

Prof. Dr.-Ing. Gerhart Eigenberger,
Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Kottke,
Dr.-Ing. Thomas Daszkowski,
Dr.-Ing. Gerd Gaiser,
Dipl.-Ing. Hans-Joachim Kern, Stuttgart

**Regelmäßige
Katalysatorformkörper
für technische Synthesen**

Reihe **15**: Umwelttechnik

Nr. **112**

Eigenberger, Gerhart, Volker Kottke, Thomas Daszkowski,
Gerd Gaiser, Hans-Joachim Kern

Regelmäßige Katalysatorformkörper für technische Synthesen

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15 Nr. 112. Düsseldorf: VDI-Verlag 1993.
134 Seiten, 78 Bilder, 23 Tabellen.

Für die Dokumentation: Katalysator — Monolithkatalysator — Regelmäßige Katalysatorformkörper — Statische Mischer — Stoffübergang — Wärmeübergang — Festbettreaktor — Modellbildung — Umwelttechnik — Heterogene Katalyse — Katalytische Abluftreinigung

Regelmäßige Katalysatorformkörper in der Form von sogenannten Monolithkatalysatoren mit geraden, parallelen Kanälen haben bei der Abgasreinigung und der Entstickung von Kraftwerksabgasen die bisher üblichen Katalysatorschüttungen weitgehend verdrängt. Ihr wesentlicher Vorteil ist der niedrige Druckverlust bei großer äußerer Katalysatoroberfläche und — im Vergleich zu Zufallsschüttungen — sehr gute Reproduzierbarkeit in der Formgebung und dem Betriebsverhalten. Diese Vorteile machen regelmäßige Katalysatorformkörper auch für chemische Synthesen außerordentlich interessant. Solche Monolithkatalysatoren mit geraden, parallelen Kanälen eignen sich allerdings wegen ihres ungenügenden radialen Misch- und Ausgleichsverhalten nur für adiabaten Betrieb. — In einer eingehenden Analyse werden deswegen Monolithe mit geraden, quadratischen und rechteckigen Kanälen, gewellte Strukturen in gekreuzter Anordnung, Flügelstrukturen für runde Rohre sowie Schüttungen aus Kugeln, Strängen und Zylindern untersucht. Ziel der Arbeiten ist es, die verfahrenstechnischen Parameter verschiedener technischer Katalysatoren zu analysieren, um daraus Maßnahmen für eine gezielte Verbesserung der Formgebung abzuleiten. Die Sichtbarmachung und Bestimmung der örtlichen Stoff- und Wärmeübertragung in der Struktur und an den wärmeübertragenden Wänden liefert in Verbindung mit dem örtlichen Mischverhalten einen direkten Vergleich über die Effektivität der Strukturen. Über die mathematische Modellbildung mit und ohne chemische Reaktion lassen sich sowohl für die adiabate als auch die isotherme Reaktionsführung die wesentlichen Informationen gewinnen, wie sie für eine optimale Auslegung von Katalysatorformkörpern in der chemischen Synthese und in der Umwelttechnik notwendig sind.

Die Reihen der FORTSCHRITT-BERICHTE VDI:

- | | |
|--|---|
| 1 Konstruktionstechnik/Maschinenelemente | 12 Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik |
| 2 Fertigungstechnik | 13 Fördertechnik |
| 3 Verfahrenstechnik | 14 Landtechnik/Lebensmitteltechnik |
| 4 Bauingenieurwesen | 15 Umwelttechnik |
| 5 Grund- und Werkstoffe | 16 Technik und Wirtschaft |
| 6 Energieerzeugung | 17 Biotechnik |
| 7 Strömungstechnik | 18 Mechanik/Bruchmechanik |
| 8 Meß-, Steuerungs- und Regelungstechnik | 19 Wärmetechnik/Kältetechnik |
| 9 Elektronik | 20 Rechnerunterstützte Verfahren
(CAD, CAM, CAE, CAP, CAQ, CIM, ...) |
| 10 Informatik/Kommunikationstechnik | 21 Elektrotechnik |
| 11 Schwingungstechnik | |

© VDI-Verlag GmbH · Düsseldorf 1993

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung, vorbehalten

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-9589

ISBN 3-18-141215-5

Regelmäßige Katalysatorformkörper für technische Synthesen

von

Prof. Dr.-Ing. Gerhart Eigenberger

Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Kottke

Dr.-Ing. Thomas Daszkowski

Dr.-Ing. Gerd Gaiser

Dipl.-Ing. Hans-Joachim Kern

Stuttgart

1991

Vorwort

Das Forschungsprojekt " *Regelmäßige Katalysatorformkörper für technische Synthesen* " wurde im Rahmen des Förderschwerpunkts Katalyse - Forschung im Fördergebiet Chemische Technologien des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT) durchgeführt. Dem BMFT und der BASF AG Ludwigshafen wird auch an dieser Stelle für die Förderung dieses Projektes gedankt.

Inhaltsverzeichnis

Formelverzeichnis	6
1 Einleitung	10
2 Projektüberblick	14
2.1 Allgemeines	14
2.2 Projektziele	14
2.3 Untersuchungsmethodik	16
2.4 Zusammenfassende Wertung	17
2.4.1 Kanalmonolithe	17
2.4.2 Gekreuzte Wellstrukturen	17
2.4.3 Regellose Schüttungen	18
2.4.4 Flügelstrukturen und regelmäßige Formkörper	18
3 Untersuchungsmethodik	20
3.1 Sichtbarmachung von lokalen Strömungsvorgängen sowie Stoffübergangsverteilungen und Quantifizierung von lokalem Stoff- und Wärmeübergang	20
3.1.1 Sichtbarmachung der Strömungsverhältnisse und des Stoffübergangs	20
3.1.2 Quantifizierung des lokalen Stoff- und Wärmeübergangs	21
3.1.3 Versuchsanlagen zur Sichtbarmachung und Quantifizierung des Stoffübergangs mit der Ammoniakmethode	22

3.2	Stoffübergang und Druckverlust in monolithischen Strukturen	25
3.3	Erfassung der Strömung in katalysatorgefüllten Rohren	29
3.3.1	Strömung in Schüttungen	29
3.3.2	Durchströmung von regelmäßigen Katalysatorformkörpern	32
3.4	Erfassung von Wärmetransportparametern in katalysatorgefüllten Rohren . .	33
3.4.1	Definition der Wärmetransportparameter	33
3.4.2	Bestimmung der radialen Wärmetransportparameter	36
3.4.3	Versuchsstand zur Erfassung der radialen Temperaturverläufe	36
3.5	Erfassung des Reaktorverhaltens bei Ablauf der Modellreaktion im isothermen Rohrreaktor	40
3.6	Modellbildung und Rechnersimulation	46
3.6.1	Modellierung von Strömung und Stofftransport in ebenen Kanälen . .	46
3.6.2	Modellierung der Strömung in gewellten Strukturen	50
3.6.3	Modellierung von Strömung, Wärme- und Stofftransport in Schüttungen	51
4	Untersuchte Schüttungen und Formkörper	57
4.1	Formkörper für die adiabate Reaktionsführung (Gruppe 1)	57
4.2	Schüttungen und Formkörper für isotherme Systeme (Gruppe 2)	59
5	Ergebnisse	68
5.1	Strömungsform, Stoffübergang und Druckverlust in Monolithen	68
5.1.1	Strömungsform in Monolithen	68
5.1.2	An- und Durchströmung von Monolithkatalysatoren	70
5.1.3	Druckverlust in Monolithen	71
5.1.4	Stoffübergang in Monolithen	73
5.1.5	Simulation der zweidimensionalen Kanalströmung	78

5.2	Strömungsformen, Stoffübergang und Druckverlust in gekreuzten Wellstrukturen	89
5.2.1	Strömungsformen in ebenen gekreuzten Wellstrukturen	89
5.2.2	Druckverlust gewellter Strukturen	91
5.2.3	Stoffübergang in gekreuzten Wellstrukturen	91
5.2.4	Vergleich von Simulation und Experiment bei gekreuzten Wellstrukturen	97
5.3	Schüttungen und Formkörper für isotherme Systeme	100
5.3.1	Mittlerer Hohlraumanteil und spezifische Oberfläche	100
5.3.2	Strömungsform und Druckverlust	104
5.3.3	Radiale Wärmetransportparameter	112
5.3.4	Reaktorverhalten der ausgewählten Schüttung und der Formkörper . .	116
5.3.5	Herstellung und Handling	124
5.3.6	Vergleich von Experiment und Simulation in der regellosen Strangschüttung	125
	Literaturverzeichnis	129

Formelverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	Amplitude	[m]
a	Konstante zur Beschreibung der Hohlraumverteilung nach Vortmeyer	$[m_{\text{leer}}^3/m_{\text{gesamt}}^3]$
A	Querschnittsfläche	$[m^2]$
b	Konstante zur Beschreibung der Hohlraumverteilung nach Vortmeyer	[-]
b	lokale Belegungsichte	$[g/m^2]$
\bar{b}	gemittelte Belegungsichte	$[g/m^2]$
c_{Pr}	Molkonzentration Propen	$[mol/m^3]$
c_{Pg}	spezifische Wärmekapazität des Gases	$[J/(kgK)]$
c_{Ps}	spezifische Wärmekapazität des Feststoffs	$[J/(kgK)]$
d_h	hydraulischer Durchmesser	[m]
d_p	Partikeldurchmesser	[m]
D	Rohrdurchmesser	[m]
D	Diffusionskoeffizient	$[m^2/sec]$
D_A	Diffusionskoeffizient Komponente A	$[m^2/sec]$
D_{Mol}	molekularer Diffusionskoeffizient	$[m^2/sec]$
D_r	effektiver radialer Diffusionskoeffizient	$[m^2/sec]$
D_z	effektiver axialer Diffusionskoeffizient	$[m^2/sec]$
D_r^*	$D_r^* = \rho_g \cdot D_r$	$[kg/(msec)]$
D_z^*	$D_z^* = \rho_g \cdot D_z$	$[kg/(msec)]$
el	Länge des reibungsfreien Spalteinlaufs	[m]
E	Aktivierungsenergie	[K]
E_1	Aktivierungsenergie im Hemmterm	[K]

f_1	Darcy-Widerstandsterm $f_1 = 150 \mu \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3 d_p^2}$	$[kg/(m^3s)]$
f_2	Parameter für Beschleunigungsdruckverlust $f_2 = 1.75 \rho_G \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3 d_p}$	$[kg/(m^4)]$
g_y	Massenstromdichte senkrecht zur Kanalwand (im ebenen Spalt)	$[kg/(m^2s)]$
g_z	axiale Massenstromdichte (im ebenen Spalt)	$[kg/(m^2s)]$
g_{zm}	mittlere Massenstromdichte (im ebenen Spalt)	$[kg/(m^2s)]$
G_z	axiale Massenstromdichte (Zwischenkornwert)	$[kg/(m^2s)]$
H	halbe Spalthöhe	$[m]$
$(-\Delta h_R)$	Reaktionsenthalpie	$[kJ/(kg)]$
k_1	Faktor im Hemmterm	$[m^3/mol]$
k_{10}	Stoßfaktor	$[m^3/kg_{Kat} \text{ sec}]$
l	Partikellänge	$[m]$
L	Kanallänge	$[m]$
m_{NH_3}	Ammoniakmasse	$[g]$
\bar{M}	mittlere Molmasse	$[kg/mol]$
M_{Pr}	Molmasse Propen	$[kg/mol]$
p	Druck	$[Pa] = [N/m^2]$
p_a	Druck im Auslauf	$[Pa] = [N/m^2]$
p_e	Druck im Einlauf	$[Pa] = [N/m^2]$
Δp	Druckverlust	$[Pa]$
Pe	Peclet-Zahl	$[-]$
Pr	Prandtlzahl	$[-]$
q_w	Wärmestromdichte über die Rohrwand	$[J/(m^2s)]$
r	radiale Ortskoordinate	$[m]$
r_{gew}^*	Reaktionsgeschwindigkeit	$[mol/sec \text{ kg}_{Kat}]$
R	Remissionsgrad	$[-]$
R	Rohrradius	$[m]$
R	universelle Gaskonstante $R = 8.314$	$[kJ/(kmolK)]$
R_{Ges}	Gesamtwärmedurchgangswiderstand $R_{Ges} = 1/U$	$[K \cdot m^2/W]$
Re_{Dh}	auf den hydraulischen Durchmesser bezogene Reynoldszahl	$[-]$
Re_p	auf den Partikeldurchmesser bezogene Reynoldszahl	$[-]$
$Re_{s,krit}$	Reynoldszahl für den Übergang von Plattengrenzschicht zu Strömungsablösung	$Re_{s,krit} = u_B \cdot s/\nu[-]$

s	Wandstärke (von Monolithen und Platten)	[m]
Sc	Schmidt-Zahl	[-]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
T^*	Zulauftemperatur	[K]
T_{bez}	Bezugstemperatur	[K]
T_{bezm}	Bezugstemperatur für die Modellreaktion	[K]
T_{Wand}	Wandtemperatur	[K]
u_B	Hauptströmungsgeschwindigkeit im verengten Kanalquerschnitt	[m/s]
u_x	Geschwindigkeitskomponente in x - Richtung	[m/s]
u_y	Geschwindigkeitskomponente in y - Richtung	[m/s]
u_z	Geschwindigkeitskomponente in z - Richtung	[m/s]
U	Gesamtwärmedurchgangskoeffizient	[W/m ² K]
\dot{V}_{Gas}	Gasvolumenstrom	[m ³ /s]
V_{ges}	Gesamtvolumen	[m ³]
V_{Kat}	Katalysatorvolumen	[m ³]
\dot{V}_L	Luftvolumenstrom	[m ³]
v_R	Katalystorbelastung $v_R = \dot{V}_{Gas}/V_{Kat}$	[1/s]
V_{Sch}	Volumen der Schüttung	[m ³]
v_z	axiale Zwischenkorngeschwindigkeit	[m/s]
\bar{v}_z	axiale Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
w	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
w_A	Gewichtsanteil Komponente A	[kg _A /kg _{ges}]
$w_{A,m}$	über den Strömungsquerschnitt gemittelter Gewichtsanteil der Komponente A	[kg _A /kg _{ges}]
w_{Pr}	Gewichtsanteil Propen	[kg _{Pr} /kg _{ges}]
w_{Pr}^*	Gewichtsanteil Propen im Zulauf auf Partikeldurchmesser bezogener	[kg _{Pr} /kg _{ges}]
x	Wandabstand (dimensionslos)	[-]
X	Umsatz einer chemischen Reaktion $X = 1 - (w_{A,m}/w_{A,ein})$	[-]

y	Koordinate der Spalthöhe H	$[m]$
z	axiale Ortskoordinate	$[m]$
Z^*	dimensionslose Einlaufkoordinate für den Stoffübergang $Z^* = z / (D_h \cdot Re_{D_h} \cdot Sc)$	$[-]$
z_a	axiale Position: Beginn des Berechnungsgebietes	$[m]$
z_e	axiale Position: Ende des Berechnungsgebietes	$[m]$

Griechische Buchstaben

α_w	Wandwärmeübergangskoeffizient	$[W/(m^2K)]$
ε	Hohlraumanteil, Porosität	$[m_{icer}^3/m_{gesamt}^3]$
ε_m	mittlerer Hohlraumanteil in unendlich ausgedehnter Schüttung	$[m_{icer}^3/m_{gesamt}^3]$
ζ	Druckverlustbeiwert	$[-]$
η_g	dynamische Gasviskosität	$[Pa \cdot s]$
λ	Wellenlänge (einer Wellstruktur)	$[m]$
λ_r	effektive radiale Wärmeleitfähigkeit	$[W/(mK)]$
λ_{r0}	Wärmeleitfähigkeit der nichtdurchströmten Schüttung	$[W/(mK)]$
λ_z	effektive axiale Wärmeleitfähigkeit	$[W/(mK)]$
μ	dynamische Viskosität	$[Pa \cdot s] = [kg/(m \cdot s)]$
ρ	Dichte	$[kg/m^3]$
ρ_g	Gasdichte	$[kg/m^3]$
ρ_s	Feststoffdichte	$[kg/m^3]$
ρ_{Kat}	Dichte des Katalysators	$[kg/m^3]$
φ	Anströmwinkel	$[grad]$

Kapitel 1

Einleitung

Regelmäßige Katalysatorformkörper in Form von sogenannten Monolithkatalysatoren mit geraden parallelen Kanälen haben bei der Autoabgasreinigung und der Entstickung von Kraftwerksabgasen die bisher üblichen Katalysatorschüttungen weitgehend verdrängt. Ihr wesentlicher Vorteil ist der niedrige Druckverlust bei großer äußerer Katalysatoroberfläche und die - im Vergleich zu Zufallsschüttungen - sehr gute Reproduzierbarkeit in Formgebung und Betriebsverhalten. Diese Vorteile machen regelmäßige Katalysatorformkörper auch für chemische Synthesen außerordentlich interessant.

Allerdings eignen sich Monolithkatalysatoren mit geraden parallelen Kanälen nur für den adiabaten Betrieb, da der Wärmetransport quer zur Strömungsrichtung auf die molekulare Leitung beschränkt ist. Eine ausreichende Wärmeabfuhr über die Rohrwand, wie sie für den sogenannten isothermen Betrieb von Rohrbündel-Festbettreaktoren gefordert wird, ist mit diesen Monolithkatalysatoren nicht erreichbar. Hinzu kommt, daß der fehlende Queraustausch zwischen benachbarten Kanälen zu einer ungünstigen Verweilzeitverteilung führt, wenn der Monolithblock nicht sehr gleichmäßig angeströmt wird.

Gesamtziel des Vorhabens war es, die verfahrenstechnischen Parameter technischer Katalysatoren zu analysieren und vergleichend gegenüberzustellen, um daraus Hinweise für eine gezielte Verbesserung der Formgebung abzuleiten. Die chemische Zusammensetzung von Katalysatoren und ihr Einfluß auf Aktivität, Selektivität und Standzeit für gegebene Reaktionen wurde im Rahmen dieses Projekts nicht behandelt.

Die maßgebenden, durch die Formgebung zu beeinflussenden Parameter von Katalysatoren sind

- die auf das verfügbare Reaktorvolumen bezogene spezifische Oberfläche sowie
- die Stoffübergangskoeffizienten Fluid - Katalysator als Maß für die erzielbare Raumzeitausbeute bei stoffübergangskontrollierter Reaktion,

- der Feststoffanteil $1 - \varepsilon$ (ε = Hohlraumanteil) als Maß für die erzielbare Raumzeitausbeute bei Volllkatalysator und kinetisch kontrollierter Reaktion,
- der Druckverlustbeiwert als Maß für den mechanischen Energiebedarf,
- die Verweilzeitverteilung bzw. die Quervermischung bei ungleichmäßiger Anströmung des Festbetts und
- die Wärmetransportparameter im Katalysatorbett quer zur Strömungsrichtung und der Wärmeübergang an die Rohrwand für den Fall der Wärmezu- oder -Abfuhr über die Rohrwand („isothermer Betrieb“).

Es erwies sich als zweckmäßig, die Untersuchungen nach Katalysatorformen für die „adiabate Reaktionsführung“ und für die „isotherme Reaktionsführung“ zu unterteilen.

Adiabate Reaktionsführung

Für die adiabate Reaktionsführung wurden zum einen Kanalmonolithe mit quadratischem Querschnitt und in Form paralleler ebener Platten untersucht. Hier interessierte besonders der Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten von der Anströmkante bis zum asymptotischen Grenzwert der eingelaufenen laminaren Strömung. Dafür lagen bisher nur rechnerische Abschätzungen unter Vernachlässigung einer möglichen Strömungsablösung hinter den Einströmkanten vor. Die mit einer eigens dafür entwickelten Versuchstechnik gewonnenen Ergebnisse an technischen DENOX-Monolithen sind in Abb. 5.9 zusammengefaßt. Sie erlauben eine genaue rechnerische Auslegung von entsprechenden Reaktoren z.B. für die Kraftwerksentstickung.

In einer weiteren wichtigen Aufgabenstellung galt es herauszufinden, ob durch die Anordnung kurzer Kanalmonolith-Abschnitte, um eine halbe Kanalbreite versetzt oder mit Abstand hintereinander angeordnet, eine Verbesserung des Stoffübergangs bei gleichbleibendem Druckverlust möglich ist. Eine solche Verbesserung wurde in der Tat sowohl experimentell für Monolithabschnitte mit quadratischem Querschnitt bei fluchtender Anordnung (Abschnitt 5.1.4) wie rechnerisch für parallele Plattenspalte in versetzter Anordnung (Abschnitt 5.1.5) gefunden. Hieraus folgt eine direkte und einfache Möglichkeit, Katalysatormenge, Bauvolumen und Druckverlust zu reduzieren (siehe Tab. 5.1).

Zur Intensivierung des Stoffaustauschs sowie zur Verbesserung der Verweilzeitverteilung bei ungleichmäßiger Anströmung wurden außerdem Monolithstrukturen aus Wellplattenpaketen in gekreuzter Anordnung (Abb. 4.3) untersucht. Hier konnten umfangreiche Ergebnisse aus einem anderen Forschungsvorhaben für die zweckmäßige Gestaltung entsprechender Katalysatoren verfügbar gemacht werden. Sie erlauben es, die Geometrieparameter gezielt so zu

wählen, daß Stoffübergang, Druckverlust oder Quervermischung besonders günstig beeinflußt werden. Für die adiabate Reaktionsführung lassen sich auf diese Weise Festbettreaktoren mit geringem Katalysatorbedarf und sehr gleichmäßiger Verweilzeitverteilung konzipieren. Der Druckverlust liegt höher als bei Monolithen mit parallelen Kanälen, aber deutlich niedriger als bei bisher üblichen Katalysatorschüttungen (Abschnitt 5.2).

Isotherme Reaktionsführung

Für die isotherme Reaktionsführung wurde zum einen das Durchströmungsverhalten und der radiale Wärmetransport in schüttungsgefüllten Rohren mit technisch üblichen Schüttungskatalysatoren (Kugeln, Stränge, Ringe) analysiert. Zum anderen wurden neuartige regelmäßige Katalysatorformkörper mit guten radialen Wärmetransporteigenschaften und niedrigem Strömungsdruckverlust entwickelt und getestet. Die experimentelle Untersuchung schloß die Ermittlung des reaktionstechnischen Verhaltens am Beispiel einer einfachen exothermen Testreaktion (Totaloxidation von Propen an Pd-Schalenkatalysatoren) ein.

