erklärung ist, daß bei Gleichstromkühlung die niedrigste Kühltemperatur am Reaktor Anfang mit der höchsten Reaktandenkonzentration ("Reaktivität") zusammentrifft, während bei Gegenstromkühlung genau die umgekehrten Verhältnisse vorliegen. Daher ist Gegenstromkühlung bei exothermen Reaktionen gar nicht so vorteilhaft, wie seine weite Verbreitung vermuten ließe. Vielmehr können durch Gegenstromkühlung unter ungünstigen Bedingungen auch mehrfache stationäre Zustände mit Zünd- und Löscherscheinungen hervorgerufen werden /11/. Demgegen-

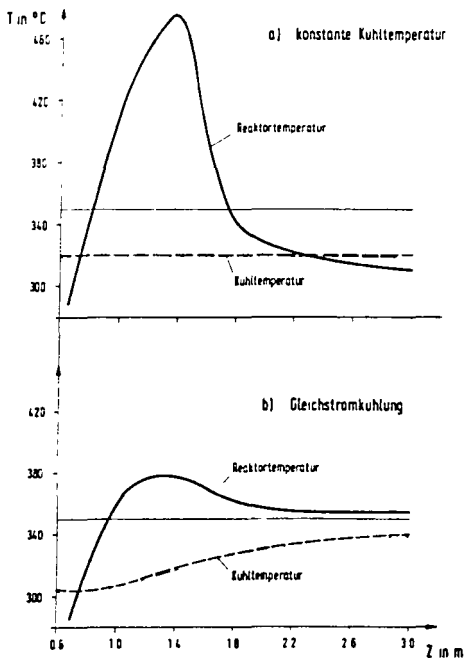


Abb. 5 Einfluß einer Reaktionsdruckstörung um $\Delta p = 0.2$ bar, ausgehend von den Verhältnissen der Abb. 5 für konstante Kühltemperatur und Gleichstromkühlung.

über zeigt Gleichstromkühlung ein ausgesprochen gutmütiges Betriebsverhalten, auch im Störfall. Das wird in Abb. 5 deutlich, wo, ausgehend von den Verhältnissen von Abb. 4 der Einfluß einer Druckerhöhung um 0.2 bar (15%) für konstante Kühltemperatur und Gleichstromkühlung simuliert wird.

Neben einem örtlich veränderlichen Kühleingriff bietet auch eine örtlich veränderliche Katalysatoraktivität vielfältige Möglichkeiten, den Temperaturverlauf in wandgekühlten Festbettreaktoren in weiten Grenzen zu beeinflussen. Beispiele dazu wurden bereits in /12/ diskutiert. Abb. 6 zeigt daraus die gemessenen Temperaturverläufe für eine partielle Oxidationsreaktion bei zwei unterschiedlichen Aktivitätsprofilen. Im einfachsten Fall lassen sich solche Profile durch Abmischen von aktivem und inertem Katalysator im entsprechenden Volumenverhältnis herstellen; vorteilhafter ist häufig die Mischung unterschiedlich aktiver Katalysatoren.

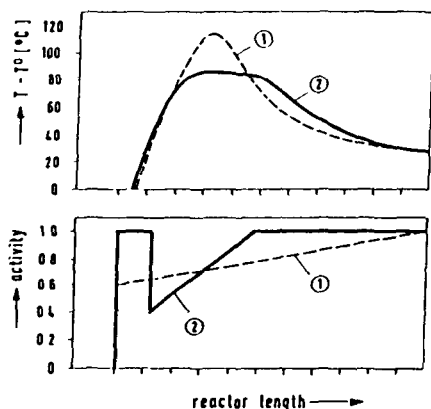


Abb. 6 Einfluß unterschiedlicher Katalysator-Aktivitätsprofile auf den Temperaturverlauf in einem Festbettreaktor mit partieller Oxidationsreaktion. Meßergebnisse aus einem Laborreaktor /12/.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es gerade bei partiellen Oxidationsreaktionen sinnvoll sein kann, die üblichen Bedingungen einer "isothermen" Reaktionsführung mit konstanter Kühltemperatur und einheitlichem Katalysator über der Rohrlänge zu ver lassen. Da bei örtlich veränderlicher Aktivität und Kühltemperatur die Anzahl zu betrachtender Varianten stark ansteigt, ist die mathematische Modellbildung und Rechnersimulation ein unverzichtbares Handwerkszeug einer zielgerichteten Entwicklung. Besonders für Fragen der Kühlmittelführung reicht allerdings die übliche Beschränkung auf ein repräsentatives Rohr des Rohrbündelreaktors nicht aus. Hier werden Modelle erforderlich, die den gesamten Rohrbündelreaktor zumindest näherungsweise zu beschreiben gestatten. Ansätze dazu sind in /6/ und /13/ zu finden.