Während bei Schüttungen der radiale Wärmetransport unter technischen Betriebsbedingungen hauptsächlich durch Konvektion und Vermischung bei der Umströmung der regellos angeordneten Schüttkörper zustande kommt, war es das Entwicklungsziel, solche regelmäßigen Strukturen zu finden und einzusetzen, bei denen die radiale Konvektionsströmung gezielt und ohne unnötige turbulente Verwirbelung erzeugt wird. Ein mögliches Vorbild dafür sind die bereits erwähnten gekreuzten Wellstrukturen, wenn sie in den Abmessungen dem Rohrquerschnitt angepaßt werden. Eine entsprechende Ausführung wird von der Firma Sulzer unter dem Namen „Katapack“ bereits angeboten. Ein gewisser Nachteil dieser Struktur liegt darin, daß die Radialströmung nur in einer Ebene erfolgt und die notwendige enge Einpassung in den Rohrquerschnitt Probleme bereitet. Es wurde deshalb nach Formen gesucht, die an die Radialsymmetrie der technisch üblichen Katalysatorrohre mit Kreisquerschnitt angepaßt sind. Als gut geeignet erwies sich eine Flügelstruktur, deren aufeinanderfolgende Elemente ineinandergreifende Wirbelzöpfe erzeugen (Abb. 4.10 - 4.12, Flügelstruktur 6). Durch Veränderung des Abstands der Einzelelemente läßt sich die spezifische Oberfläche und damit die lokale Reaktionsgeschwindigkeit gezielt anpassen, wobei der niedrige Druckverlust und die sehr guten radialen Wärmetransportparameter erhalten bleiben (Tab. 5.6 - 5.8). Wie Reaktionsuntersuchungen zeigen, läßt sich auf diese Weise ein sehr ausgeglichenes Temperaturprofil über die Reaktorlänge einstellen (Abb. 5.44).

Insgesamt bestätigte die Analyse der isothermen Reaktionsführung, daß eine Optimierung der Katalysatorform nur in genauer Kenntnis der Randbedingungen einer gegebenen Reaktion durchgeführt werden kann. Sie setzt voraus, daß die eingangs spezifizierten Einflußparameter für jede der in Frage kommenden Schüttungsformen oder regelmäßigen Katalysator-

formkörper bekannt sind und daß bewährte mathematische Modelle verfügbar sind, um das Reaktorverhalten bei gegebenen Katalysatorparametern und bekannter Kinetik vorauszurechnen. Leider sind diese Voraussetzungen zur Zeit noch nicht einmal für technisch übliche Schüttungsformen (Kugeln, Stränge, Zylinder) in befriedigender Weise erfüllt. Daher bestand eine weitere wesentliche Aufgabe des Projekts darin, die mathematische Modellbildung für katalysatorgefüllte Reaktorrohre mit und ohne chemische Reaktion sowie Wärmetransport über die Rohrwand zu analysieren und die bisherigen Schwachstellen herauszufinden. Die Ergebnisse sind in der Dissertation [11] zusammengefaßt. Darin wird gezeigt, daß eine zutreffende Beschreibung des radialen Wärmetransports in schüttungsgefüllten Rohren mit und ohne Reaktion mit den zwei örtlich konstanten Transportparametern radiale Wärmeleitfähigkeit λ_r und Wandwärmeübergangskoeffizient α_w bei allen untersuchten Schüttungsformen möglich ist (siehe auch Abb. 5.46, 5.47). Voraussetzung ist allerdings, daß man nicht wie bisher von einem pfropfenförmigen Geschwindigkeitsprofil ausgeht, sondern sowohl bei der Bestimmung der Wärmetransportparameter wie bei der Reaktorberechnung das tatsächliche, radial veränderliche axiale Massenstromprofil (vgl. Abb. 5.37) berücksichtigt. Im Rahmen des Projekts konnten diese Geschwindigkeitsprofile und die zugehörigen Wärmetransportparameter nur für einige exemplarische Beispiele und Betriebsbedingungen ermittelt werden. Eine systematische Untersuchung für die technisch relevanten Katalysatorformen und Betriebsbedingungen müßte im Rahmen eines Folgeprojekts erfolgen.

Kapitel 2

Projektüberblick

2.1 Allgemeines

Das Projekt „Regelmäßige Katalysatorformkörper für technische Synthesen“ wurde im Rahmen des Förderschwerpunktes *Katalyse-Forschung* im Fördergebiet *Chemische Technologien* des BMFT gemeinsam vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart und der BASF AG, Ludwigshafen beantragt.

Die Federführung und Gesamtprojektleitung lag bei Prof. Dr.-Ing. G. Eigenberger, Leiter des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik. Für die Untersuchung von Formkörpern für die adiabate Reaktionsführung mit den Teilprojekten „Monolithstrukturen“ und „gekreuzte Wellstrukturen“ war Prof. Dr.-Ing. V. Kottke am gleichen Institut verantwortlich.

Die Bearbeiter der Teilprojekte waren

Dr.-Ing. T. Daszkowski:	Schüttungen und Formkörper für die isotherme Reaktionsführung
Dipl.-Ing. H.-J. Kern:	Monolithstrukturen mit parallelen Kanälen
Dr.-Ing. G. Gaiser:	Gekreuzte Wellstrukturen

2.2 Projektziele

Heterogen katalysierte Gasreaktionen in sogenannter isothermer (gekühlter bzw. beheizter) Fahrweise werden derzeit meist in Rohren mit regellosen Katalysatorschüttungen durchgeführt. Schüttungskörper sind z.B. Kugel, Raschigringe, Berlsättel, Pellets usw.. In adiabaten Reaktionssystemen werden dagegen auch sogenannte Monolithe mit geraden parallelen Kanälen eingesetzt.

Vorteil der regellosen Schüttung gegenüber der monolithischen Struktur ist der bessere Stoff- und Wärmetransport quer zur Strömungsrichtung. Resultierend ergibt sich ein guter Konzentrationsausgleich und die Möglichkeit, Energie über die Reaktorwand ab- bzw. zuzuführen. Entsprechend liegen die Hauptanwendungsgebiete von Schüttungen bei chemischen Synthesereaktionen mit starker Wärmetönung.

Die guten radialen Transporteigenschaften ergeben sich aus der turbulenten Umströmung der Katalysatorpartikel, nachteilig ist dabei der hohe Druckverlust. Außerdem kann durch die Zufallsschüttung die Reproduzierbarkeit des Betriebsverhaltens beeinträchtigt sein.

Monolithische Katalysatorformkörper besitzen den großen Vorteil eines geringen Druckverlusts und bei kleinen Kanälen den einer sehr großen spezifischen Oberfläche. Nachteil der monolithischen Strukturen ist, daß es keinen Transport quer zur Strömungsrichtung gibt, weshalb eine gute Gleichverteilung der Einlaufkonzentration und der Anströmung gewährleistet sein muß. Weiterhin gilt, daß der Stoffstrom Gas- Feststoff bei eingelaufener laminarer Kanalströmung durch die langsamen Diffusionsprozesse bestimmt ist und entsprechend lange Verweilzeiten bzw. Strömungskanäle erforderlich sind.

Ziel dieses Projektes ist es, unterschiedliche Schüttgüter und Formkörper miteinander zu vergleichen, um Grundlagen für einen gezielten Einsatz von regelmäßigen Katalysatorformkörpern bzw. geeigneten Schüttgütern bei chemischen Synthesereaktionen zu finden.

Dabei lauten die Forderungen an Katalysatoren bei isothermer Fahrweise, daß sie Transporteigenschaften quer zur Strömungsrichtung wie in Schüttungen aufweisen und im Druckverlust deutlich reduziert sind. Möglich ist dies, wenn die Transportprozesse quer zur Strömungsrichtung durch eine gerichtete Konvektion und nicht, wie in Schüttungen, durch regellose Wirbel bedingt sind.

Für die adiabate Fahrweise gilt es, Formkörper zu finden, die bei geringfügig höherem Druckverlust als in geraden Kanälen einen guten Stofftransport Gas-Feststoff und einen Queraustausch zur Hauptströmungsrichtung ermöglichen.

Neben den rein physikalischen Vergleichsgrößen muß bei einem technischen Vergleich von Schütt- bzw. Formkörpern auch der Herstellungsaufwand und das Handling berücksichtigt werden. Im Rahmen dieses Projekts wurden diese Punkte nur pauschal quantifiziert.

Die im Rahmen dieser Arbeit maßgebenden Vergleichskriterien sind in Tabelle 2.1 jeweils für adiabate und isotherme Systeme zusammengestellt.

Die untersuchten Schüttungen und Formkörper gliedern sich in drei Katalysatorklassen:

- *monolithische Formkörper* für adiabate Fahrweise
- *Schüttungen und Formkörper* für isotherme Reaktionsführung und
- *gekreuzte Wellstrukturen* für die adiabate wie für die isotherme Fahrweise.

	Adiabates System	Isothermes System
Druckverlust	x	x
Strömungsform und -gleichverteilung	x	x
Stoffübergang Gas- Feststoff	x	
Wärmetransport quer zur Strömungsrichtung		x
Maximaltemperatur bei Modellreaktion		x
abgeführte Wärmemenge		x
Herstellung und Handling	x	x

Tab. 2.1: Zusammenstellung der Vergleichskriterien.

2.3 Untersuchungsmethodik

Die Untersuchungsmethodik dieses Projekts basiert auf der gezielten Kombination von Experiment und Simulation.

Das Experiment liefert dabei die wesentlichen Grundaussagen. Sie werden durch detaillierte Modellrechnungen ergänzt. Das komplexe Wechselspiel von Wärme- und Stofftransport mit chemischer Reaktion wird im Vergleich von Experiment und Simulation analysiert.

Die experimentellen Methoden dieser Arbeit beinhalten

- die Sichtbarmachung der wandnahen Strömungsvorgänge und darauf basierend die Quantifizierung des lokalen Wärme- und Stoffübergangs in Monolithen und gekreuzten Wellstrukturen,
- die Messung des Druckverlustes der untersuchten Schüttungen, Formkörper und Wellstrukturen,
- die Messung der Strömungsverteilung in Schüttungen und monolithischen Formkörpern, sowie
- die Messung des Wärmetransports und der radialen Temperaturverläufe in katalysatorgefüllten Rohren mit und ohne chemische Reaktion.

Die Modellbildung und Simulation umfaßt die

- Modellierung von Strömungsform und Stofftransport in ebenen, zweidimensionalen Kanälen und in gekreuzten Wellstrukturen, sowie
- die Modellierung von Strömungsform Wärme- und Stofftransport in schüttungsgefüllten Rohren mit und ohne chemische Reaktion.

Die experimentellen Untersuchungsmethoden sind in Kap. 3.1 bis 3.5 beschrieben, die Modellbildung und Simulation ist in Kap. 3.6 ausführlich dargestellt.

2.4 Zusammenfassende Wertung

Die Resultate und Schlußfolgerungen aus den experimentellen Untersuchungen und der Modellierung der in diesem Projekt untersuchten Katalysatorformkörper und -schüttungen sind im folgenden für die einzelnen Gruppen zusammengefaßt.

2.4.1 Kanalmonolithe

- Monolithische Strukturen eignen sich auf Grund ihrer sehr geringen radialen Wärmeleitfähigkeit nur für den Einsatz in adiabaten Reaktionssystemen.
- Monolithe besitzen den - bezogen auf die übertragene Stoff- bzw. Wärmemenge - niedrigsten Druckverlust.
- Bedingt durch den niedrigen Stoffübergangskoeffizienten in eingelaufener laminarer Kanalströmung benötigen ununterbrochene Monolithe große Verhältnisse von durchströmter Länge zu hydraulischem Durchmesser, um einen gegebenen Reaktionsumsatz zu erreichen.
- Durch Einsatz unterbrochener Anordnungen von Monolithsegmenten läßt sich der gewünschte Reaktionsumsatz mit kürzerer Baulänge und mit gleichem Druckverlust wie bei ununterbrochenen Monolithen erzielen.
- Durch Verkleinerung der Kanalquerschnitte lassen sich im Vergleich zu den anderen untersuchten Strukturen die größten spezifischen Oberflächen erreichen.
- Der geringe Druckverlust hat zur Folge, daß bei einer ungleichförmigen Anströmung der Struktur die Kanäle mit unterschiedlichen Belastungen durchströmt werden. Daraus folgt eine ungünstige Verschiebung des Verweilzeitspektrums mit Einbußen im erzielbaren Umsatz.

2.4.2 Gekreuzte Wellstrukturen

- Gekreuzte Wellstrukturen eignen sich sowohl für isotherme wie auch für adiabate Reaktionssysteme.

- Sie besitzen allerdings nur in einer Ebene senkrecht zur Hauptströmungsrichtung eine hohe radiale Wärmeleitfähigkeit.
- Die Quantität und Homogenität des Wärme- und Stoffübergangs in gekreuzten Wellstrukturen ist durch die Wahl der Geometrieparameter einstellbar.
- Ebenso kann die Verweilzeitverteilung durch geeignete Wahl der Geometrieparameter den Erfordernissen angepaßt werden.
- Ein guter Wärme- und Stoffübergang in gekreuzten Wellstrukturen muß mit einem großen Druckverlust erkaufte werden.
- Der Einsatz von Wellstrukturen in runden Rohren bereitet Abdichtungsprobleme an den Übergängen zur Rohrwand. Wellstrukturen sind daher für rechteckige Strömungsquerschnitte besonders geeignet.

2.4.3 Regellose Schüttungen

- Raschigringe und gebrochene Hohlzylinder besitzen einen wesentlich größeren Hohlraumanteil als Kugeln mit vergleichbarer spezifischer Oberfläche und verursachen deshalb einen erheblich geringeren Druckverlust als vergleichbare Kugelschüttungen.
- Die radialen Wärmeleitfähigkeiten von Raschigringen und gebrochenen Hohlzylindern sind deutlich besser als die einer vergleichbaren Kugelschüttung, die Wandwärmeübergangskoeffizienten sind jedoch schlechter.
- Schüttungen aus Raschigringen und Hohlzylindern besitzen jedoch größere Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten als vergleichbare Kugelschüttungen.
- Regellos gebrochene Katalysatorstränge besitzen den besten radialen Wärmetransport, sie haben aber auch den größten Druckverlust.
- Die Beschickung und Entleerung von Reaktorrohren mit Schüttgütern bereitet keine Probleme.
- Raschigringe, gebrochene Hohlstränge und gebrochenen Katalysatorstränge sind durch Strangpressen billig herzustellen.

2.4.4 Flügelstrukturen und regelmäßige Formkörper

Zu den Formkörpern, die der Rohrgeometrie am besten gerecht werden, zählen die in dieser Arbeit untersuchten Flügelstrukturen. Die Flügeleinbauten erzeugen je nach Struktur (Nr. 1,

3 und 6) einen, drei bzw. sechs Rotationswirbel, die einen radialen Wärme- und Stoffaustausch ermöglichen. In Abb. 4.11 (S. 64) sind diese Flügelstrukturen und in Abb. 4.12 (S. 65) die von ihnen erzeugten Strömungsformen dargestellt.

- Die spezifische Oberfläche der Flügelstrukturen ist durch die Wahl des Flügelabstandes in einem weiten Bereich einstellbar.
- Die Flügelstrukturen weisen einen geringen Druckverlust auf.
(Bei Formkörpern mit gerichteten Konvektionsströmen kann eine Reduzierung des Druckverlustes um mindestens Faktor 5 gegenüber regellosen Schüttungen erreicht werden.)
- Die Flügelstrukturen 1 und 3 besitzen eine mäßige radiale Wärmeleitfähigkeit und niedrige Wandwärmeübergangskoeffizienten. Sie sind für einen isothermen Reaktorbetrieb weniger geeignet. Flügelstruktur 6 zeichnet sich durch sehr gute radiale Wärmeleitfähigkeit bei niedrigem Druckverlust aus.
- Um einen zu großen Bypassstrom zwischen den Flügeln und der Rohrwand zu vermeiden, dürfen die Flügel nur einen kleinen Wandabstand aufweisen. Das Handling der Flügelstrukturen ist deshalb beim Ein- und Ausbau aus Reaktorrohren problematisch, da die Flügelenden zum Verhaken im Rohr neigen.

Kapitel 3

Untersuchungsmethodik

Zur Erfassung der Vergleichskriterien wurden verschiedene Versuchsanlagen benötigt. Es handelt sich dabei zum einen um Versuchsstände zur Sichtbarmachung von Strömungsvorgängen und zur Quantifizierung örtlicher Stoff- bzw. Wärmeübergangskoeffizienten. Dafür wurden bereits vorhandene Anlagen modifiziert und erweitert. Weiterhin wurden Versuchsstände zur Erfassung von radialen Geschwindigkeitsverteilungen in Schüttungen, zur Erfassung von radialen Wärmetransportparametern und zur Erfassung des Reaktionsverhaltens bei Ablauf der Modellreaktion neu aufgebaut. Die einzelnen Versuchsstände und die Versuchsdurchführung werden in den Kapiteln 3.1 - 3.4 erläutert.

Neben den rein experimentellen Untersuchungen ergibt die Modellbildung und Simulation einen vertieften Einblick in die ablaufenden Strömungs-, Wärme- und Stofftransportprozesse. Der Vergleich Berechnung und Experiment ist ein grundlegendes Element der Untersuchungsmethodik. Die notwendigen Modellgleichungen und die zugrundeliegenden physikalischen Vorstellungen sind im Abschnitt 3.6 aufgeführt.

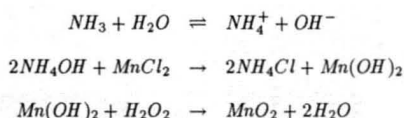
3.1 Sichtbarmachung von lokalen Strömungsvorgängen sowie Stoffübergangsverteilungen und Quantifizierung von lokalem Stoff- und Wärmeübergang

3.1.1 Sichtbarmachung der Strömungsverhältnisse und des Stoffübergangs

Eine am Institut entwickelte Versuchsmethode [25] ermöglicht es, wandnahe Strömungs- und Stofftransportvorgänge sichtbar zu machen. Dadurch lassen sich auch komplexe Strömungsvorgänge analysieren.

Das Meßprinzip basiert auf einer chemischen Nachweismethode für Ammoniak auf der Grund-

lage von Absorption, chemischer Reaktion und gekoppelter Farbreaktion - sichtbar als Braunfärbung der Probenoberfläche. Die Probenoberfläche wird dazu z.B. mit einem weißen Filterpapier beschichtet, das mit einer wässrigen Mangan(II)-Chloridlösung getränkt ist. Dem Luftstrom, der die Versuchsanordnung durchströmt, wird impulsartig eine geringe Ammoniakmenge zudosiert, die entsprechend den örtlichen Stoffübergangskoeffizienten an die feuchte Probenoberfläche übergeht und dort mit dem Mangan(II)-Chlorid in einer Fällungsreaktion unter Bildung von Manganhydroxid und Ammoniumchlorid reagiert. Bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxid und Luftsauerstoff erfolgt eine sofortige Oxidierung des Manganhydroxids zum Endprodukt Manganoxid (Braunstein):



Die aufgrund der Strömungsverhältnisse an die Probenoberfläche übergegangene Ammoniakmenge ist somit quantitativ in Form von Braunstein auf dieser fixiert. Braunstein ist chemisch stabil und zeigt je nach Belegungsdichte eine hell- bis dunkelbraune Färbung. Eine solche Sichtbarmachung des Stoffübergangs ist beispielhaft in Abbildung 3.1 für die Strömung im Einlauf eines Monolithen dargestellt.

3.1.2 Quantifizierung des lokalen Stoff- und Wärmeübergangs

Die in [25] und [26] beschriebene Methode zur Berechnung von lokalen Stoffübergangskoeffizienten stellt über eine Eichbeziehung den Zusammenhang her zwischen der auf die Probe pro Flächeneinheit übergegangenen NH_3 -Menge (meßbar als Belegungsdichte b des Reaktionsproduktes Braunstein) und dem zugehörigen Remissionsgrad R der Probe. Dieser wird mit einem Remissionsphotometer als diffuse Reflexion eines monochromatischen Lichtstrahls gemessen und auf den Remissionsgrad des weißen Probenpapiers ohne Reaktion (= 100%) bezogen. Die so ermittelte Belegungsdichte steht in folgender Beziehung zum Stoffübergangskoeffizienten β von Ammoniak an die Probenoberfläche (Herleitung in [25]):

$$\beta = b \cdot \frac{\dot{V}_L}{m_{NH_3}} \quad (3.1)$$

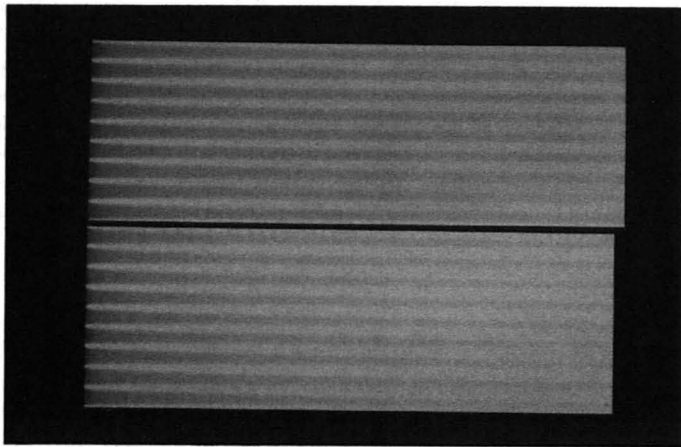


Abb. 3.1: Sichtbarmachung der wandnahen Strömungsvorgänge und des Stoffübergangs im Einlauf eines quadratischen Monolithen.

Darin ist β der örtliche Stoffübergangskoeffizient auf einer Bilanzfläche dA , b die über dA gemittelte Belegungsdichte, \dot{V}_L der Luftvolumenstrom, der die Bilanzfläche dA überströmt und m_{NH_3} die mittlere Ammoniakmasse, die in dem über dA aufgespannten Volumenelement in der Gasphase enthalten ist.

Die Anwendung dieser Quantifizierungsmethode auf laminar durchströmte Strukturen mit einem großen Verhältnis von durchströmter Länge L zu hydraulischem Durchmesser d_h erfordert eine genauere Bestimmung der in die Gasströmung eingedüsten Ammoniakmenge, als sie mit der in [26] beschriebenen Kreisscheibenmethode möglich ist. In [24] wurde dazu ein Algorithmus entwickelt, der den in der Literatur [34] bekannten Stoffübergangskoeffizienten im laminar durchströmten, rechteckigen Kanal mit ausgebildetem Strömungs- und Konzentrationsprofil zur Bestimmung der eingedüsten Ammoniakmenge heranzieht. Damit ist es möglich, die Stoffübergangskoeffizienten bei den interessierenden niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

3.1.3 Versuchsanlagen zur Sichtbarmachung und Quantifizierung des Stoffübergangs mit der Ammoniakmethode

Die Sichtbarmachung und Quantifizierung des Stoffübergangs in Schüttungen und in Strukturen mit geraden Strömungskanälen erforderte den Aufbau von zwei unterschiedlichen Ver-

suchsanlagen:

- Die Untersuchungen an Schüttungen und Flügelstrukturen wurden in einem kreisrunden Strömungskanal mit vertikaler Rohrachse durchgeführt, wie er in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Als Strömungsmedium dient Preßluft, die über einen Pufferspeicher dem Hausnetz entnommen wird. Die Volumenstrommessung erfolgt mittels Viertelkreisdüse und induktivem Druckaufnehmer im Auslauf der Anlage. Im Luftzulauf der Anlage befindet sich eine Eindüsvorrichtung für Ammoniak, hinter der ein statischer Mischer für eine homogene Verteilung des Reaktionsgases in der Strömungsluft sorgt. Ein der Versuchsstrecke vorgeschalteter Rohrteil mit einem Innendurchmesser von 210 mm ermöglicht die Bestimmung der eingedüsten Ammoniakmasse mit Hilfe der in [26] beschriebenen Methode der stumpf angeströmten Kreisscheiben. Die Versuchsstrecke selbst hat eine Länge von 1.0 m und einen Innendurchmesser von 98 mm. Sie setzt sich aus zwei identischen Rohrabschnitten von je 0.5 m Länge zusammen. Diese bestehen aus einem Hüllrohr mit speziellen Flanschen, das zwei längsgeteilte Rohrhalbschalen aufnimmt und gegen die Umgebung abdichtet. Die Innenseiten der Rohrhalbschalen bilden die eigentlichen Wände der Versuchsstrecke. Sie können auf Grund ihrer geteilten Ausführung über ihre gesamte Länge mit Probenpapier belegt werden und eignen sich auch zum Einbau von Flügelstrukturen mit (nahezu) Wandkontakt. Zur Untersuchung des Wandstoffübergangs werden die oben erwähnten Rohrhalbschalen mit Probenpapier belegt. Eine Flügelstruktur wird vor dem Einbau in die Anlage zwischen die Halbschalen eingelegt, während eine Schüttung erst nach dem Einbau in die Anlage eingefüllt wird. Das Reaktionsgas Ammoniak kann entweder homogen verteilt die Einbauten durchströmen, oder es kann direkt unter den Einbauten lokal eingedüst werden, um radiale und axiale Strömungs- und Vermischungsvorgänge sichtbar zu machen.

- Zur Untersuchung der monolithischen Strukturen wurde ein offener Windkanal nach Abbildung 3.3 modifiziert. Als Strömungsmedium dient Raumluft, die über ein stufenlos regelbares Radialgebläse und nachfolgender, 2.0 m langer Beruhigungsstrecke mit einem Querschnitt von 500 x 500 mm, der Versuchsstrecke zugeführt wird. Das Reaktionsgas Ammoniak wird im Ansaugquerschnitt eingedüst und durchströmt die Versuchsstrecke in homogener Verteilung. Im Anschluß an die Versuchsstrecke folgt hinter einem statischen Mischer ein Paket aus laminar durchströmten ebenen Kanälen, die zur Bestimmung der eingedüsten Ammoniakmasse nach der in [24] entwickelten Methode dienen. Die Versuchsstrecke selbst hat eine Breite von 150 mm und eine Höhe von 60 mm bzw. 150 mm. Ihre Länge ist im Bereich zwischen 1.0 m und 2.0 m variabel.

- Die zur Quantifizierung des Stoffübergangs nötige Messung der Remissionswerte der Strömungsproben erfolgte mit einem Remissionsphotometer PMQ 3 der Firma Zeiss, das mit

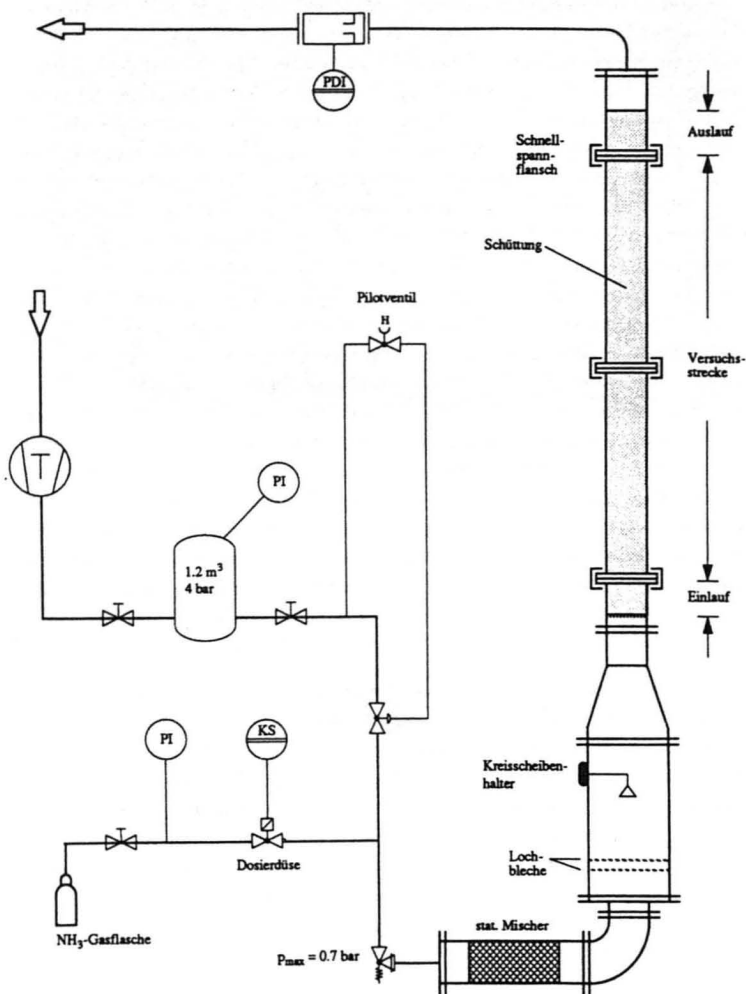


Abb. 3.2: Anlagenschema des Rohrreaktors zur Untersuchung von Schüttungen und Formkörpern mit Hilfe der Sichtbarmachungstechnik.

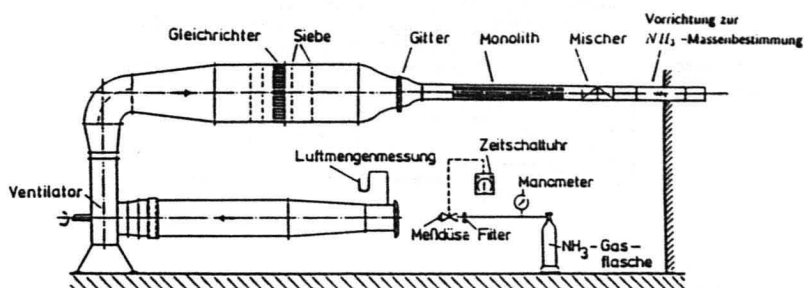


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau des offenen Windkanals zur Untersuchung von adiabaten Strukturen mit Hilfe der Sichtbarmachungstechnik.

einem PC zur Meßwertaufnahme gekoppelt ist. Der PC steuert gleichzeitig einen schrittmotorgetriebenen Zweiachsenkreuztisch, der die Proben unter dem Lichtstrahl des Photometers positioniert. Die Meßwertaufnahme und Kreuztischsteuerung erfolgt mit einem selbstentwickelten Programm in der Programmiersprache Turbo-Pascal. In Abbildung 3.4 ist diese Auswerteinheit schematisch dargestellt.

3.2 Stoffübergang und Druckverlust in monolithischen Strukturen

Einzelmonolith

Mit Hilfe der Stoffübergangsmessungstechnik wurde der axiale Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten in quadratischen Monolithkanälen ermittelt. Dazu war es nötig, ein vergrößertes Modell eines Monolithen zu erstellen, das es gestattet, mindestens eine Kanallage zu schneiden und alle vier Seitenflächen der Einzelkanäle mit Probenpapier zu beschichten, damit sich in Analogie zum realen Katalysator ein symmetrisches Konzentrationsprofil im Kanal

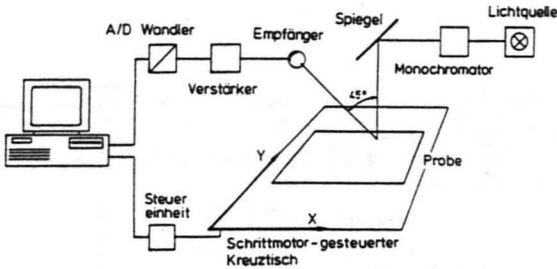


Abb. 3.4: Schema der Photometerauswerteeinheit zur Messung der Remissionswerte der Stoffübergangproben.

ausbildet.

Das Monolithmodell wurde aus Aluminium L-Profilen mit 15,0 mm Schenkellänge und 2,0 mm Wandstärke hergestellt. Dazu wurden die L-Profile zu 1,0 m langen Platten aus je zehn Einzelprofilen verklebt und zur Versteifung auf ihrer Unterseite mit einer 0,1 mm dicken V₂A-Folie beklebt. Vier solcher Platten bildeten aufeinandergesetzt den Monolithkörper, der in der 60 mm hohen Versuchsstrecke eingesetzt wurde. Zur Versuchsdurchführung mußten die Einzelkanäle mit Probenpapier beschichtet werden, was sich am besten dadurch erreichen ließ, daß Papierstreifen mit einer Breite von 3× Kanalwandhöhe vorgefaltet und dann in die U-förmigen Kanäle der Probenplatte eingewalzt wurden. Die gegenüberliegende, ebene Fläche der nächsten Probenplatte wurde auf ihrer gesamten Fläche mit einem Probenpapier belegt, das im Anschluß an den Stoffübergangsvorversuch photometrisch ausgewertet wurde. In Abbildung 3.5 ist die Versuchsanordnung skizziert. Die hellgrau unterlegten Flächen markieren die belegten Einzelkanäle, während die dunkelgraue Fläche das Probenpapier kennzeichnet, das die vierte Seitenwand der beschichteten Kanäle bildet und photometrisch ausgewertet wurde.

Die Aufnahme der Remissionswerte auf dem Probenpapier erfolgt quer zur Strömungsrichtung über alle belegten Kanäle an diskreten axialen Stützstellen z_i , die im Bereich des Strömungseinlaufs stark verdichtet sind, um den steilen Gradienten des Stoffübergangskoeffizienten zu erfassen. Die aus den Remissionswerten berechneten Belegungsdichten $b(z_i, y)$ werden über die Einzelkanalbreite und über alle belegten Kanäle gemittelt, was zu einer mittleren Belegungsdichte $\bar{b}(z_i)$ in Abhängigkeit von der Länge des Monolithkanals führt. Nach

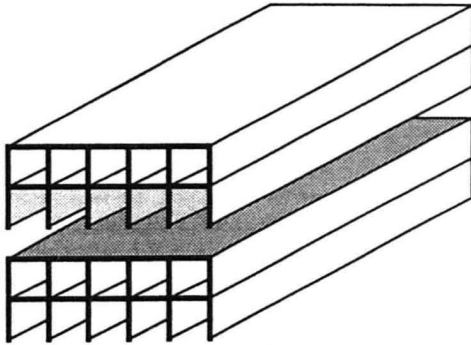




Abb. 3.5: Skizze des Monolithmodells aus Aluminium L-Profilen zur Ermittlung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten.  ...belegte Kanalwände  ...Deckfläche, die photometrisch ausgewertet wird

Gleichung 3.1 werden mit Bilanzierung der abreagierten NH_3 -Masse lokale Stoffübergangskoeffizienten $\beta(z_i)$ längs des Kanals bestimmt.

Unterbrochene Anordnung von Monolithen

Die Untersuchung des Druckverlustes und Umsatzes von in Strömungsrichtung unterbrochenen Anordnungen von Monolithen wurde in der 150 mm hohen Versuchsstrecke an keramischen Originalmonolithen mit einem Querschnitt von 150 × 150 mm durchgeführt, deren Abmessungen in Kapitel 4.1 aufgeführt sind. In Abbildung 3.6 ist die Versuchsstrecke mit zwei eingesetzten Monolithen und den Druckmeßstellen an der Kanalwand dargestellt.

Der Druckverlust der unterbrochenen Anordnung ergab sich aus der Differenz des statischen Drucks vor und hinter der gesamten Anordnung, wobei der Druckabfall in der Versuchsstrecke zwischen den Monolithabschnitten so gering war, daß er sich im Bereich des Meßfehlers des verwendeten Micromanometers bewegte. Die Bestimmung des Umsatzes von zwei hintereinander angeordneten Katalysatorelementen in Abhängigkeit von ihrem Abstand erfolgte durch zweimalige Messung der NH_3 -Gasmenge hinter der Anordnung mit der in [24] beschriebenen Methode der laminar durchströmten ebenen Spalte. Die erste Messung diente zur Bestimmung der in der Versuchszeit in den Windkanal eingedüsten NH_3 -Menge und wurde bei leerer Versuchsstrecke durchgeführt. Anschließend wurden die beiden Katalysatorelemente in die Versuchsstrecke eingesetzt. Sie waren zuvor mit der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen

Reaktionslösung so getränkt worden waren, daß sie trotz ihrer porösen keramischen Struktur eine feuchte Oberfläche aufwiesen. Die Differenz von insgesamt eingedüster NH_3 -Menge $m_{NH_3,0}$ und NH_3 -Menge hinter der unterbrochenen Anordnung mit Reaktion von Ammoniak an der feuchten Oberfläche $m_{NH_3,Rkt}$, ergibt die in der unterbrochenen Anordnung abreagierte NH_3 -Menge Δm_{NH_3} . Damit ist der Umsatz der unterbrochenen Anordnung definiert zu:

$$X = \frac{\Delta m_{NH_3}}{m_{NH_3,0}} \quad (3.2)$$

Die Ergebnisse der Druckverlust- und Umsatzmessungen sind in Kapitel 5.1 wiedergegeben. Schwierigkeiten bereitete bei den Stoffübergangsuntersuchungen die große Streuung der Meßwerte für die NH_3 -Masse bei Reaktion in den keramischen Originalmonolithen, die eine erhöhte Anzahl von Einzelversuchen erzwang, damit sich gesicherte Aussagen ableiten ließen. Die Ursache dafür waren die extrem gute Saugfähigkeit des keramischen Materials und die Tatsache, daß eine Kontrolle der Oberflächenfeuchte in den Monolithkanälen nicht möglich war. Dies führte dazu, daß sich, im Gegensatz zu papierbelegten Proben, die Oberflächenfeuchte in den keramischen Kanälen nicht genau genaug reproduzieren ließ.

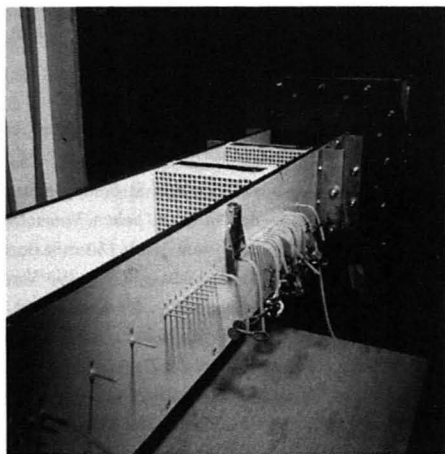


Abb. 3.6: Versuchsstrecke für die Untersuchung geteilter Monolithe mit Druckmeßstellen an der Kanalwand

3.3 Erfassung der Strömung in katalysatorgefüllten Röhren

3.3.1 Strömung in Schüttungen

Um die Strömung in regellosen Schüttungen zu untersuchen, wurden zwei Methoden angewandt:

- Methode 1 basiert auf der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Stoffübergangsmess-technik und zeigt die örtlichen Strömungsvorgänge an der Rohrwand und in der Schüttung. Ergebnisse sind in Kapitel 5.3 dargestellt.

Zur Sichtbarmachung der Strömungsvorgänge an der Rohrwand werden die vier Halbschalen der Rohrwand in der Versuchsstrecke mit Filterpapier belegt, das mit der Reaktionslösung getränkt ist. Nach dem Einbau in die in Kapitel 3.1.3 beschriebene Anlage wird die Versuchsstrecke mit den gewünschten Füllkörpern befüllt. Die anschließende Durchströmung der Schüttung mit Luft, der Ammoniak zugesetzt wurde (= Begasung der Probe), ergibt eine „Langzeitaufnahme“ der wandnahen Strömungsvorgänge in der Schüttung. Wird gleichzeitig zu einer homogenen Begasung der Probe in der Schüttung die eingedünte Ammoniakmasse mit bestimmt (z.B. mit Hilfe stumpf angeströmter Kreisscheiben, siehe [26]), so lassen sich über den Rohrumfang gemittelte Stoffübergangskoeffizienten für den Wandstoffübergang berechnen. Dazu werden die aus den Remissionswerten der Proben berechneten Belegungsdichten über den Rohrumfang gemittelt. An den Kontaktstellen der Füllkörper an der Wand ist $\beta = 0$. Sie gehen in die Mittelwertbildung der Belegungsdichten voll ein und führen zu einer Verkleinerung der mittleren Stoffübergangskoeffizienten. Eine Ammoniakmassenbilanz in Strömungsrichtung ergibt zusammen mit Gleichung 3.1 die gemittelten Stoffübergangskoeffizienten.

Versuchstechnisch aufwendiger ist die Sichtbarmachung der örtlichen Strömungsvorgänge an einzelnen Füllkörpern. Da sie sich auf Grund ihrer Form und Abmessung nicht mit Papier beschichten lassen und eine Gelbeschichtung der mechanischen Beanspruchung in einer Schüttung aus realen Füllkörpern nicht gewachsen ist, müssen sie aus einem geeigneten Material hergestellt werden, das folgende Eigenschaften besitzen sollte:

- Ausreichende Festigkeit in trockenem und in feuchtem Zustand
- Saugfähige, weiße Oberfläche
- Homogene Oberflächenstruktur
- Gegenüber der Reaktionslösung und dem Reaktionsprodukt chemisch neutrales Verhalten

Diese Anforderungen werden von einer Mischung aus unbehandelter Cellulose (Faserlänge ca. $400 \mu m$) und Alabastergips erfüllt, die im Mischungsverhältnis von 1 : 1 bis 6 : 1 (Massenanteil Gips : Massenanteil Cellulose) brauchbare Probenkörper ergibt. Cellulose und Gips werden zu einer Suspension angerührt, deren Wasseranteil das ca. 40-fache Volumen des Gipses beträgt. Aus dieser wird in der Gußform das Wasser unter Vakuum abfiltriert und der entstandene Formkörper noch vor dem Aushärten des Gipses entnommen.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden nach dieser Methode Kugeln, Raschigringe und Vollzylinder hergestellt. Sie besaßen alle eine so große mechanische Festigkeit, daß sie zur Untersuchung in ein gleichartiges Festbett aus keramischen Füllkörpern eingebettet werden konnten, ohne deformiert zu werden. Ergebnisse sind in Kapitel 5.3 zu finden.

In beiden Fällen - sowohl bei der Bestimmung der Wandwärmeübergangskoeffizienten, als auch bei den Einzelformkörpern in der Schüttung - ist zu berücksichtigen, daß die Schüttung inert ist und nicht am Stoffübergang teilnimmt. In beiden Fällen ergeben sich deshalb fiktive Stoffübergangskoeffizienten an der Wand und am Formkörper. Die Bestimmung effektiver Stoffübergangskoeffizienten erfordert die Integration des Stoffübergangs in der Schüttung in die Messungen. Die so gewonnenen Resultate gestatten indes wertvolle Aussagen über die Homogenität des Stoffübergangs, wie er durch die örtlichen Strömungsvorgänge verursacht ist.

• Methode zwei erfaßt über den Umfang gemittelte radiale Geschwindigkeitsprofile unterhalb von Schüttungen. Diese ergeben sich, da die gleichmäßige Verteilung der Schüttungskörper durch den Punktkontakt an der Wand gestört ist. Bei allen Schüttungskörpern führt dies dazu, daß der Hohlraumanteil ε im Wandbereich höher und somit der Strömungswiderstand deutlich reduziert ist. Das führt zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten im Wandbereich. Der Hohlraumanteil ε (s.Gl. 3.3) ergibt sich aus dem Schüttungsvolumen V_{Sch} und dem Gesamtvolumen V_{Ges} zu:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{Sch}}{V_{Ges}} \quad (3.3)$$

In Abbildung 3.7 ist für eine Kugelschüttung beispielhaft die radiale Hohlraumverteilung und die Geschwindigkeitsverteilung dargestellt.

Zu erkennen ist, daß die Geschwindigkeitsüberhöhung im Wandbereich mit dem erhöhten Hohlraumanteil zusammenfällt.

Zur Erfassung der Geschwindigkeitsverteilung wurde ein Versuchsstand aus Plexiglas aufgebaut. Er ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Schüttung wird von einer monolithischen Struktur gehalten unterhalb derer mit Hilfe eines Hitzdrahtanemometers (Drahtlänge 3 mm und Drahtdicke 0.005 mm) die axiale Strömungskomponente gemessen wird. Die Anemo-

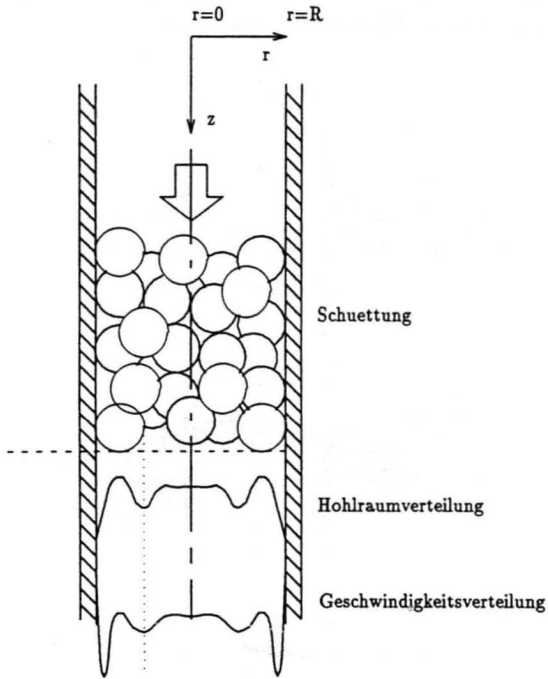


Abb. 3.7: Darstellung der radialen Hohlraumverteilung und der resultierenden Geschwindigkeitsverteilung in einer Kugelschüttung.

metersonde ist in Umfangsrichtung drehbar und in der radialen Position über eine Mikrometerschraube verstellbar. Die Drehung in Umfangsrichtung ermöglicht die Mittelung der Meßwerte für konstanten Radius r . Einzelne Meßwerte entlang einer Umfangsline schwanken stark und erlauben keine sinnvolle Beschreibung der radialen Geschwindigkeitsverteilung. Die Positionierung in radialer Richtung liefert das radiale Geschwindigkeitsprofil. Details der Geschwindigkeitsmessung und die erhaltenen Profile sind in [11] zusammengefaßt. Der Druckverlust wird durch eine Differenzdruckmessung erfaßt.

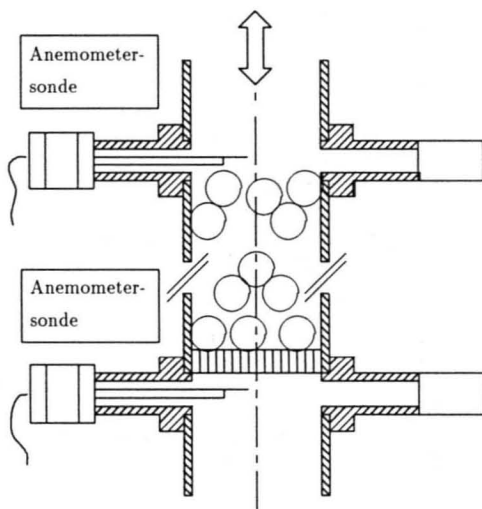


Abb. 3.8: Skizze des Versuchsstandes zur Erfassung der Geschwindigkeitsverteilung.

3.3.2 Durchströmung von regelmäßigen Katalysatorformkörpern

Wie in Kapitel 2.2 angesprochen, ist es ein Teilziel des Projekts, Katalysatorformkörper zu finden, in denen der Stoff- und Wärmetransport quer zur Strömungsrichtung durch gerichtete radiale Konvektion erfolgt. Im Gegensatz zu regellosen Schüttungen wird dabei der Druckverlust nicht durch ungerichtete Beschleunigungen und Umlenkungen der Strömung unnötig erhöht. Die in Kapitel 4 vorgestellten Strukturen weisen aufgrund ihres Aufbaus die gewünschten Eigenschaften auf. Die Überprüfung der Strömung erfolgte exemplarisch für

eine Flügelstruktur durch die Sichtbarmachungstechnik.