3. Instationärer Betrieb

Die bisherigen Beispiele waren ganz auf die stationäre Auslegung und Betriebsweise beschränkt. Seit Jahren wird demgegenüber auch eine in-stationäre Reaktionsführung von Festbettreaktoren untersucht und propagiert. Dafür stehen im deutschsprachigen Raum insbesondere die Arbeiten von Renken und Mitarbeitern /14/. In neuester Zeit hat diese Arbeitsrichtung durch Entwicklungen von Matros und Mitarbeitern aus Novosibirsk neue Impulse erfahren /15,16,17,/. Im Gegensatz zu dem bisher üblichen periodischen Betrieb, bei dem im wesentlichen die Zulaufkonzentration der einzelnen Reaktanden zyklisch verändert wurde, wird bei der Matros-Fahrweise die Durchströmungsrichtung im Reaktor periodisch umgeschaltet. Bei exothermer Reaktion und Zulauf bei Umgebungstemperatur können dadurch wandernde Brennzonen erzeugt werden, wobei durch das Umschalten der Strömungsrichtung ein Herauslaufen der Brennzonen aus dem Reaktor verhindert wird. Die Katalysatorschüttung selbst wirkt bei dieser Betriebsweise als Regeneratorwärmetauscher, sodaß schwach- und mäßig exotherme Reaktionen ohne zusätzliche Wärmetauscher mit kaltem Zulauf durchgeführt werden können.

Großtechnisch wird diese Betriebsführung bislang bei der SO_3 -Synthese und der katalytischen Abgasreinigung angewandt /16,17/. Besonders im Fall der Reinigung großer Abluftströme, die so schwach mit organischen Verunreinigungen beladen sind, daß die adiabate Temperaturerhöhung der Totaloxidation sehr gering ist, stellt diese Fahrweise eine sehr interessante und energiesparende Alternative dar /17, 18/. Auch im Fall der Reaktionsführung mit periodisch wechselnder Strömungsumkehr hat

sich die mathematische Modellbildung als ein sehr wichtiges Werkzeug erwiesen, um das zum Teil überraschende Verhalten dieser Betriebsart richtig zu deuten und zielgerichtet einsetzen zu können /18, 19/.

4. Zusammenfassung

Die vorstehenden Beispiele sollten zeigen, daß mit zunehmend detaillierteren Modellen für Festbettreaktoren nicht nur die klassischen Reaktorkonzepte und Betriebsweisen immer besser beschrieben werden können. Vielmehr setzen uns Modellbildung und Reaktorsimulation in die Lage, neue Konzepte zunächst auf dem Rechner zu erproben, um sie anschließend viel zielgerichteter und mit größeren Erfolgchancen in die Praxis umzusetzen.

Für die Modellbildung bedeutet das, daß ein Standardmodell für diese Aufgabenstellung in der Regel nicht ausreichend sein wird, sondern daß eine Art "Modellbaukasten" gefragt ist, aus dessen erprobten und getesteten Grundbausteinen Modelle für konkrete Fragestellungen und in der erforderlichen Komplexität auf einfache Weise neu zusammengefügt werden können.

- / 1/ Froment, G., Bischoff, K.B.: Chemical Reactor Analysis and Design, J. Wiley, New York, 1979
- / 2/ Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987
- / 3/ Jackson, R.: Transport in Porous Catalysts, Elsevier Scientific Publ. Co., New York, 1977
- / 4/ Eigenberger, G.: The use of computer models in reactor design and their future application in design and operation, 7th Int. Symp. Large Chemical Plants, Bruges, 1988
- / 5/ Reid, R.G., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K.: The properties of gases and liquids, Mc GrawHill, New York, 1977
- / 6/ Eigenberger, G. und Ruppel, W.: Probleme der Modellbildung technischer Festbettreaktoren, Chem. Ing. Techn. 57 (1985), 181-190
- / 7/ Hoffmann, H.: "Fortschritte bei der Modellierung von Festbettreaktoren", Chem. Ing. Techn. 51 (1979), 257-265
- / 8/ Zeller, M.: Strömung, Diffusion und Reaktion in porösen Systemen, Diplomarbeit am Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik, Universität Stuttgart 1984

- / 9/ Wellauer, T.P., Cresswell, D.L., Newson, E.J.: "Optimal policies in maleic anhydride production through detailed reactor modelling". Chem.Eng.Sci. 41 (1986), 765-742
- /10/ VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1984
- /11/ Eigenberger, G.: Zur Modellbildung und Dynamik des homogenen Rohrreaktors., Chem.Eng.Techn. 46 (1974), 11-19
- /12/ Eigenberger, G.: Practical Problems in the Modelling of Chemical Reactions in Fixed Bed Reactors, Chem.Eng.Process 18 (1984), 55-65
- /13/ Stankiewicz, A. u. a.: Hydraulic Design of Multitubular Reactors with a Heat Carrier Flowing in Parallel to the Tubes Chem.Eng.Process 20 (1986), 79-84
- /14/ Renken, A.: "Instationäre Prozeßführung kontinuierlicher Reaktoren", Chem.Eng.Techn. 54 (1982), 571-580
- /15/ Boreskov, G.K. u.a.: Catalytic processes under non-steady state conditions, Int.Chem.Eng. 1982, 335-342
- /16/ Matros, YU. Sh.: "Catalytic Reverse Process", 7th Int.Symp. Large Chemical Plants, Bruges, 1988, 21-33
- /17/ Matros, Yu,Sh. u.a.: "Theory and Application of Unsteady State Catalytic Processes",ACHEMA-Kongreß Frankfurt/M., 1988
- /18/ Eigenberger, G. und Nieken, U.: "Catalytic combustion with periodic flow reversal", Chem.Eng.Sci. 43 (1988), 2109-2115
- /19/ Eigenberger, G. und Nieken, U.: "Abluftoxidation in Monolith-Katalysatoren mit periodischem Wechsel der Stromungsrichtung", Chem.Eng.Techn. 60 (1988), 1070-1071