In der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Rohranlage wurde die Flügelstruktur 6, die in Abbildung 4.11 dargestellt ist, hinsichtlich ihrer Strömungsvorgänge und ihres Vermischungsverhaltens untersucht. Die Maße der Flügelstruktur wurden dazu dem Rohrdurchmesser von 98 mm so angepaßt, daß die geometrische Ähnlichkeit zur Flügelstruktur mit 50 mm Durchmesser gewahrt blieb. Die Untersuchung des Strömungsverlaufs an der Rohrwand erfolgte analog zu der bei regellosen Schüttungen (siehe Kapitel 3.3.1). Dazu wurde die Flügelstruktur in einen Abschnitt der Versuchsstrecke eingesetzt, deren Wände mit Filterpapier beschichtet waren. Die Begasung der Proben erfolgte anschließend auf zwei verschiedene Arten. Einmal wurde die Versuchsstrecke mit einer homogenen Ammoniakverteilung durchströmt. Das andere Mal wurde das Reaktionsgas punktförmig an verschiedenen Stellen der Flügelstruktur eingedüst. Die Verteilung der Farbintensität an der Rohrwand ermöglichte dabei Rückschlüsse auf die Strömungsvorgänge in der Struktur. Zusätzlich zur Sichtbarmachung der Strömungsvorgänge an der Rohrwand wurde auch die Strömung an den einzelnen Flügeln der Struktur untersucht. Dazu wurden diese ebenfalls mit Filterpapier beschichtet, das durch die Adhäsionskräfte des feuchten Papiers auch an der Unterseite der Flügel haftete. Die Reaktionsgaszugabe erfolgte wie bei der zur Untersuchung des Wandstoffübergangs.

3.4 Erfassung von Wärmetransportparametern in katalysatorgefüllten Rohren

3.4.1 Definition der Wärmetransportparameter

Wärmetransportparameter in regellosen Schüttungen

Der radiale Wärmetransport innerhalb von Schüttungen basiert auf mehreren Einzelprozessen. Zu berücksichtigen ist die reine Wärmeleitung im Gas und in den Schüttungskörpern, der Wärmeübergang Gas-Feststoff, der konvektive Wärmetransport (Quervermischung der Strömung) und bei höheren Temperaturen die Wärmestrahlung. Wenn auch jeder einzelne Transportprozeß physikalisch begründet ist, so ist man dennoch nicht in der Lage alle Transportvorgänge in ihrer Gesamtheit zur Berechnung des Wärmetransports heranzuziehen.

Im vorliegenden Fall wird von einem quasihomogenem Modell ausgegangen und keine Unterscheidung zwischen Fluid- und Feststoffphase vorgenommen. Zur Beschreibung des Wärmetransports innerhalb der Schüttung genügt dann nur ein Parameter, die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit λ_r . Dieser Parameter muß folglich alle real ablaufenden Vorgänge enthal-

ten und in ihrer wechselseitigen Abhängigkeit erfassen können. Mit Hilfe dieses Koeffizienten und des radialen Temperaturgradienten läßt sich der radial transportierte Wärmestrom wie folgt ausdrücken:

$$\dot{q}_r = -\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \quad (3.4)$$

Die Beschreibung des Wärmetransports in radialer Richtung mit nur einem Parameter ist für eine gleichmäßige Schüttungsverteilung möglich, bereitet aber im Wandbereich Probleme. Der Einfluß der Wand auf die Schüttung (s.Kap. 3.3.1) erlaubt offensichtlich nicht, von einem gleichmäßigen Zustand über dem gesamten Radius auszugehen. In experimentellen Untersuchungen [12] zeigen sich sehr steile Temperaturgradienten in unmittelbarer Wandnähe. Dieser erhöhte Transportwiderstand wird im vorliegenden Modell durch den Wandwärmeübergangskoeffizienten berücksichtigt. Für den Wärmestrom über die Rohrwand gilt dann:

$$\dot{q}_w = \alpha_w (T_w - T_{Gas}(\tau = R)) \quad (3.5)$$

Damit liegen zwei Parameter α_w und λ_r zur Beschreibung der radialen Wärmetransportvorgänge fest. Der gesamt aus- bzw eingetragene Wärmestrom ist folglich von beiden Parametern abhängig. So können durchaus vergleichbare Wärmeströme übertragen werden, wenn zum einem λ_r groß und α_w klein bzw. λ_r klein und α_w groß ist. Dies zeigt sich, wenn man unter der Voraussetzung eines parabelförmigen Temperaturverlaufs [18] den Gesamtwiderstand $1/U$ bzw. den Gesamtdurchgangskoeffizient U betrachtet. Es gilt:

$$R_{Ges} = (1/U) = R_1 + R_2 = 1/\alpha_w + R/(4\lambda_r) \quad (3.6)$$

Hohe λ_r -Werte ergeben sich, wenn die radialen Transporteigenschaften innerhalb der Schüttung bzw. der Formkörper sehr gut sind und dementsprechend der radiale Verlauf der Temperatur ausgeglichen ist. Niedrige Werte von λ_r führen dementsprechend zu großen radialen Temperaturunterschieden. Über den Wandwärmeübergangskoeffizienten ist der Temperatursprung in unmittelbarer Wandnähe festgelegt. Große α_w -Werte entsprechen einem guten Wärmetransport Schüttung-Rohrwand und bedingen einen geringen Temperatursprung in Wandnähe. Kleine α_w -Werte erlauben nur einen mäßigen Energietransport über die Rohrwand und führen folglich zu großen Temperatursprüngen. In Abbildung 3.9 ist qualitativ gezeigt, wie die radialen Temperaturverläufe bei einem Aufheizvorgang aussehen, wenn vergleichbare Energieströme übertragen werden und zum einen ein niedriger α_w -Wert und ein

großer λ_r -Wert (Fall 1) und zum anderen ein großer α_w Wert und ein niedriger λ_r Wert (Fall 2) betrachtet wird.

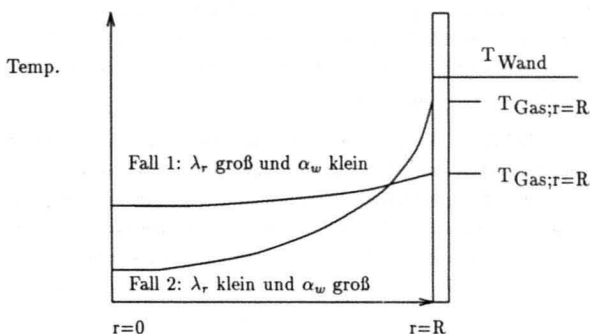


Abb. 3.9: Qualitative Darstellung der radialen Temperaturverläufe bei vergleichbaren radialen Wärmestromdichten und unterschiedlichen Wärmetransportparametern.

In Gleichung 3.6 ist weiterhin zu beachten, daß der radiale Wärmeleitwiderstand auch vom Rohrdurchmesser abhängt. Mit steigendem Rohrdurchmesser nimmt somit bei konstanten Wärmetransportparametern der Einfluß des Wandwärmeübergangskoeffizienten ab. Eine Verbesserung des radialen Wärmetransports ist dann nur noch durch eine Erhöhung der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit möglich. Ergebnisse zum Gesamtwiderstand und der Aufspaltung in dessen Einzelanteile sind in Kapitel 5.3.3 aufgeführt.

Wärmetransport in Formkörpern

Der radiale Wärmetransport in den noch vorzustellenden Formkörpern (s.Kap. 4) ist im wesentlichen durch die gerichtete Konvektion gegeben. Da ihre genaue Erfassung nicht möglich ist, wird wie bei Schüttungen eine effektive radiale Wärmeleitfähigkeit und ein Wandwärmeübergangskoeffizient postuliert. Die effektive Wärmeleitfähigkeit erfaßt somit die über Konvektion in radialer Richtung ausgetauschten Wärmeströme sowie den geringen Anteil der Leitung durch das Material. Der Wandwärmeübergangskoeffizient berücksichtigt im wesentlichen die konvektiv an die Rohrwand übertragenen Wärme, konduktive Transportmechanismen sind von untergeordneter Bedeutung, da nur wenige Kontaktpunkte Formkörper-Rohrwand gegeben sind.

3.4.2 Bestimmung der radialen Wärmetransportparameter

Die Werte für die Transportparameter λ_r und α_w ergeben sich aus einer Parameteranpassung der berechneten an gemessene radiale Temperaturverläufe (siehe dazu auch Kap. 3.4.3). Die Berechnung der Temperaturverläufe basiert auf einem zweidimensionalen Modell, welches sich aus der Bilanzierung aller ein- und austretenden Energieströme eines Volumenelements ergibt. Die Energiebilanz ist in Kapitel 3.6.3 aufgeführt.

Die Anpassung des Modells an die experimentellen Ergebnisse erfolgt durch eine Box-Optimierung [4, 1]. Dieses in seiner Formulierung recht einfache Verfahren überzeugt durch seine Robustheit, während Gradientenverfahren oftmals keine zufriedenstellende Lösung ergeben. Ein Nachteil des Box-Verfahrens sind die häufigen Aufrufe zur Berechnung der Temperaturverteilung und die damit verbundenen langen Rechenzeiten. Die zu optimierende Funktion ist in Gleichung 3.7 dargestellt. Die radialen Temperaturen werden entsprechend ihrem Flächenanteil gewichtet, so daß Temperaturen im Rohrzentrum eine geringere Bedeutung zukommt.

$$F = \sum_i^n \left(r(i+1)^2 - r(i)^2 \right) (T_{exp_i} - T_{ber_i})^2 \quad (3.7)$$

3.4.3 Versuchsstand zur Erfassung der radialen Temperaturverläufe

Die Versuchsanlage (Abb. 3.10) besteht aus zwei Aluminiumschüssen mit einem Innendurchmesser von $D = 50 \text{ mm}$, einem Außendurchmesser von $D_a = 130 \text{ mm}$, und einer Länge der Vergleichmäßigungsstrecke von $l_1 = 800 \text{ mm}$ und der Meßstrecke von $l_2 = 400 \text{ mm}$. Die Meßstrecke kann durch zwei elektrische Widerstandsheizungen beheizt werden. Die elektrischen Heizungen sind auf der Außenseite des Alublocks angebracht, um eine gleichmäßige Umfangstemperatur auf der Innenseite zu erreichen. Die Regelung der Heizungen erfolgt über PID-Regler, die auf einem Atari Mega ST2 realisiert sind. Ein möglichst schnelles Aufheizen ohne Überspringen wird durch zustandsabhängige Regelparameter realisiert. Die Datenübertragung der Anlage zum Rechner erfolgt über eine Meßwerterfassungskarte der Firma Sorcus. Der Massendurchfluß wird über Brooks-Durchflußmesser geregelt. Näherer Angaben finden sich in [31]. Wesentlich an der Versuchsanlage ist, daß sowohl die radiale Temperaturverteilung im Ein- und Auslauf wie die axialen Verläufe der Wandtemperatur gemessen werden. Vergleichmäßigungsstrecke und Meßstrecke sind durch einen Monolithen getrennt, der die thermische Entkopplung gewährleistet.

Zur Erfassung der radialen Temperaturverläufe im Ein- und Auslauf der Meßstrecke dienen Thermoelementsonden, die über eine Mikrometerschraube in radialer Richtung verschoben werden können. Zusätzlich ist die Sonde im Auslauf in Umfangsrichtung drehbar, so daß auch

über den Umfang gemittelte Temperaturen aufgenommen werden können. Für die Messung des axialen Wandtemperaturverlaufs ist ein Thermoschutzrohr in eine in der Rohrwand liegende axial verlaufende Nut eingepreßt.

Während des Versuchablaufs werden die zwei getrennt regelbaren Heizungen in der Meßstrecke angesteuert. Heizung 1 der Meßstrecke deckt die ersten 10 cm ab, Heizung 2 die restlichen 30 cm. Die leistungsmäßig stärkere Heizung 1 dient dazu, die Wandtemperatur im Bereich der starken Fluidaufheizung konstant zu halten und den Wärmerückfluß zur Vergleichmäßigungsstrecke zu kompensieren. Mit der zweiten Heizung kann zusätzlich ein ansteigendes Temperaturprofil eingestellt werden. Dies soll eine große Temperaturdifferenz zwischen Gas und Rohrwand gewährleisten, wie sie für eine zuverlässige Auswertung notwendig ist [35, 38]. Der Einlaufbereich wird durch eine wassergekühlte Manschette auf Raumtemperatur gehalten, wodurch die über den Flansch zufließende Wärme abgeführt wird.

Abbildung 3.11 zeigt einen typischen axialen Temperaturverlauf für einen Aufheizversuch und verdeutlicht, daß ein Sprung in der Wandtemperatur nur sehr schwierig zu erreichen ist. Obwohl Heiz- und Einlaufstrecke soweit wie möglich thermisch entkoppelt sind (Keramikzwischenring) ergibt sich dennoch für den angestrebten 'Temperatursprung' ein Bereich von ca. 5 – 7 cm Länge. Bei der Auswertung wird deshalb kein Sprung, sondern das tatsächlich gemessene Wandtemperaturprofil berücksichtigt.

In Abbildung 3.12 sind beispielhaft gemessene radiale Temperaturprofile im Auslauf der Meßstrecke für Aufheizversuche dargestellt. Die Profile zeigen, daß sich der radiale Wärmetransport mit größer werdendem Partikeldurchmesser verbessert und die Profile ausgeglichener werden.

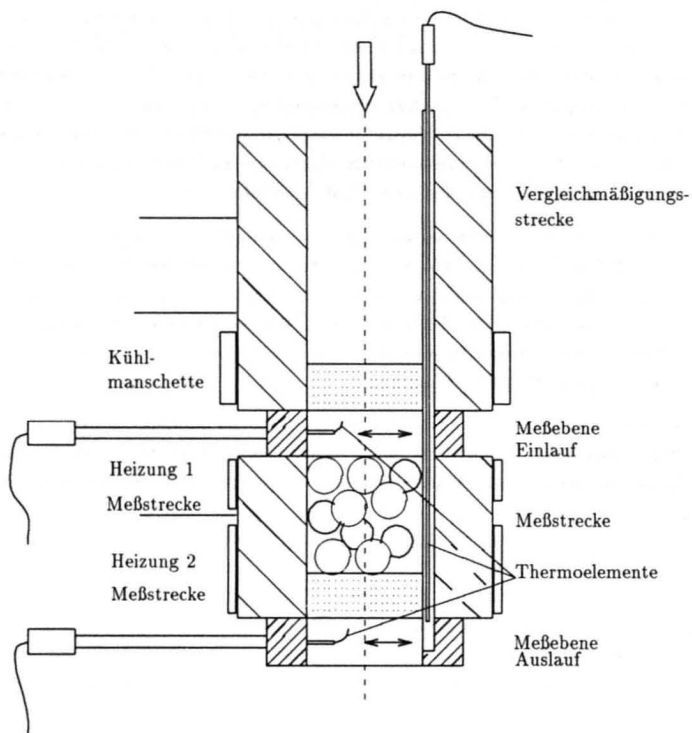


Abb. 3.10: Skizze der Versuchsanlage, Längsschnitt.

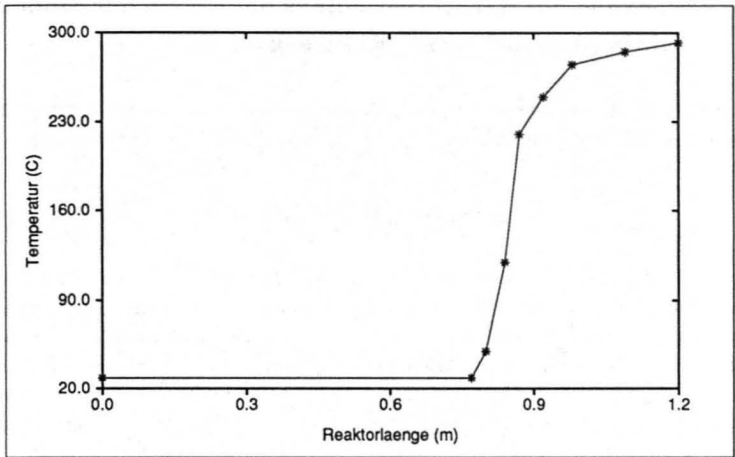


Abb. 3.11: Axialer Verlauf der Wandtemperatur für einen Aufheizversuch (—) bei Belastung $1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ sec})$ und Kugelschüttung mit $d_p = 10 \text{ mm}$.

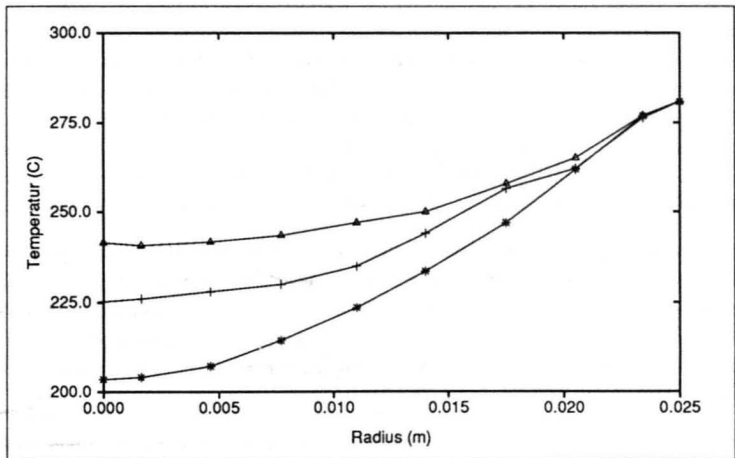


Abb. 3.12: Radialer Verlauf der Temperatur im Auslauf der Meßstrecke für einen Aufheizversuch bei Belastung $1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ sec})$ und Kugelschüttung mit $d_p = 3 \text{ (*)}$, $d_p = 5 \text{ (+)}$ und $d_p = 8 \text{ mm } (\Delta)$ Kugel.

3.5 Erfassung des Reaktorverhaltens bei Ablauf der Modellreaktion im isothermen Rohrreaktor

Anhand der Modellreaktion (Oxidation von Propen) soll das Reaktorverhalten von Schüttungen und Formkörper miteinander verglichen werden. Die Stöchiometrie der Reaktion lautet:



Vorgabe bei der Konstruktion des Reaktors war, daß axiale und radiale Temperatur- und Konzentrationsprofile bei möglichst geringer Rückwirkung auf die Strömungsvorgänge bestimmt werden können. Zudem sollte die zur Wand übertragene Wärmemenge kalorimetrisch erfaßt werden. Die Temperaturverläufe liefern eine Aussage, ob die Isothermie bei Einsatz unterschiedlicher Schüttungen bzw. Formkörper erreicht werden kann. Die abgeführte Wärmemenge ist ein direktes Maß, welche Schüttung oder Struktur eine gute Wärmeabfuhr gewährleistet.

Abbildung 3.13 zeigt ein Foto des montierten Reaktors mit der hinteren Kühlschale und Abbildung 3.14 eine schematische Darstellung des Reaktors. Der Innendurchmesser beträgt, wie bei der Versuchsanlage zur Bestimmung der Wärmetransportkoeffizienten, $D = 50 \text{ mm}$. Die gesamte Reaktorlänge ergibt sich aus sieben Schüssen à 100 mm und den dazwischenliegenden Meßeinsätzen von je 4 mm Höhe zu 724 mm . Jeder einzelne Schuß besteht aus einem Rohrstück (Edelstahl), das von zwei vernickelten Kupferhalbschalen ummantelt ist. In den Kupferschalen sind Nuten eingefräßt, in denen die elektrischen Heizleiter verlegt sind. Die Kupferschalen werden über vier Spannschrauben zusammengezogen, so daß sie eine feste Einheit mit den Rohrstücken bilden. Die Dicke der Kupferblöcke ist so bemessen, daß bei exothermer Reaktion die entstehende Reaktionswärme vollständig abgeführt werden kann.

Die Meßeinsätze (s. Abb. 3.15) erlauben über die angeschweißten Rohre Thermoelemente und eine radial verschiebbare Gasentnahmesonde in den Reaktor einzufügen (s. Abb 3.15.). Dazu besitzt der Monolith im Meßeinsatz eine Bohrung, so daß die Gasentnahmesonde radial verschoben werden kann. Zusätzlich dient der Keramikmonolith dazu, die Thermoelemente in ihrer radialen Position zu fixieren. Die Störung der Strömung bei einem solchen Einbau ist gering [11].

Sieben der beschriebenen Kupferblöcke mit den jeweils dazwischenliegenden Meßeinsätzen sowie Ein- und Auslauf werden über drei Spannschrauben in axialer Richtung verspannt. Für die dazwischenliegenden 18 Dichtflächen werden vernickelte und vorgeglühte Kupferdichtungen eingesetzt. Druckproben ergaben Dichtheit bis 2 bar Überdruck, die im Normalbetrieb

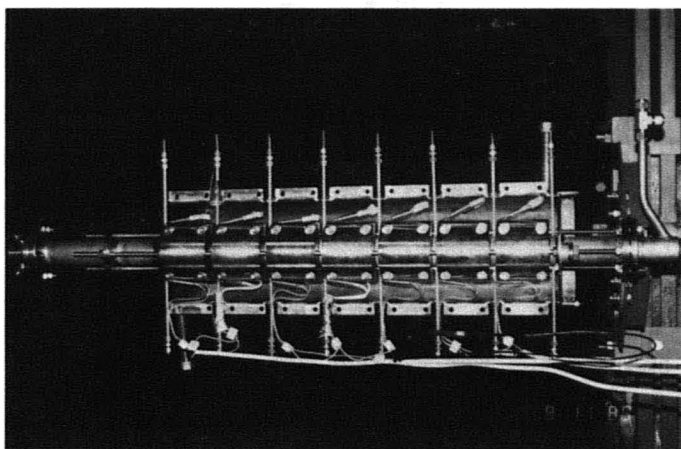


Abb. 3.13: Foto des Versuchsreaktors mit hinterer Kühlschale.

der Anlage nicht erreicht werden. Der maximale Druckabfall einschließlich Einlaufbereich betrug bei den kleinen Katalysatorkugeln $dp = 5 \text{ mm}$ und einer Belastung von $1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ sec})$ 67 mbar .

Über der Höhe der Kupferblöcke ist der Reaktor von einem konzentrischem Kühlmantel umgeben, in welchem durch einen Umwälzthermostaten eine definierte Kühltemperatur (25°C) eingestellt wird. Der Kühlmantel ist zur einfachen Demontage aus zwei Halbschalen aufgebaut und besitzt einen Abstand von 30 mm zu den Kupferblöcken, der Zwischenraum wird mit Sand gefüllt. Durch diese Konstruktion stellt sich bei konstanter Kupferblock- und der vorgegebenen Kühltemperatur ein zeitlich konstanter Wärmestrom von den Kupferblöcken zum Kühlmantel ein.

Zur Erfassung und Regelung der Kupferblocktemperaturen sitzt in jedem Block ein Thermoelement. Drei weitere Regelkreise sind für zwei Aufheizzonen im Einlauf und einer Heizung im Auslauf vorgesehen, die die Wärmeverluste reduzieren sollen. In der Schüttung selbst sind 30 Thermoelemente angebracht, deren Positionen in Tabelle 3.1 aufgeführt sind.

Da Block 1 und Block 7 mit Inertmaterial gefüllt sind, um nicht kontrollierbare Wärmeverluste in axialer Richtung zu vermeiden, sind insbesondere in der Meßebeine 3, 4, 5 entsprechend viele Thermoelemente angeordnet. Die Erfassung der Thermospannung erfolgt über zwei

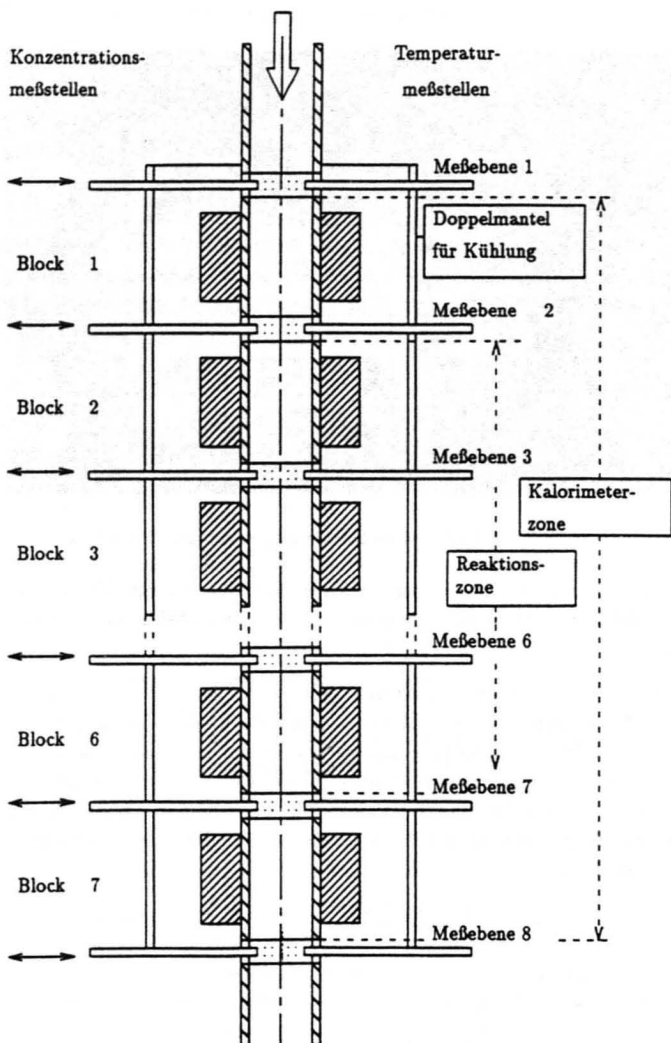


Abb. 3.14: Skizze des Versuchsreaktors.

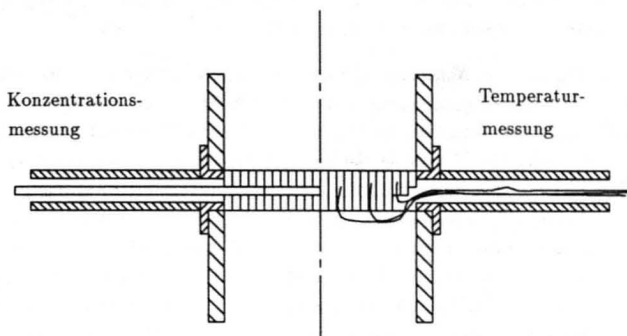


Abb. 3.15: Skizze von Meßeinsatz und Meßsonde.

Thermoelement	Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7
Block1	1.0	—	—	—	—	—	24.
Block2	1.0	7.5	12.5	16.5	19.	21.5	24.0
Block3	1.0	—	12.5	16.5	19.	21.5	24.0
Block4	1.0	—	12.5	—	19.	21.5	24.0
Block5	1.0	—	12.5	—	19.	—	24.0
Block6	1.0	—	12.5	—	—	—	24.0
Block7	1.0	—	—	—	—	—	24.0

Tab. 3.1: Position der Thermoelemente in mm Wandabstand.

10-Kanalmultiplexer mit Nullpunktkompensation, isothermem Klemmenblock und Thermospannungsverstärker (PEM Paskowsky). Ein Multiplexer steht nur den zu regelnden 10 Meßgrößen zur Verfügung und ermöglicht es, alle 10 Werte im Zwei-Sekundentakt einzulesen. Der zweite Multiplexer dient der Aufnahme der restlichen 30 Thermoelemente, die nicht zeitkritisch sind und lediglich im stationären Zustand eingelesen werden.

Die Steuerung und Regelung der Anlage ist auf einem Atari Mega ST2 unter dem Betriebssystem RTOS - UH in der Echtzeitprogrammiersprache Pearl realisiert. Der Datentransfer zur Steuerung und Regelung der Anlage erfolgt über einen P-Bus der Firma IEP und entsprechende digitale bzw. analoge Ein-/ Ausgangskarten. Insgesamt werden 18 digitale Ausgänge und zwei analoge Eingänge benötigt. Acht der digitalen Ausgänge erlauben das gezielte Ansprechen jedes einzelnen Thermoelements, die restlichen 10 dienen der Ansteuerung der Heizung. Die Stellgrößen zu jeder Heizung berechnen sich über einen PID Algorithmus aus den eingelesenen Temperaturen und der Sollwertvorgabe. Die Ansteuerung jeder Heizung erfolgt über ein im Nullpunkt schaltendes Relais im Sekundentakt. Eine berechnete Stellgröße von 50% bedingt Vollast für 0.5 sec bei anschließender Nullast. Die üblicherweise mit einer Zweipunktregelung gekoppelte Schwingung der Regelgröße wird aufgrund der Wärmekapazität der Kupferblöcke und der kurzen Taktzeiten vollständig unterdrückt.

Die Volumenströme des Inertgases und des Reaktionsgases werden über Brooksregelventile eingestellt. Die Gaskonzentration wird in einem Siemens-Analysegerät (Ultramat) auf Basis der Infrarotabsorption bestimmt. In Abbildung 3.16 sind die Regelkreise dargestellt. Genauere Angaben über die Anlage sind in [15] zu finden.

Die Reaktorbauweise und die genaue Regelung der Kupferblocktemperaturen erlauben es, die an die Rohrwand abgegebene Reaktionswärme direkt zu erfassen. Notwendig dazu ist es, daß in einem 'Nullabgleich', d.h. im Betrieb des Reaktors bei vorgegebener Kupferblock- und Kühlmitteltemperatur ohne Reaktion, die notwendigen Heizleistungen erfaßt werden. Da das durchströmende Gas vorgeheizt wird und mit Kupferblocktemperatur in die Schüttung eintritt, entsprechen die elektrischen Heizleistungen eines jeden Blocks der an den Kühlmantel abgeführten Wärmemenge. Bei Ablauf einer exothermen Reaktion wird Wärme von der Schüttung an den Kupferblock abgegeben, so daß bei konstant gehaltener Temperatur der Kupferblöcke die elektrische Heizleistung zurückgeregelt wird. Die Differenz zum Nullabgleich ergibt ein direktes Maß für die abgeführte Wärmemenge und stellt eine zusätzliche Information für eine vollständige Wärmebilanzierung des Reaktors dar.

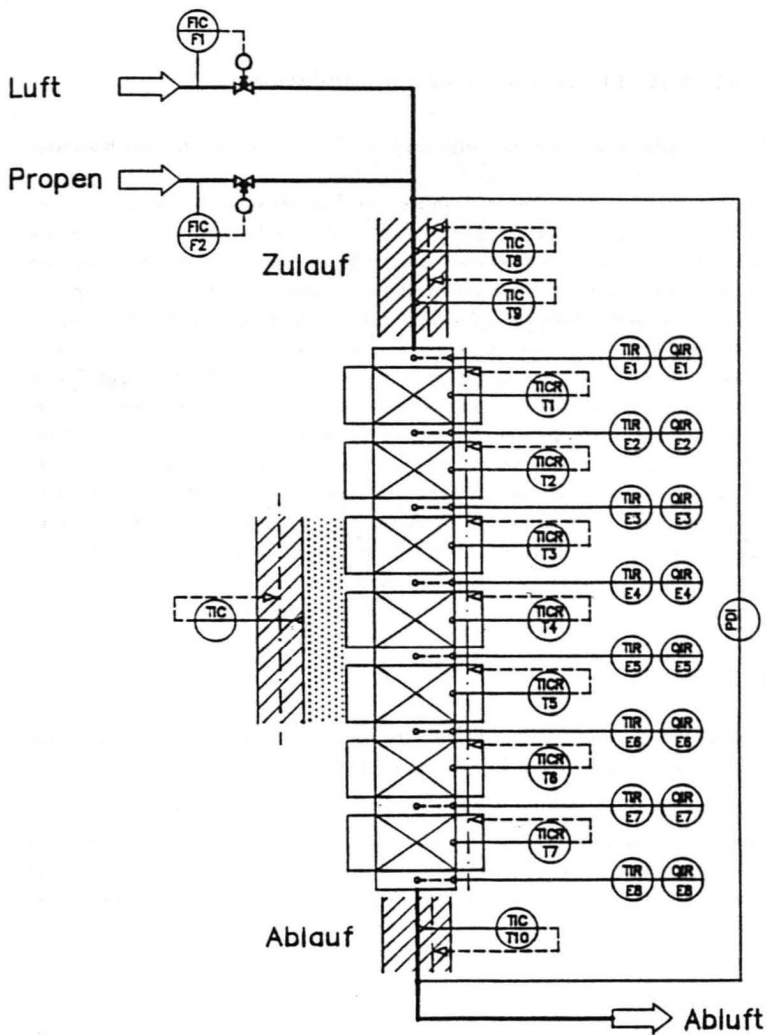


Abb. 3.16: RI-Fließbild des Reaktors.

3.6 Modellbildung und Rechnersimulation

3.6.1 Modellierung von Strömung und Stofftransport in ebenen Kanälen

Das Problem der Einlaufströmung mit Wärme- und Stoffübergang im zweidimensionalen ebenen Kanal wurde schon von zahlreichen Autoren sowohl analytisch als auch numerisch untersucht. Den Untersuchungen lagen jedoch entweder die vereinfachenden Annahmen der Grenzschichttheorie zugrunde (Vernachlässigung von Termen 2.Ordnung in Strömungsrichtung), oder das elliptische Differentialgleichungssystem wurde zur Lösung parabolisiert, wodurch diffusive Vorgänge in axialer Richtung vernachlässigt wurden. Diese Vorgehensweise ist bei großen Peclet-Zahlen Pe oder bei geringen Konzentrations- bzw. Temperaturgradienten durchaus sinnvoll. Wie vergleichende Rechnungen aus der Literatur ([29, 33]) und eigene Berechnungen jedoch zeigen, führt eine Vernachlässigung axialer Transportvorgänge bei Strukturen, bei denen Einlaufvorgänge überwiegen (z.B. Kanäle mit versetzten Seitenwänden), zu erheblichen Abweichungen vom realen Verhalten. Aus diesem Grund wurde zur Berechnung der Strömung und des Stoffübergangs in Kanälen mit glatten und versetzten Seitenwänden ein Programm entwickelt, das das Strömungsfeld durch geschlossene Lösung der zweidimensionalen, inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen berechnet.

Strömungsmodell

Die laminare Strömung im unendlich breiten, ebenen Kanal, wie er in Abbildung 3.17 skizziert ist, läßt sich im wesentlichen folgendermaßen beschreiben:

Die Strömung hat im Einlauf des Berechnungsgebietes ein Pfropfenprofil, das sich im reibungsbehafteten Kanalabschnitt zum Parabelprofil entwickelt. Simultan dazu entwickelt sich ebenfalls im reibungsbehafteten Abschnitt das Konzentrationprofil einer an der Kanalwand reagierenden Komponente. Zur mathematischen Beschreibung des Problems werden dabei folgende Annahmen und Vereinfachungen getroffen:

- Die Kanalwände werden als unendlich dünne Wände angesehen.
- Zur Erzielung sinnvoller Randbedingungen im Einlauf wird dem ebenen Kanal ein fiktiver Kanalabschnitt vorgeschaltet, an dessen „Wänden“ kein Haften des Fluids und keine chemische Reaktion auftreten. In diesem Abschnitt kann sich die Strömung auf die Bedingungen am tatsächlichen Einlauf einstellen.
- Bei der Berechnung wird von isothermen Bedingungen und konstanten Stoffwerten

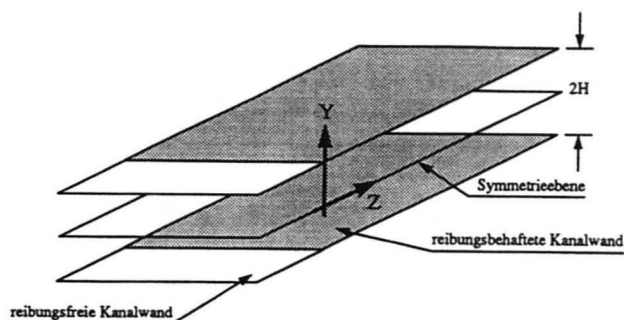


Abb. 3.17: Skizze des zweidimensionalen ebenen Kanals mit reibungs- und reaktionsfreiem Vorlauf

ausgegangen, da sich der Einsatzbereich der zu untersuchenden Strukturen auf Reaktionen mit geringer Wärmetönung beschränkt. Dadurch kann die Energiegleichung zunächst außer Acht gelassen werden.

- Anstelle der Geschwindigkeiten werden für die Berechnung des Strömungsfeldes, wie in der Reaktionstechnik üblich, Massenströme in der Dimension $\frac{kg}{m^2s}$ benutzt, wodurch ein Übergang auf nichtisotherme Rechnung erleichtert wird.

Damit ergeben sich die folgenden Berechnungsgleichungen für das Strömungs- und das Konzentrationsfeld:

Kontinuitätsgleichung :

$$\frac{\partial g_z}{\partial z} + \frac{\partial g_y}{\partial y} = 0$$

z – Impulsbilanz :

$$g_z \frac{\partial g_z}{\partial z} + g_y \frac{\partial g_z}{\partial y} = -\rho g \frac{\partial p}{\partial z} + \eta_g \frac{\partial^2 g_z}{\partial z^2} + \eta_g \frac{\partial^2 g_z}{\partial y^2} \quad (3.9)$$

y – Impulsbilanz :

$$g_z \frac{\partial g_y}{\partial z} + g_y \frac{\partial g_y}{\partial y} = -\rho g \frac{\partial p}{\partial y} + \eta_g \frac{\partial^2 g_y}{\partial z^2} + \eta_g \frac{\partial^2 g_y}{\partial y^2}$$

Materialbilanz der Komponente j :

$$g_z \frac{\partial w_j}{\partial z} + g_y \frac{\partial w_j}{\partial y} = \rho_j D \left(\frac{\partial^2 w_j}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 w_j}{\partial y^2} \right)$$

Die Randbedingungen dieses Differentialgleichungssystems lauten:

- Einlauf: Das Strömungs- und Konzentrationsprofil ist pfropfenförmig und konstant. Es wird entweder ein Druck oder ein mittlerer Massenstrom für das Fluid vorgegeben.

$$\left[\frac{\partial g_z}{\partial z}, g_y \right]_E = 0 \quad (3.10)$$

$$p|_E = p_e \quad \text{oder} \quad g_{zm} = \frac{1}{A} \int_A g_z dA \quad (3.11)$$

- Auslauf: Strömungs- und Konzentrationsprofil sind ausgebildet, es treten keine Querströmungskomponenten mehr auf. Es wird ein Druck vorgegeben.

$$\left[\frac{\partial g_z}{\partial z}, g_y \right]_A = 0 \quad (3.12)$$

$$p|_A = p_a \quad (3.13)$$

- Kanalwand: Im reibungsbehafteten Abschnitt herrscht Wandhaftung des Fluids. Entlang des gesamten Kanals existiert kein Massenstrom durch die Kanalwand, bzw. der Massenstrom durch Reaktion der Komponente j durch die Wand ist zu vernachlässigen.

$$g_z|_{Wand} = 0 \quad \text{und} \quad g_y|_{Wand} = 0 \quad (3.14)$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{\partial g_y}{\partial z} = 0 \quad \text{sowie} \quad \frac{\partial^2 g_y}{\partial z^2} = 0 \quad (3.15)$$

womit für den Druck folgt

$$\rho_g \frac{\partial p}{\partial y} |_{W_{and}} = \eta_g \frac{\partial^2 g_y}{\partial y^2} |_{W_{and}} \quad (3.16)$$

Als Randbedingung für die Massenbilanz wurde eine unendlich schnelle Reaktion an der Wand angenommen.

$$w_j |_{W_{and}} = 0 \quad (3.17)$$

- Symmetrielinie: Es existiert kein Massenfluß über die Symmetrielinie, d.h. die Profile haben dort eine horizontale Tangente.

$$g_y |_{S_{ym}} = 0 \quad (3.18)$$

sowie

$$\frac{\partial g_z}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial g_y}{\partial y} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial w_j}{\partial y} = 0 \quad (3.19)$$

für den Druck folgt damit

$$\rho_g \frac{\partial p}{\partial y} |_{S_{ym}} = \eta_g \frac{\partial^2 g_y}{\partial y^2} |_{S_{ym}} \quad (3.20)$$

Die Impuls- und Massenbilanzen sind stationär formuliert, da bei der direkten Berechnung der stationären Lösung keine Konvergenzprobleme durch mehrfache stationäre Zustände zu erwarten sind. Die geschlossene Lösung des Gleichungssystems erfolgt durch ein Newton-Raphson Verfahren. Der Berechnung einer versetzten Anordnung von ebenen Kanälen, wie sie in Abbildung 3.18 skizziert ist, liegen dieselben Annahmen und Berechnungsgleichungen wie für den ununterbrochenen Kanal zugrunde. Es wird vorausgesetzt, daß die versetzten Kanäle ohne Zwischenraum aneinander anschließen. Es genügt dann, zur Berechnung wiederum nur den Ausschnitt eines Bereichs mit der halben Kanalhöhe zu betrachten. Die Länge der einzelnen Abschnitte, die den Gesamtkanal bilden, ist jeweils gleich. An den seitlichen freien Ränder wird eine undurchlässige, reibungsfreie Wand vorausgesetzt und die abwechselnde Anordnung von festen Wänden und reibungsfreien Bereichen durch wechselnde Randbedingungen realisiert. Die Ergebnisse der Strömungsberechnung sind in Abschnitt 5.1.5 zusammengefaßt.

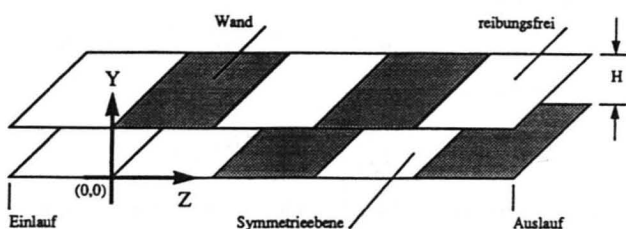


Abb. 3.18: Skizze des zweidimensionalen Kanals mit versetzten Seitenwänden.

3.6.2 Modellierung der Strömung in gewellten Strukturen

Der Strömungsspalt in gewellten Strukturen weist einen örtlich stark unterschiedlichen Querschnitt auf, der sich nur durch ein sehr feines Diskretisierungsgitter abbilden läßt. Die Strömungs- und Transportvorgänge bei hochturbulenter Strömung in solch komplexen Strukturen sind jedoch zur Zeit einer detaillierten Berechnung noch nicht zugänglich. Der Strömungsquerschnitt läßt sich aber auf einzelne, in der Projektion rautenförmige Elemente zurückführen, deren Verknüpfung den beschriebenen Spalt ergibt [19]. Damit wurde eine vereinfachte Modellierung der Strömungsvorgänge in gewellten Strukturen im Rahmen eines anderen Projektes durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Modells, der Simulationen und der Ergebnisse ist in [19] enthalten. Hier soll nur kurz auf diese Ergebnisse eingegangen werden, die auch für die Strömungsvorgänge in katalytisch beschichteten Wellplattenstrukturen Gültigkeit haben.

Anhand von Strömungsuntersuchungen lassen sich verschiedene Strömungsformen in gewellten Strukturen nachweisen. Zum einen ist dies die sogenannte Talströmung, bei der das Fluid im wesentlichen den Tälern der Struktur folgt. Eine zweite Form ist die Längsströmung mit der Strömung parallel zur Hauptströmungsrichtung. Die dritte Form schließlich ist charakterisiert durch ein ausgeprägtes Mischverhalten der Strömung in der Struktur. Das Strömungsmodell bildet nun diese grundlegenden Strömungsvorgänge in diesen Strukturen ab. Es beinhaltet zwei empirische Parameter, die auf die jeweilige Struktur abgeglichen werden. Mit den so bestimmten Parametern kann das Strömungsverhalten in verschiedenen gewellten Strukturen simuliert werden. Ergebnisse finden sich im Kapitel 5.2.

3.6.3 Modellierung von Strömung, Wärme- und Stofftransport in Schüttungen

Strömungsmodell

Das reale Durchströmungsverhalten von schüttungsgefüllten Festbettreaktoren ist sehr komplex. Bei der Umströmung einzelner Schüttungskörper kommt es zu den bereits angesprochenen Verwirbelungen und Fluktuationen. Eine exakte Erfassung all dieser Vorgänge würde die Lösung der örtlich dreidimensionalen, instationären Navier-Stokes-Gleichung erfordern und ist zur Zeit einer detaillierten Berechnung noch nicht zugänglich.

Zur vereinfachten Beschreibung wird deshalb mit empirischen Druckverlustbeziehungen und über dem Umfang gemittelten Geschwindigkeiten gearbeitet, wobei ein kontinuierlicher Ansatz gewählt wird.

Die Temperaturabhängigkeiten der Stoffgrößen, Viskosität μ und Dichte ρ , werden nicht berücksichtigt. Der Einfluß dieser Größen ist in schüttungsgefüllten Rohren mit geringem Hohlraumanteil vernachlässigbar [11]. Berechnet wird die axiale Strömungskomponente als Funktion von r . Die bei der Umströmung einzelner Schüttungskörper auftretenden Beschleunigungen in axialer und radialer Richtung sowie die Verwirbelungen und Fluktuationen werden nur pauschal durch den damit einhergehenden Druckverlust erfaßt. Die Betrachtung ist auf die axiale (z) und radiale Koordinate (r) beschränkt und geht von Mittelwerten in Umfangsrichtung aus.

Grundlage der Strömungsmodellierung ist der radiale Verlauf des Hohlraumanteils ($\varepsilon(r)$) (s.Kap. 3.3.1). Er bestimmt den radialen Verlauf des Strömungswiderstandes und bestimmt die Strömungsvorgänge. Die über den Umfang gemittelten Werte des Hohlraumanteiles als Funktion des Radius zeigen einen stetigen Verlauf (Abb. 3.19). Es liegen Daten für Kugel-, ausgewählte Raschigring-, Bertsättel- und Strangschüttungen vor [3, 22, 5, 37, 28]. Charakteristische Eigenschaft aller radialen Verteilungen ist der hohe Hohlraumanteil in unmittelbarer Wandnähe. An der Wand selbst ist er bei punktförmigem Kontakt Schüttung-Rohrwand eins. In größerem Abstand von der Wand stellt sich ein konstanter Hohlraumanteil ein. Der Übergang erfolgt bei Kugeln oszillierend, während bei Raschigringen, Zylindern oder Bertsättel ein einfaches Abklingen vorliegt. In Abbildung 3.19 ist die radiale Hohlraumverteilung von Kugeln und Vollzylinder zu sehen.

Die Meßpunkte für die Kugeln werden nach Cohen [9] durch die folgenden Gleichungen 3.22 und 3.23 wiedergegeben. Über den Rohrwandradius R und den Partikeldurchmesser d_p ist

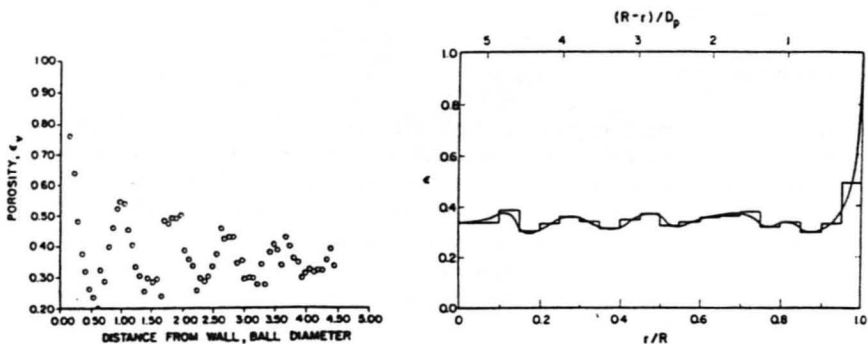


Abb. 3.19: Radiale Hohlraumverteilung von Kugeln ($D/d_p = 7.3$) nach Goodling [22] und Vollzylinder ($l = 7 \text{ mm}$, $d_p = 6 \text{ mm}$) nach Stephenson [36].

die dimensionslose Koordinate x wie folgt definiert:

$$x = \frac{R - r}{d_p} \quad (3.21)$$

Für die radiale Hohlraumverteilung in Wandnähe $x \leq 0.25$ gilt:

$$\frac{1 - \epsilon(r)}{1 - \epsilon_m} = 4.5 \left(x - \frac{7}{9} x^2 \right) \quad (3.22)$$

Im Übergangsbereich $0.25 < x < 8$ ist $\epsilon(r)$ wie folgt gegeben:

$$\frac{\epsilon(r) - \epsilon_m}{1 - \epsilon_m} = b_1 e^{-b_2 x} \cos[(b_3 x - b_4) \pi] \quad (3.23)$$

mit

$$b_1 = 0.3463 \quad b_3 = 2.4509$$

$$b_2 = 0.4273 \quad b_4 = 2.2011$$

Im Kernbereich $8 \leq x \leq \infty$ ist die mittlere Hohlraumverteilung $\epsilon_m = 0.38$ einer unendlich ausgedehnten Kugelschüttung einzusetzen.

Obiger Ansatz wird bei der Berechnung von Geschwindigkeitsverteilungen relativ selten gewählt, da eine feine radiale Diskretisierung notwendig ist, um den Verlauf der Hohlraumverteilung, insbesondere in der Nähe der Rohrwand, exakt wiederzugeben. Das führt bei der Reaktorberechnung zu großen Gleichungssystemen.

Vortmeyer und Schuster [8] führten folgende einfache Beziehung (s.Gl. 3.24) ein. Sie ermöglicht es, mit deutlich weniger radialen Stützstellen die von Vortmeyer und Schuster gemessenen Geschwindigkeitsverteilung unterhalb von Schüttungen wiederzugeben. Der Parameter a entspricht der mittleren Hohlraumverteilung ε_m und b beschreibt das Abklingverhalten. Vortmeyer gibt folgende Werte an: $a = 0.4$, $b = 2.0$.

$$\varepsilon(r) = a \left(1 + ae^{(1-b)r} \right) \quad (3.24)$$

In dieser Form und mit den gegebenen Parametern findet sich dieser Ansatz zur Berechnung von Strömungsverteilung vielfach in der Literatur wieder. Zu beachten ist, daß a und b Parameter sind, die dem jeweiligen radialen Verlauf der Schüttung angepaßt werden müssen. Mit den vorliegenden Gleichungen 3.24, 3.22, 3.23 liegen zwei verschiedene Beschreibungen des Verlaufs der radialen Hohlraumverteilung als Grundlage der Strömungsberechnung vor.

Für die eindimensionale Strömungsberechnung unendlich ausgedehnter Schüttungen einheitlicher Hohlraumverteilung hat sich der Druckverlustansatz nach Ergun [16] bewährt. Er stellt eine Erweiterung der Druckverlustbeziehung nach Darcy [10] dar, welche nur für geringe Geschwindigkeiten gültig ist und in der folgenden Gleichung 3.25 als erster Term enthalten ist. Die Ergun-Gleichung soll im folgenden auch für Schüttungen in Rohren unter Einbezug der örtlich veränderliche Hohlraumverteilung $\varepsilon(r)$ übernommen werden. In eindimensionaler Form lautet sie:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -f_1 \bar{v}_z(r) - f_2 \bar{v}_z(r)^2 \quad (3.25)$$

mit den Faktoren:

$$f_1 = 150\mu \frac{(1 - \varepsilon(r))^2}{\varepsilon(r)^3 d_p^2} \quad (3.26)$$

$$f_2 = 1.75\varrho_g \frac{(1 - \varepsilon(r))}{\varepsilon(r)^3 d_p} \quad (3.27)$$

Die Geschwindigkeit $\bar{v}_z(r)$ ist in dieser Formulierung auf das Leerrohr bezogen. Die Viskosität ist μ und ϱ_g die Dichte des Fluids. Mit Hilfe des Hohlraumanteils $\varepsilon(r)$ ergibt sich der

Zusammenhang zur Zwischenkorngeschwindigkeit $v_z(r)$:

$$\bar{v}_z(r) = v_z(r)\varepsilon(r) \quad (3.28)$$

Einsetzen in Gleichung 3.25 ergibt:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -f_1\varepsilon(r)v_z(r) - f_2\varepsilon(r)^2v_z(r)^2 \quad (3.29)$$

In der vorliegenden Form ist Gleichung 3.29 zur Beschreibung schüttungsgefüllter Rohre nicht brauchbar, da der Hohlraumanteil nach Gleichung 3.22, 3.23 an der Rohrwand gegen eins geht. Offensichtlich führt dies bei einem gegebenen Druckabfall zu einer unendlichen Strömungsgeschwindigkeit an der Wand. In einer empirischen Erweiterung ergänzte zunächst Brinkmann [6] die Druckverlustbeziehung nach Darcy und nachfolgend Vortmeyer, Chanderska [8] die Ergungleichung um einen Reibungsansatz nach Navier-Stokes.

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -f_1\varepsilon(r)v_z - f_2\varepsilon(r)^2v_z^2 + \mu \left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \right] \quad (3.30)$$

Diese Vorgehensweise läßt einige Fragen offen, weil die Reibung an der Rohrwand und die Reibung an den umströmten Partikeln in unterschiedlicher Weise beschrieben wird. Sie besitzt aber den großen Vorteil in den beiden Grenzfällen, Schüttung einheitlicher Porosität ohne Wandeinfluß und leeres Rohr, jeweils die richtige Lösung zu liefern. Bei der Lösung der Gleichung zeigt sich, daß im Kernbereich der Schüttung der Term nach Ergun deutlich größer (Faktor 50) als der Reibungsterm ist. Im Wandbereich überwiegt der Reibungsterm nach Navier Stokes, da der Term nach Ergun gegen Null läuft. Mit Gleichung 3.30 steht eine Berechnungsgleichung zur Verfügung, die es ermöglicht die radiale Verteilung der axialen Geschwindigkeitskomponente zu bestimmen und diese im weiteren in der Energie- bzw. Materialbilanz zu berücksichtigen.

Energiebilanz

Die Bilanzierung aller ein- und austretenden Energieströme eines Volumenelements ergibt die folgende Energiebilanz (s.Gl. 3.31). In sie geht die radiale Verteilung der axialen Strömungskomponente $G_z = G_z(r)$ ein. Die Kontinuitätsgleichung ist in der dargestellten Formulierung

bereits berücksichtigt. Eine Herleitung ist in [11] gegeben.

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon \rho_g c p_g + (1 - \varepsilon) \rho_s c p_s) \frac{\partial T}{\partial t} &= -c p_g G_z \varepsilon \frac{\partial T}{\partial z} \\
 &+ \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \lambda_r \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] \\
 &+ M_{Pr} (-\Delta h_r) (\rho_s) (1 - \varepsilon(r)) r_{gew}^*(w_{Pr}, T) \quad (3.31)
 \end{aligned}$$

Für die Beschreibung des reinen Wärmetransportproblems ist der Reaktionsterm zu null zu setzen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht wie üblich auf das Reaktionsvolumen, sondern auf die Katalysatormasse (Träger plus Katalysatormaterial) bezogen und mit r_{gew}^* bezeichnet. Die Dichte des Katalysators (Träger plus Katalysatormaterial) ist durch ρ_s gegeben. Die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit im Wandbereich, wie sie durch den reduzierten Feststoffanteil $(1 - \varepsilon(r))$ gegeben ist, wird berücksichtigt. Die Randbedingungen lauten.

- Einlauf: Danckwertsbedingung mit T^* als Zulauftemperatur des Fluids .

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=z_e} = \frac{c p_g G_z \varepsilon}{\lambda_z} (T|_{z=z_e} - T^*) \quad (3.32)$$

- Auslauf: Im Auslauf sind in z-Richtung alle Temperaturänderungen abgeschlossen.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=z_a} = 0 \quad (3.33)$$

- Rohrzentrum: In der Rohrmitte $r = 0$ wird aus Symmetriegründen radial keine Wärme transportiert.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.34)$$

- Rohrwand: Die Energiebilanz an der Rohrwand $r = R$ liefert.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{\alpha_w}{\lambda_r} (T_w - T|_{r=R}) \quad (3.35)$$

Materialbilanz

Ebenso wie bei der Formulierung der Energiebilanz ergibt sich die Materialbilanz durch die Bilanzierung aller ein- und austretenden Massenströme eines Volumenelements. Die Kontinuitätsgleichung ist in der dargestellten Formulierung berücksichtigt.

Materialbilanz Propen:

$$\begin{aligned} \varepsilon \varrho_g \frac{\partial w_{Pr}}{\partial t} &= -\varepsilon G_z \frac{\partial w_{Pr}}{\partial z} + \varrho_g D_z \frac{\partial^2 w_{Pr}}{\partial z^2} + \varrho_g D_r \left[\frac{\partial^2 w_{Pr}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w_{Pr}}{\partial r} \right] \\ &- M_{Pr} \rho_s (1 - \varepsilon_m) r_{gew}(w_{Pr}, T) \end{aligned} \quad (3.36)$$

Die Randbedingungen lauten:

- Einlauf: Im Einlauf gilt mit w_{Pr}^* als Gewichtsanteil im Zulauf die Danckwerts-Randbedingung.

$$\left. \frac{\partial w_{Pr}}{\partial z} \right|_{z=z_e} = \frac{G_z}{\varrho_g D_z} (w_{Pr}|_{z=z_e} - w_{Pr}^*) \quad (3.37)$$

- Auslauf: Im Auslauf sind in z-Richtung alle Konzentrationsänderungen abgeschlossen.

$$\left. \frac{\partial w_{Pr}}{\partial z} \right|_{z=z_a} = 0 \quad (3.38)$$

- Rohrzentrum: In der Rohrmitte $r = 0$ wird aus Symmetriegründen radial keine Masse transportiert.

$$\left. \frac{\partial w_{Pr}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.39)$$

- Rohrwand: Der Massenfluß über die Rohrwand ist Null.

$$\left. \frac{\partial w_{Pr}}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad (3.40)$$

Energie- und Materialbilanz sind instationär formuliert, um mögliche Konvergenzprobleme bei der direkten Suche der stationären Lösung zu vermeiden. Zu erwarten sind diese bei Ablauf chemischer Reaktionen. Die stationäre Lösung wird dann durch die Berechnung des dynamischen Übergangsverhalten gefunden. Die direkte Lösung des stationären Problems erfolgt über ein gesteuertes Newton-Raphson Verfahren, die dynamische Lösung über ein Extrapolationsverfahren (LIMEX [14, 13]).

Mit den vorgestellten Bilanzen, der Druckverlustbeziehung zur Berechnung der radialen Verteilung der axialen Geschwindigkeitskomponente und der Material- und Temperaturbilanz in der zweidimensionalen Form stehen die Berechnungsgleichung für die zweidimensionalen Temperatur- und Konzentrationsfelder in schüttungsgefüllten Rohrreaktoren zur Verfügung.

Kapitel 4

Untersuchte Schüttungen und Formkörper

Da die Anforderungen an die Katalysatorform, wie in Kapitel 2.2 gezeigt, davon abhängen, ob die Reaktionsführung isotherm oder adiabatisch erfolgen soll, werden im folgenden in Gruppe 1 die untersuchten Formkörper für adiabatische Systeme und in Gruppe 2 Schüttungen bzw. Formkörper für isotherme Systemen aufgelistet.

4.1 Formkörper für die adiabatische Reaktionsführung (Gruppe 1)

Im Rahmen der Untersuchungen wurden monolithische Strukturen mit parallelen Kanälen und gekreuzte Wellstrukturen eingesetzt.

Monolithischen Strukturen

Die monolithischen Strukturen wurden in zwei Abmessungen mit der Stoffübergangsmessmethode untersucht:

- In einem vergrößerten Modell mit einem Kanalquerschnitt von $13.0 \times 13.0 \text{ mm}$, einer Wandstärke von 2.0 mm und einer Länge von 1.0 m wurde der axiale Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten in den Monolithkanälen ermittelt. Die Untersuchungen wurden für Reynoldszahlen $Re_{D_h} = 600, 1200, 1800$ und 2200 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.1 dargestellt. In Abbildung 4.1 ist die Draufsicht auf eine Lage von Modellkanälen dargestellt. Der gesamte Modellmonolith bestand aus vier solcher Lagen, von denen jedoch nur eine zur Untersuchung beschichtet wurde.
- Originalmonolithe aus Kordierit wurden in unterbrochener Anordnung hinsichtlich Druckverlust und Stoffübergang untersucht. Sie besaßen einen Gesamtquerschnitt von $150 \times 150 \text{ mm}$

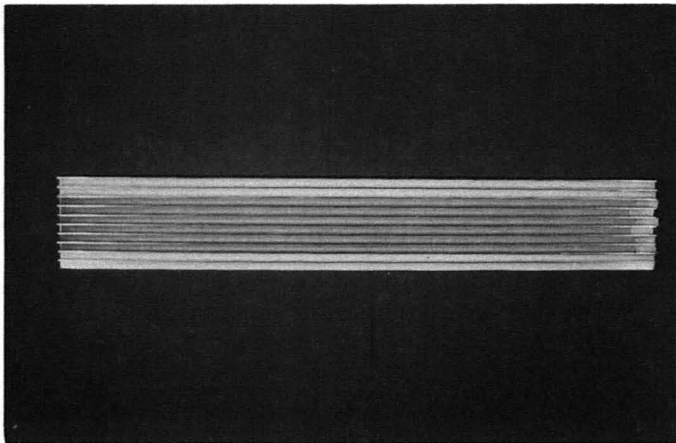


Abb. 4.1: Draufsicht auf die mit Probenpapier belegten Kanäle des vergrößerten Monolithmodells nach einem Versuch.

bei $6.0 \times 6.0 \text{ mm}$ Kanalquerschnitt, 1.4 mm Wandstärke und Längen von 50 mm , 100 mm , 200 mm , 300 mm und 600 mm . In Abbildung 4.2 ist die Frontansicht eines solchen Originalmonolithen dargestellt. Der Abstand zwischen den Monolithabschnitten wurde von 0 mm bis 500 mm variiert. Die Druckverlustmessungen wurden für Reynoldszahlen im Bereich von $Re_{D_h} = 600 \dots 2000$ durchgeführt, während die Bestimmung des Stoffübergangs der geteilten Anordnungen nur für $Re_{D_h} = 1200$ zur Bestätigung der Resultate aus den Druckverlustmessungen herangezogen wurde. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Kapitel 5.1 wiedergegeben.

Gekreuzte Wellstrukturen

Die gekreuzten Wellstrukturen sind durch drei Parameter gekennzeichnet. Bild 4.3 zeigt eine solche Struktur und die Geometrieparameter, Anströmwinkel φ , Wellenlänge λ sowie die Amplitude a . Untersucht wurden Platten mit unterschiedlichen Geometrieparameter, so daß auf eine Zusammenstellung der Daten an dieser Stelle verzichtet wird. Die Geometrieparameter sind bei den einzelnen Versuchsergebnissen jeweils mit angegeben.

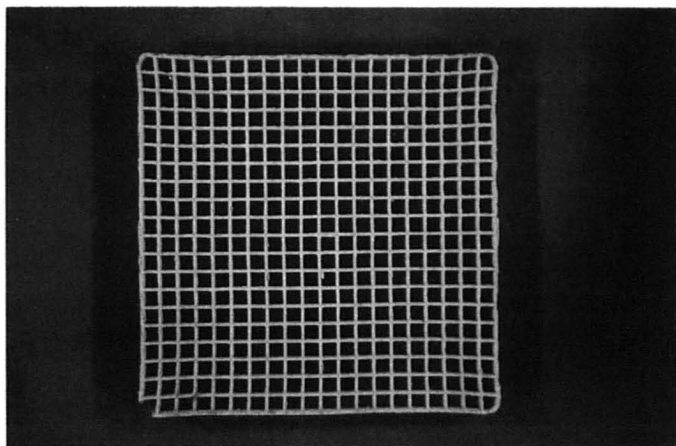


Abb. 4.2: Originalmonolith aus Kordierit mit $6 \times 6 \text{ mm}$ Kanalquerschnitt.

4.2 Schüttungen und Formkörper für isotherme Systeme (Gruppe 2)

Die untersuchten Schüttungen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Es handelt sich um Kugel, Hohl- und Vollstränge unterschiedlicher Maße. In Abbildung 4.4 sind einige der Schüttgüter abgebildet. Auffallend ist, daß die regellos gebrochenen Schüttgüter in den Maßen sehr stark schwanken. Die in Tab. 4.1 aufgeführten Maße sind Mittelwerte.

An regelmäßigen Formkörpern wurden betrachtet: Zwei Monolithe, vier gekreuzte Wellstrukturen und vier Flügelstrukturen.

Bei den Monolithen handelt es sich um einen Kordierit- und einen Metallmonolith mit geraden Kanälen geringer Breite und kleiner Wandstärke. Abbildung 4.5 zeigt die monolithischen Formkörper in einer Aufsicht. In Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 sind die Bauform und Maße des Kordierit-Monoliths bzw. des gewickelten Metallmonoliths dargestellt.

Die eingetragenen Maße für den Metallmonolith sind die ursprünglichen Abmessungen der nichtgewickelten Wellpackungen. Die Wandstärke des Metalls beträgt 0.05 mm . Die einzelnen Monolithabschnitte waren 100 mm lang und 49 mm im Durchmesser (Durchmesser der Versuchsanlage zur Bestimmung der Wärmetransportparameter 50 mm , Länge der Versuchsanlage 400 mm). Sie wurden in die Betrachtungen von Formkörpern für isotherme Systeme

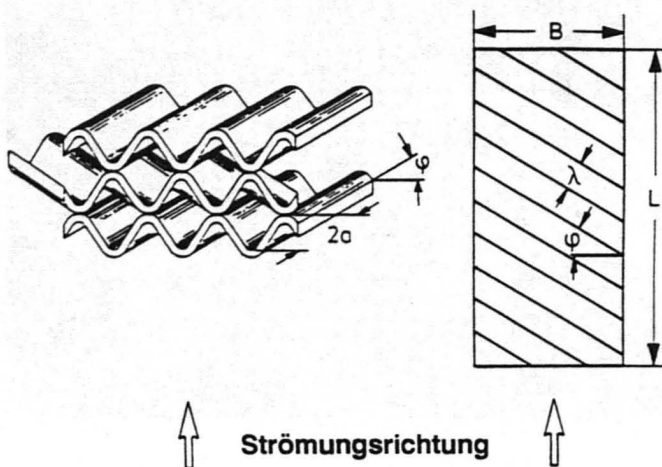


Abb. 4.3: Geometrieparameter gewellter Strukturen.

Versuchsmaterialien
Glaskugel $dp = 5 \text{ mm}$
Glaskugel $dp = 8 \text{ mm}$
Glaskugel $dp = 10 \text{ mm}$
Katalysatorkugel $dp = 5 \text{ mm}$
Katalysatorkugel $dp = 8 \text{ mm}$
Raschiring aus Keramik $da = 10, di = 6, l = 11 \text{ mm}$
Raschiring aus Edelstahl $da = 10, di = 9, l = 11 \text{ mm}$
regellos gebrochene Hohlzylinder $da = 9, di = 4.5, \bar{l} = 15 \text{ mm}$
regellos gebrochene Hohlsterne $da = 9, di = 3.5, \bar{l} = 15 \text{ mm}$
regellos gebrochene Katalysatorstränge $dp = 5, \bar{l} = 11 \text{ mm}$

Tab. 4.1: Untersuchtes Schüttungsmaterial.

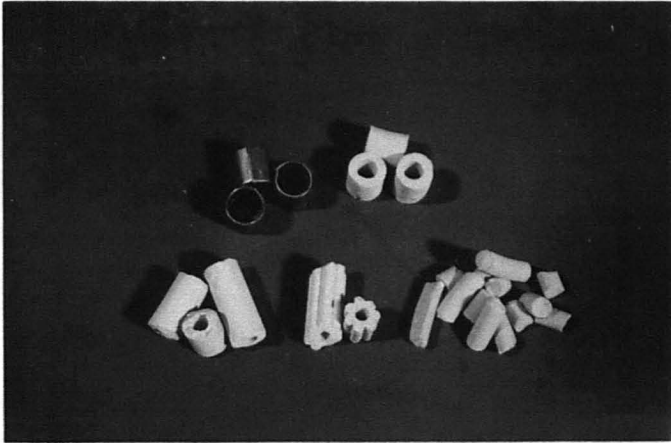


Abb. 4.4: Ansicht einiger Schüttungskörper, oben: Raschigringe Metall und Keramik, unten: regellos gebrochenes Schüttgut, Hohlstrang, sternförmiger Hohlstrang und Vollstrang.

mit aufgenommen um zu zeigen, daß auch bei Metallmonolithen mit geringen Wandstärken die konduktiven radialen Transporteigenschaften sehr schlecht sind.

Bei den gekreuzten Wellstrukturen handelt es sich um die Sulzer Packung „Katapack“, siehe Abb. 4.8 und drei eigens angefertigte Formkörper (Metallpackung eng, weit und Keramikpackung weit). Die kennzeichnenden Größen und deren Bedeutung sind in Abschnitt 4.1 und 3.6.2 zu finden. Bei allen Strukturen ist der Anströmwinkel 45° , die Amplitude und die Wellenlänge ist in Tabelle 4.2 aufgelistet, die einzelnen Formkörper sind in Abbildung 4.9 zu sehen. Gekreuzte Wellstrukturen sind aufgrund ihrer Bauform für Rechteckkanäle besonders geeignet.

Formkörper, die der Rohrgeometrie gerecht werden, sind die im folgenden beschriebenen Flügelstrukturen. Die Einbauten erzeugen je nach Struktur (Nr. 1, 3 und 6) einen, drei bzw. sechs Rotationswirbel, die einen radialen Austausch ermöglichen. Einzelne Flügelelemente sind in Abbildung 4.10 gezeigt. In Abbildung 4.11 sind die Flügelstrukturen und in Abbildung 4.12 die resultierenden Strömungsformen im Rohr dargestellt. Der Abstand der einzelnen Flügelelemente in Abbildung 4.11 betrug 18 mm . In der engen Anordnung der Flügelstruktur 6 eng wurde der Abstand auf 9 mm reduziert.

Die untersuchten Formkörper (Monolith, gekreuzte Wellstruktur und Flügelstruktur) sind in

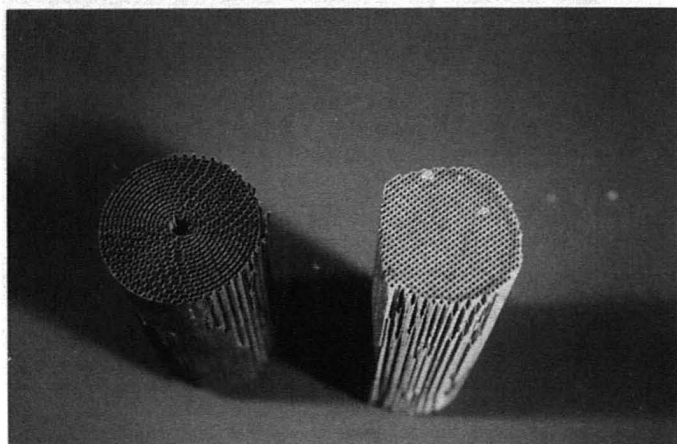


Abb. 4.5: Aufsicht auf den gewickelten Metallmonolith (links) und den Keramikmonolith (rechts).

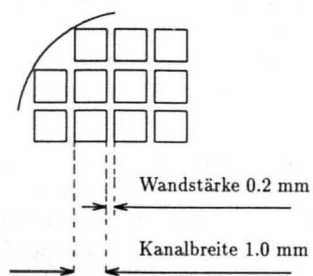


Abb. 4.6: Skizze und Maße des Monoliths.

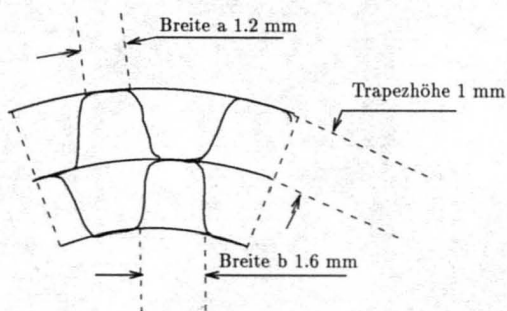


Abb. 4.7: Skizze und Maße des Metallmonoliths.

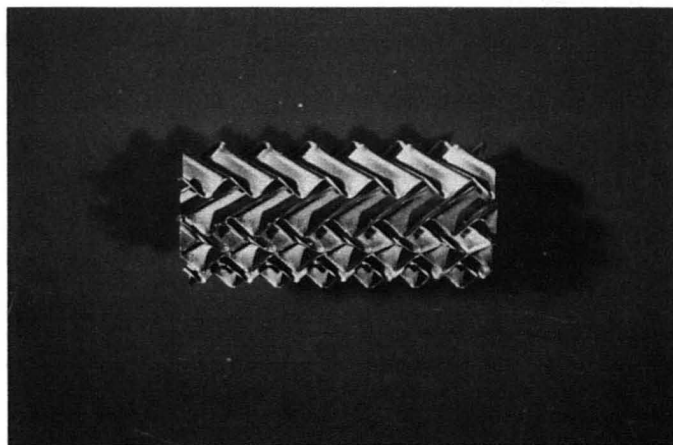


Abb. 4.8: Foto der Sulzerpackung Katapack.

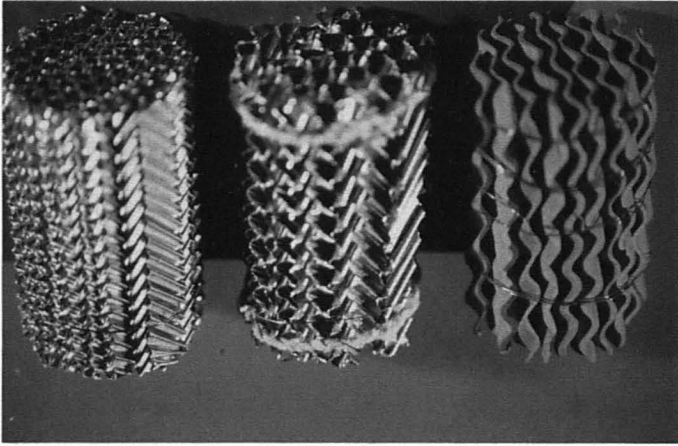


Abb. 4.9: Foto der gekreuzten Wellstrukturen: von links nach rechts, Metallpackung eng und weit, Keramikpackung weit.

Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Alle unter Gruppe 2 aufgeführten Schüttungen und Formkörper wurden bezüglich Druckverlust und radialen Wärmetransporteigenschaften verglichen. Zusätzlich wurden die spezifische Oberfläche und der mittlere Hohlraumanteil bestimmt.

An einigen ausgewählten Schüttungen (Katalysatorkugeln 8 und 5 mm und Katalysatorstränge $d_p = 5$ und $\bar{l} = 11$ mm) wurden Geschwindigkeitsprofile unterhalb der Schüttung gemessen. Die Strömung innerhalb der Schüttung wurde für Modellkugeln mit $d_p = 17$ mm und Raschigringen ($d_a = 19$ mm, $d_i = 13$ mm, $l/d_a = 1$) mit Hilfe der Sichtbarmachungstechnik untersucht. Zusätzlich gibt es Ergebnisse zur Sichtbarmachung von Strömungsvorgängen an der Wand für Kugel- und Raschigringschüttungen.

Bezüglich der Strömungsvorgänge in gekreuzten Wellstrukturen (z.B. Sulzer Strukturen) wurden am Institut sehr ausführliche Untersuchungen durchgeführt [19]. Die Strömungsform in den Flügelstrukturen wurde exemplarisch für die Flügelstruktur 6 ermittelt.

Für die exotherme Modellreaktion der Propen-Oxidation wurden Kugelschüttungen, die regellos gebrochene katalytisch beschichtete Strangschüttung und als Formkörper die beschichtete Sulzer-Packung sowie die Flügelstruktur 6 eingesetzt.

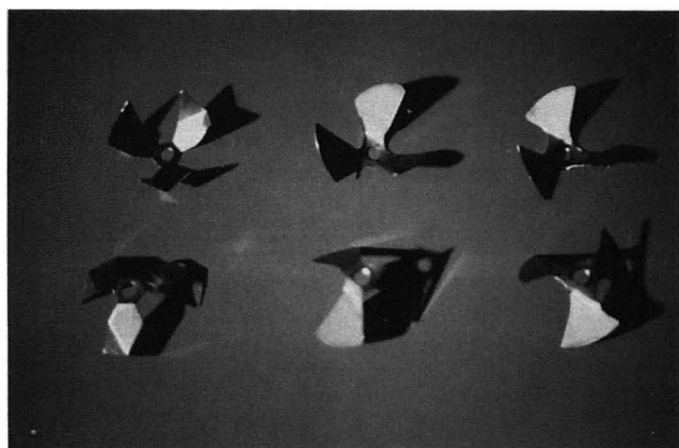


Abb. 4.10: Einzelne Flügelemente: von links nach rechts, für Flügelstruktur 6, 3, 1.

Monolith (Kordierit, quadratische Kanäle)		
Metallmonolith (gewickelt)		
gekreuzte Wellstrukturen	Amplitude in mm	Wellenlänge in mm
Sulzer Katapack	3.0	10.0
Metallpackung eng	1.25	3.0
Metallpackung weit	2.0	5.0
Keramikpackung weit	2.5	9.0
Flügelstruktur 1		
Flügelstruktur 3		
Flügelstruktur 6 eng		
Flügelstruktur 6 weit		

Tab. 4.2: Maße der gekreuzten Wellstrukturen

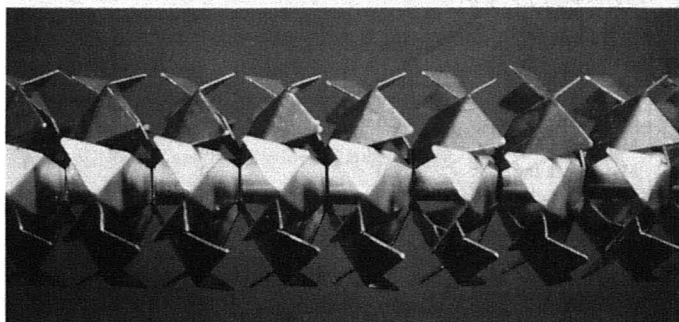
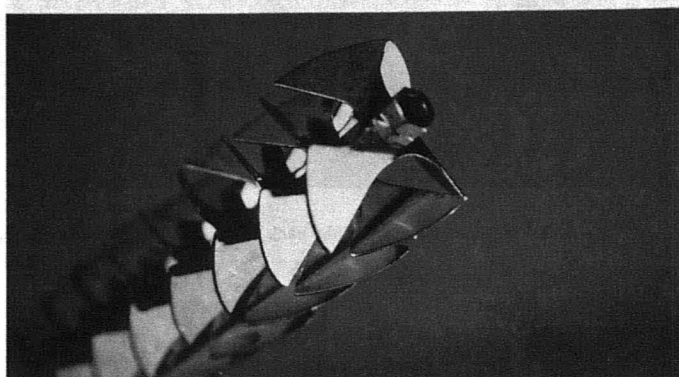
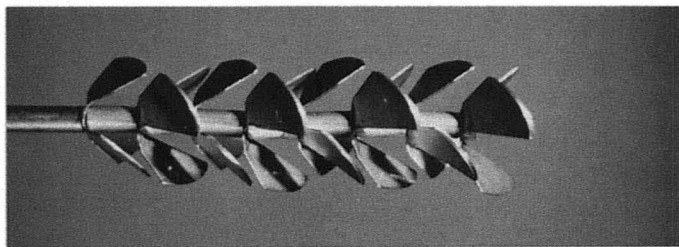
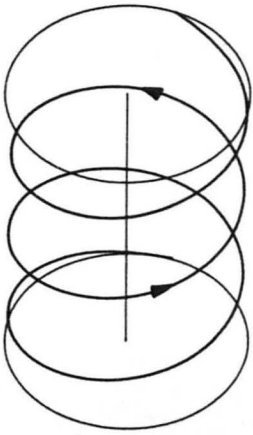
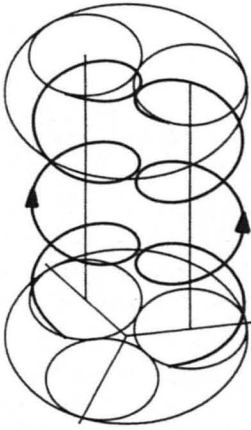


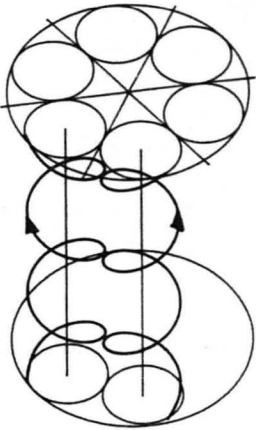
Abb. 4.11: Fotos der Flügelstrukturen: von oben nach unten, Flügelstruktur Nr 1, 3 und 6.



Struktur 1



Struktur 3



Struktur 6

Abb. 4.12: Skizze der Strömungsform in den Flügelstrukturen 1, 3 und 6.

Kapitel 5

Ergebnisse

Wie erläutert sind die Zielsetzungen und Vergleichskriterien für Formkörper und Schüttungen in adiabaten bzw. isothermen Systemen unterschiedlich, so daß die Untersuchungen in vier getrennten Teilen durchgeführt wurden, die auch bei der Darstellung der Ergebnisse beibehalten werden sollen.

Adiabate Systeme:

In Kapitel 5.1 werden die Resultate der Untersuchungen der Strömungsform, des Stoffübergangs und des Druckverlustes an Kanalmonolithen, und in Kapitel 5.2 werden die Resultate gleicher Untersuchungen an gekreuzten Wellstrukturen dargestellt.

Isotherme Systeme:

Kapitel 5.3 enthält sowohl die Ergebnisse der Untersuchungen an regellosen Schüttungen, als auch die Resultate, an regelmäßigen Katalysatorformkörpern erhalten wurden.

Ziel der Untersuchungen zu den Katalysatorformkörpern in adiabaten Systemen war es, einen guten Queraustausch zur Hauptströmungsrichtung, d.h. einen guten Stofftransport Gas - Feststoff bei niedrigem Druckverlust zu ermöglichen. Dementsprechend werden im folgenden die Strömungsform und der Druckverlust sowie die Stofftransportkoeffizienten Gas- Feststoff dargestellt.

5.1 Strömungsform, Stoffübergang und Druckverlust in Monolithen

5.1.1 Strömungsform in Monolithen

Die Strömungsform in Monolithen ist eine reine Kanalströmung, die im untersuchten Reynoldszahlbereich voll laminar war. In Abbildung 5.1 erkennt man die charakteristische Ent-

wicklung einer laminaren Kanalströmung; oben in den Kanälen des Modellmonolithen und unten im ebenen Spalt, der zur Bestimmung der eingedüsten NH_3 -Masse verwendet wurde (siehe [24]): Die im Einlauf vorhandene starke Braunfärbung der Probe nimmt mit sich entwickelnder Strömungsgrenzschicht sehr rasch ab und von den Kanalecken, in denen zwei Grenzschichten zusammentreffen, breitet sich eine helle Zone aus, die eine Verarmung an Reaktionsgas in den Grenzschichten anzeigt. Diese ist durch die erhöhte Verweilzeit des Fluids in Wandnähe bedingt und führt zu einer starken Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten, da in der laminaren Strömung ein radialer Stofftransport nur durch molekulare Diffusion erfolgen kann. Deshalb ist im Auslauf trotz der hellen Färbung der Probe in der Kanalachse aufgrund der dort herrschenden größeren Strömungsgeschwindigkeit noch eine hohe Reaktionsgaskonzentration vorhanden. Bezüglich der Strömungsvorgänge in geraden Rechteckkanälen, wie sie in monolithischen Strukturen vorliegen, sei auch auf [23] und [30] hingewiesen.

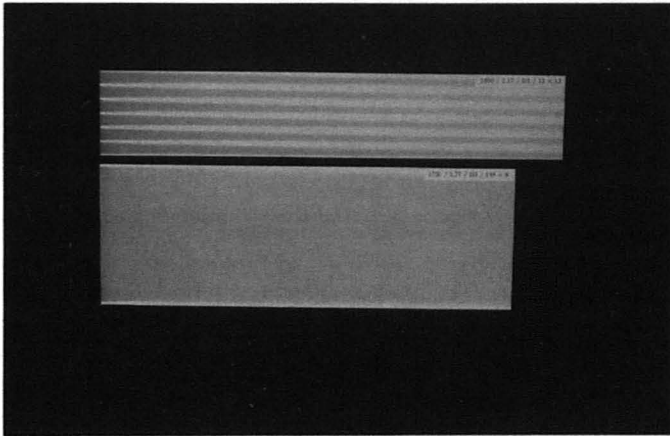


Abb. 5.1: Laminare Strömungsform in Monolithkanälen und im ebenen Spalt.

Abbildung 5.2 zeigt den Vorgang der Strömungsablösung im Einlauf eines Monolithmodells mit dicken Kanalwänden ($s = 3 \text{ mm}$). Wie frühere Untersuchungen ergaben [27], findet eine Strömungsablösung an der Vorderkante stumpfer Anströmprofile ab $Re_{s,krit} \geq 360$ statt. Auf den Gesamtstoffübergang in laminar durchströmten langen Monolithkanälen hat die Erniedrigung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten im Ablösegebiet keinen großen Einfluß, da der Bereich der sich ausbildenden Strömungsgrenzschicht mit hohen Stoffübergangskoeffizienten durch die Ablöseblase lediglich stromabwärts verschoben wird.

Ein Einfluß der Strömungsablösung auf den Stoffübergang im Monolithkanal ist jedoch bei größeren Reynoldszahlen möglich, wenn die durch die Ablösung verursachten Strömungsinstabilitäten zu einem Umschlagen von laminarer in turbulente Kanalströmung führen, wie es in Abb. 5.2 der Fall ist.

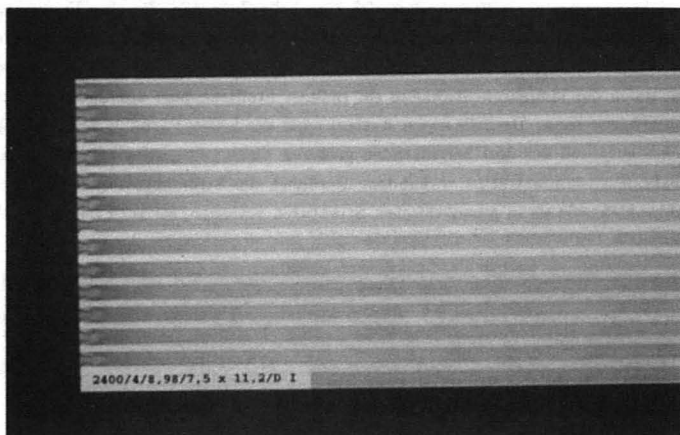


Abb. 5.2: Strömungsablösung im Einlauf eines dickwandigen Monolithmodells.

5.1.2 An- und Durchströmung von Monolithkatalysatoren

Kennzeichnend für die Strömungsvorgänge in Monolithkatalysatoren ist, wie in Abschnitt 5.1.1 angesprochen, die hohe Strömungsgeschwindigkeit im Zentrum und die geringe Geschwindigkeit im Wandbereich eines jeden Kanals. Transportprozesse quer zur Strömungsrichtung innerhalb eines laminar durchströmten Kanals erfolgen nur durch Diffusion und sind entsprechend langsam. Deshalb erfordert der Konzentrationsabbau in der schnellen Strömung im Kanalzentrum große Lauflängen.

Neben diesen Problemen im einzelnen Kanal ist zu beachten, daß bei den monolithischen Formkörpern eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung vor den Kanälen erforderlich ist, da im Monolithen ein radialer Konzentrationsausgleich zwischen den Kanälen nicht möglich ist. Darüber hinaus muß gewährleistet sein, daß die Anströmung des Monolithen sehr gleichmäßig erfolgt. Ein asymmetrisches Strömungsprofil vor dem Einlauf wird aufgrund des geringen Druckverlusts der monolithischen Struktur nicht mehr ausgeglichen und führt dazu, daß die Kanäle unterschiedlich schnell durchströmt werden. In den direkt angeströmten

Kanälen wird dann die für den gewünschten Umsatz benötigte Verweilzeit u.U. nicht mehr erreicht. Abbildung 5.3 zeigt die gemessene Geschwindigkeitsverteilung unmittelbar nach einem Metallmonolith, wie er in einem handelsüblichem Autoabgaskatalysator eingebaut ist. Die Messungen des Geschwindigkeitsprofils verdeutlichen, daß nur diejenigen Kanäle stark durchströmt werden, die im Bereich des Freistrahls des Zulaufs liegen. Die Randbereiche werden unzureichend durchströmt und tragen zum Gesamtumsatz einen vernachlässigbaren Anteil bei.

5.1.3 Druckverlust in Monolithen

Monolithische Strukturen zeichnen sich auf Grund ihres großen Hohlraumanteils und wegen der im untersuchten Bereich in ihnen vorhandenen laminaren Strömung durch einen sehr geringen Druckverlust gegenüber regellosen Schüttungen aus, wie aus Tabelle 5.6 (s.S. 109) und Abbildung 5.4 ersichtlich ist.

Im Zuge der Untersuchungen geteilter Anordnungen von Monolithen wurde ebenfalls der Druckverlust der Einzelmonolithe gemessen. Er ist in Abbildung 5.5 in Form des dimensionslosen Druckverlustbeiwertes $\zeta = \zeta(Re_{Dh})$ dargestellt, der folgendermaßen definiert ist:

$$\Delta p = \zeta \cdot \frac{z}{D_h} \cdot \frac{\rho}{2} w^2 \quad (5.1)$$

Da bei den durchgeführten Untersuchungen nicht der Druckverlauf im einzelnen Kanal, sondern der Druckverlust des gesamten Monolithen, inklusive Ein- und Auslauf von Interesse war, wurden die Druckmeßpunkte so weit hinter dem Monolithen angebracht, daß die Strömungsablösungen nach der zurückspringenden Stufe beim Übergang Monolith-Kanalwand keinen Einfluß mehr auf die Position der Druckmeßstelle hatten. Abbildung 5.6 zeigt am Beispiel eines Monolithen von 100 mm Länge, daß im angegebenen Reynoldszahl-Bereich die Lage der Druckmeßstelle weit nach dem Monolithen angeordnet werden muß. In Abbildung 5.6 ist der Verlauf des Druckverlusts Δp eines Monolithen mit 100 mm Länge in Abhängigkeit vom Ort der hinteren Druckmeßstelle wiedergegeben.

Da der Anteil des Einlaufs bei Kanälen mit zunehmender Länge immer kleiner wird, ändert sich der Widerstandsbeiwert der Kanäle mit der Länge des Monolithen entsprechend Abbildung 5.5.

Die Druckverlustmessungen an geteilten Anordnungen von Monolithen ergaben, daß die Länge der Vermischungsstrecke hinter dem Monolithen stark von der Reynoldszahl der Strömung abhängt. Innerhalb dieser Vermischungsstrecke entstehen durch die Reibung der freien Scherschichten der Strömungsprofile, die aus den Einzelkanälen austreten, turbulente Strömungsanteile, die einen Impuls- und Stoffaustausch quer zur Hauptströmungsrichtung

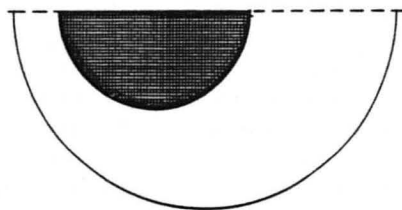
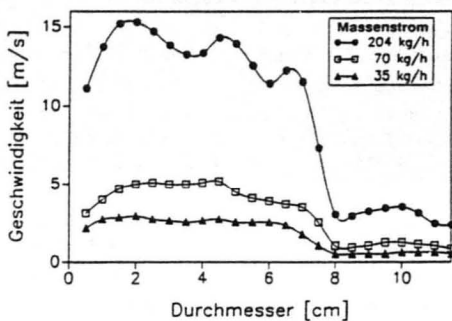
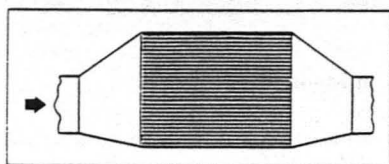


Abb. 5.3: Gemessene Geschwindigkeitsverteilung hinter einem Metallkatalysator zur Autoabgasreinigung.

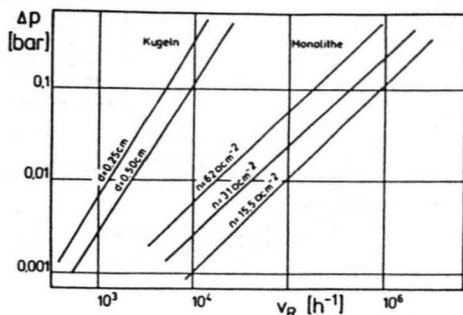


Abb. 5.4: Vergleich des Druckverlustes von Kugelschüttung und Monolith bei gleicher Katalysatorbelastung $v_R = \frac{V_{\text{Gut}}}{V_{\text{Kat}} \cdot t}$ nach [7].

bewirken. Am Ende der Vermischungsstrecke sind die Geschwindigkeitsunterschiede quer zur Hauptströmungsrichtung nahezu ausgeglichen. Dies führt beim Eintritt der Strömung in den nachfolgenden Monolithen von neuem zur Ausbildung einer Einlaufströmung und damit zu einem erhöhten Druckverlust.

In Abb. 5.7 ist der ζ -Wert von zwei hintereinander angeordneten Monolithsegmenten von je 50 mm Länge als Funktion des Segmentabstandes mit der Reynoldszahl als Parameter dargestellt. An den Kurven mit $Re_{Dh} = \text{const.}$ läßt sich die Ausbildung der Turbulenz in den Scherschichten gut erkennen. Mit zunehmendem Ausgleich des Geschwindigkeitsprofils nach dem Austritt aus dem Monolithen erhöht sich der Druckverlustbeiwert, bis er für den Fall des vollständigen Ausgleichs einen konstanten Wert annimmt.

Bei den untersuchten kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ist das Geschwindigkeitsprofil beim Austritt aus einem Kanal eines Monolithen schon so weit ausgebildet, daß eine Vergrößerung der Monolithlänge gegenüber der kleinsten untersuchten Länge $l = 50 \text{ mm}$ keinen Einfluß auf den Mischvorgang nach dem Monolithen mehr hat. Deswegen ergibt sich in Abb. 5.8 kein Einfluß der Monolithlänge auf die Erreichung der Konstanzgrenze nach dem Monolithen.

5.1.4 Stoffübergang in Monolithen

Der Verlauf der lokalen Stoffübergangskoeffizienten in quadratischen Monolithkanälen wurde mit Hilfe der Stoffübergangsmethode mit dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Monolithmodell

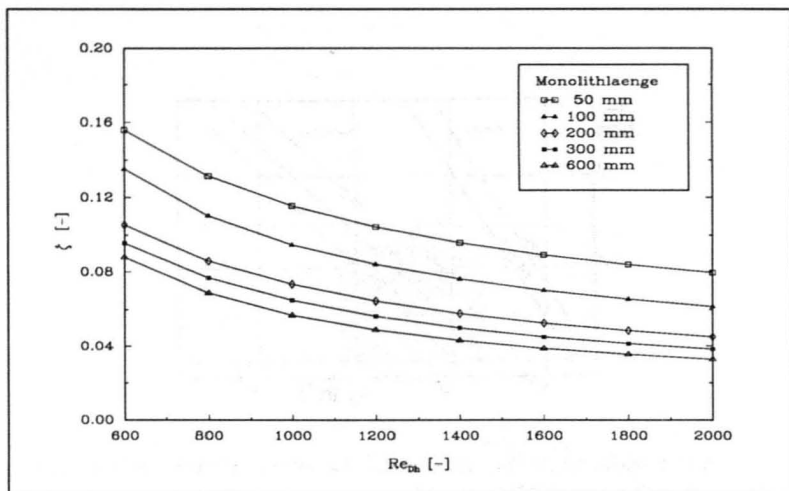


Abb. 5.5: Druckverlustbeiwert ζ der untersuchten Einzelmonolithe.

untersucht. Bei laminarer Strömung sind die lokalen Stoffübergangskoeffizienten nur von der Ausbildung der Konzentrationsgrenzschicht im Monolithkanal abhängig, da der Stofftransport quer zur Strömungsrichtung allein durch molekulare Diffusion erfolgt. Die Konzentrationsgrenzschicht steht wiederum über die Schmidt-Zahl Sc in Beziehung zur Strömungsgrenzschicht im Kanal, deren Ausbildung von der Reynoldszahl Re_{Dh} bestimmt wird. Damit läßt sich eine dimensionslose Einlauflänge Z^* definieren, die die Ausbildung des Konzentrationsprofils bei unterschiedlichen hydraulischen Durchmessern D_h , Reynoldszahlen Re_{Dh} und Schmidt-Zahlen Sc in Monolithkanälen auf eine Längenkoordinate abbildet:

$$Z^* = \frac{z}{D_h \cdot Re_{Dh} \cdot Sc} \quad (5.2)$$

Somit lassen sich in der nicht ausgebildeten Kanalströmung (simultaner Einlauf von Strömungs- und Konzentrationsgrenzschicht) die lokalen Stoffübergangskoeffizienten in der dimensionslosen Darstellung $Sh = Sh(Z^*)$ für unterschiedliche Reynoldszahlen, hydraulische Durchmesser und Schmidt-Zahlen mit einer einzigen Korrelation beschreiben. Die in Abbildung 5.9 dargestellten lokalen Stoffübergangskoeffizienten in laminarer Kanalströmung wurden mit Hilfe der Stoffübergangsmessmethode ermittelt. Ihre Abhängigkeit von der Einlaufkoordinate Z^* nach Gleichung 5.2 ergibt sich zu:

$$Sh(Z^*) = 1.08 \cdot Z^{*-0.33} \quad \text{mit} \quad 10^{-4} < Z^* < 4 \cdot 10^{-2} \quad (5.3)$$

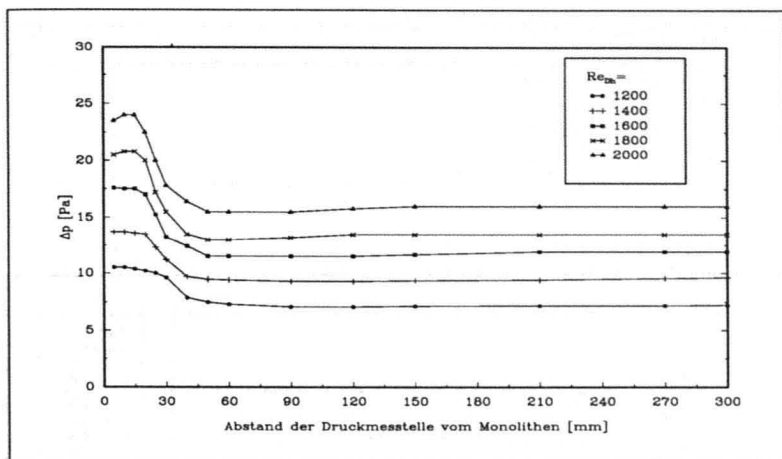


Abb. 5.6: Verlauf des statischen Drucks hinter einem 100 mm langen Monolithen.

Nach Ausbildung des Konzentrationsprofils, wofür die Einlaufänge sich zwischen $Z_{Einl.}^* = 4.1 \cdot 10^{-2}$ [34] und $Z_{Einl.}^* = 9 \cdot 10^{-2}$ [2] bewegt, sind die lokalen Stoffübergangskoeffizienten unabhängig von der Lauflänge z , dem hydraulischen Durchmesser D_h , der Reynoldszahl Re_{Dh} sowie der Schmidt-Zahl Sc .

Für $Z^* > Z_{Einl.}^*$ gilt somit nach [2] und [34]:

$$Sh(Z^*) = Sh_\infty = 2.98 \quad (5.4)$$

In Kapitel 5.1.3 wurde festgestellt, daß der Druckverlust Δp von geteilten Monolith-Anordnungen stark vom Abstand der einzelnen Monolithsegmente abhängt. Von Interesse war deshalb, ob die Druckverlustzunahme bei zunehmendem Segmentabstand auch einen erhöhten Stoffübergang zur Folge hat. Dazu wurden, im Gegensatz zur Ermittlung der lokalen Stoffübergangskoeffizienten, Versuche durchgeführt, bei denen der Reaktionsumsatz der getränkten Originalmonolithe in Abhängigkeit vom Abstand der Monolithsegmente pauschal bestimmt wurde (s. Kap. 3.2).

In Abbildung 5.10 sind die Verläufe von Umsatz X und Druckverlustbeiwert ζ zweier Monolithsegmente mit je 50 mm Länge bei einer Reynoldszahl von $Re_{Dh} = 1200$ über dem Abstand der Segmente dargestellt. Die Erhöhung des Umsatzes gegenüber dem Wert bei 0 mm Abstand (= Umsatz eines 100 mm langen einzelnen Monolithen) erfolgt ausschließlich

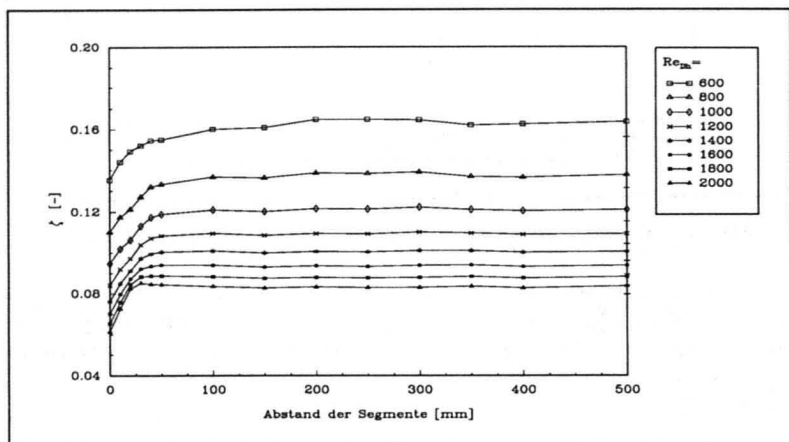


Abb. 5.7: ζ -Wert von zwei hintereinander angeordneten Monolithsegmenten mit je 50 mm Länge in Abhängigkeit vom Segmentabstand und der Re-Zahl in den Monolithkanälen.

Abstand= 0 mm : ζ -Wert des 100 mm Monolithen

Abstand= 500 mm : Die waagrechten Striche auf der Ordinate geben die zu den jeweiligen Re-Zahlen zugehörigen ζ -Werte eines einzelnen 50 mm Monolithen an.

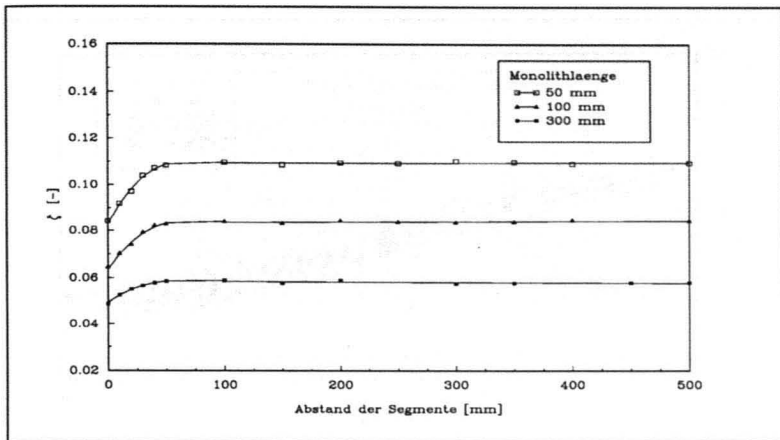


Abb. 5.8: Einfluß der Monolithlänge auf die Ausbildung der turbulenten Vermischungszone zwischen zwei hintereinander angeordneten Monolithen bei $Re_{Dh} = 1200 = const.$

aufgrund eines erhöhten Stoffübergangs im stromabwärts gelegenen Monolithsegment. Ursache für diesen verbesserten Stofftransport Gas - Feststoff sind zum einen eine Erhöhung des Turbulenzgrades der in das zweite Segment eintretenden Strömung durch Instabilitäten in den freien Scherschichten der Strömungsprofile hinter dem ersten Segment und zum anderen ein dadurch hervorgerufener Konzentrationsausgleich quer zur Hauptströmungsrichtung, der den für den Stofftransport verantwortlichen Konzentrationsgradienten Gas - Feststoff an der Wand erhöht. Im ansteigenden Teil der Umsatzkurve, bis zu einem Abstand von ca. 30 mm, entwickelt sich die Turbulenz bis zu ihrem Maximalwert. Gleichzeitig mit der Entwicklung der Turbulenz findet auch ein zunehmender Konzentrationsausgleich quer zur Strömungsrichtung statt, der im Bereich maximaler Turbulenz abgeschlossen ist. Mit zunehmendem Segmentabstand wird die Turbulenz wieder gedämpft, wodurch der Einfluß der erhöhten Strömungsturbulenz auf den Stoffübergang zurückgeht, bis nach Abklingen der turbulenten Strömungsanteile ausschließlich der größere Konzentrationsgradient an der Kanalwand für den erhöhten Umsatz verantwortlich ist, das jedoch bei höherem Druckverlust als vor der Dissipation der turbulenten Energie.

Die aus den durchgeführten Untersuchungen des Druckverlustes und des Stoffübergangs in Monolithen gewonnenen Ergebnisse erlauben quantitative Aussagen zur Effektivität geteilter oder ungeteilter Monolithanordnungen.

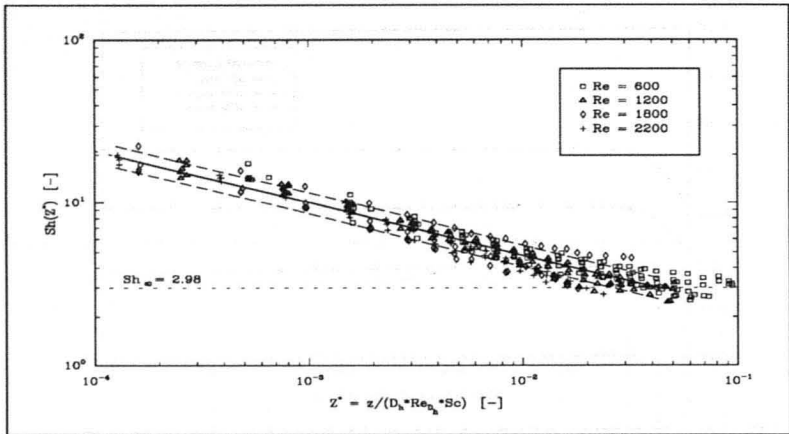


Abb. 5.9: Lokale Stoffübergangskoeffizienten der laminaren Strömung im Einlauf quadratischer Kanäle als Funktion der Einlaufkoordinate Z^* . Die beiden gestrichelten Geraden geben den Schwankungsbereich von $\pm 15\%$ um die Regressionsgerade an.

Beispielhaft sind in Tabelle 5.1 zwei Anordnungen geteilter Monolithe mit ungeteilten Monolithen gleicher Baulänge bzw. gleichen Umsatzes verglichen. Die geteilten Monolithe setzen sich dabei aus Segmenten mit jeweils 50 mm Länge und 40 mm Abstand zwischen den Segmenten zusammen.

5.1.5 Simulation der zweidimensionalen Kanalströmung

Experimentell wurde der technisch wichtige Fall der Monolithe mit quadratischem Querschnitt untersucht. Die vollständige Simulation dieses Falls würde die Lösung der örtlich dreidimensionalen Bilanzgleichungen erfordern, was wegen des damit verbundenen, überaus hohen Bedarfs an Speicherplatz und Rechenzeit als zu aufwendig angesehen wurde. Um jedoch erste Modell-Aussagen zur Effektivität von Strukturen mit versetzten Seitenwänden machen zu können, wurde für das örtlich zweidimensionale Problem des ebenen Spaltes der simultane Anlauf von Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofil bei Wandreaktion berechnet.

	geteilte Anordnung 2 Segmente		ungeteilter Monolith	
Länge [m]	0.14		0.35	0.14
$\Delta p [Pa]$	10.52		18.28	9.47
Umsatz [%]	44.30		44.30	26.80
	6 Segmente			
Länge [m]	0.50		1.50	0.50
$\Delta p [Pa]$	32.52		63.82	23.95
Umsatz [%]	88.90		88.90	53.80

Tab. 5.1: Vergleich von Baulänge, Druckverlust und Umsatz bei Anordnungen von geteilten und ungeteilten Monolithen.

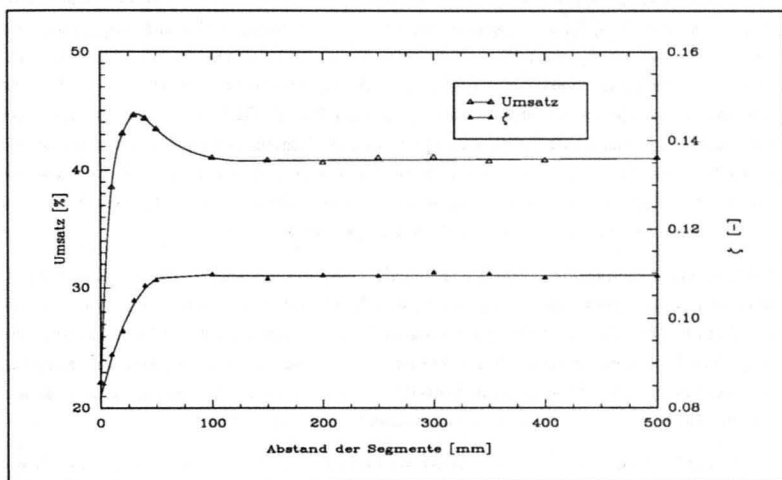


Abb. 5.10: Zusammenhang zwischen Umsatz und Druckverlustbeiwert ζ bei hintereinander angeordneten Monolithen
 Monolithlänge: $2 \times 50 \text{ mm}$ Reynoldszahl: $Re_{Dh} = 1200$.

Ebener Spalt ohne versetzte Seitenwände

In den Abbildungen 5.11, 5.12, 5.13 und 5.14 sind die Resultate einer Strömungsberechnung in Form von dreidimensionalen Plots wiedergegeben. Dargestellt sind die Belastungen $g_x(z, y)$, $g_y(z, y)$, das Druckfeld $p(z, y)$ sowie das Konzentrationsfeld $w_j(z, y)$.

Der reibungsfreie Einlaufbereich hat eine Länge von $el = 0.05 \text{ m}$. Die Länge des ebenen Spaltes ist $L = 0.1 \text{ m}$, und die halbe Spalthöhe beträgt $H = 0.003 \text{ m}$. Vorgegeben wurde eine mittlere Belastung von $g_{zm} = 0.3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$ im Einlauf und ein Auslaufdruck von $p_a = 1 \text{ bar}$. Die Re-Zahl für diese Rechnung beträgt $Re_{Dh} = 200$.

Es wurde ein nichtäquidistantes Ortsgitter mit Verdichtung der Stützstellen im Übergangsbereich von reibungsfreier Wand zu reibungsbehafteter Wand mit Reaktion verwendet.

In der Darstellung der Belastung g_x erkennt man zu Beginn des reibungsfreien Einlaufbereichs, bei $z = -0.05 \text{ m}$ Propfenströmung und im Auslauf, bei $z = 0.1 \text{ m}$ das Parabelprofil der vollausgebildeten Spaltströmung. Es ist weiter ersichtlich, daß die Strömungsumschichtung bereits vor dem Spalteintritt beginnt, und in einem sehr schmalen Bereich hinter dem Spalteintritt erfolgt. Es fällt weiterhin auf, daß es in diesem Umschichtungsbereich zu einer Art Überschwingen der Belastung g_x kommt, was sehr deutlich in einer Längsschnittdarstellung in Abbildung 5.15 zu erkennen ist. Dieses Überschwingen läßt sich folgendermaßen erklären: Im Bereich vor der reibungsbehafteten Wand wird die Strömung durch deren Rückwirkung in Wandnähe bereits etwas verzögert. Die eigentliche Verzögerung findet aber erst innerhalb einer sehr kurzen Strecke nach Beginn der Wandhaftung statt. Zur Erfüllung der Kontinuitätsgleichung muß daraus eine Querströmungskomponente resultieren, die Masse und Axialimpuls zur Symmetrielinie transportiert. Das Überschwingen kann anschaulich als eine Art Aufstauereffekt im Bereich der Spaltwand angesehen werden, wobei die Masse quer zur Hauptströmungsrichtung ausweicht und an der Symmetrielinie durchbricht.

Die schnelle Strömungsumschichtung ist ebenfalls anhand des Diagramms der Belastung g_y zu erkennen. Die Querbelastung g_y steigt sehr schnell an und fällt fast ebenso schnell wieder auf Null ab. Das Maximum der Querbelastung liegt vor dem Beginn der Wandreibung, wobei jedoch festgestellt werden muß, daß in dem eigentlichen Übergangsquerschnitt aufgrund der versetzten Gitterstruktur keine Stützstellen für g_y liegen. Das gleiche gilt in diesem Zusammenhang auch für die Druck- und Konzentrationsstützstellen.

Abbildung 5.13 zeigt das Druckfeld. Deutlich zu erkennen ist der lineare, über die Kanallänge konstante Druckabfall bei ausgebildetem Strömungsprofil und die lokale Druckspitze im Bereich des Spalteintrittes, die sich aus der Umschichtung des Strömungsprofils ergibt. Der Druckverlauf steigt bereits vor der Spalteintrittskante steil an, da die Strömung abgebremst wird, bzw. fällt an der Symmetrielinie etwas ab, da die Strömung hier schon leicht beschleunigt wird. Im reibungsfreien Bereich entspricht dies im wesentlichen der Bernoulli-Gleichung.

Für die wandnahen Bereiche im ebenen Spalt ist diese Vorstellung nicht mehr gültig, denn obwohl die Strömung hinter der Eintrittskante abgebremst wird, fällt der statische Druck in z -Richtung ab. Hier muß berücksichtigt werden, daß Axialimpuls mit der Querströmungskomponente g_y von der Wand zur Kanalmitte transportiert wird.

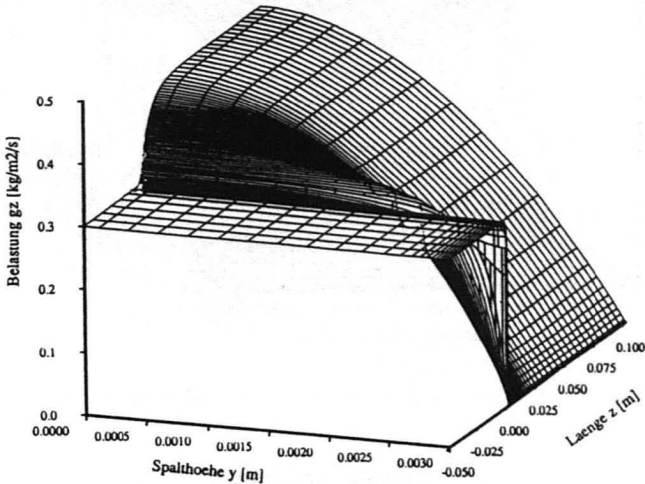


Abb. 5.11: Axiale Belastung g_z im ebenen Spalt mit hydrodynamischem Einlauf.
 $z < 0$: Reibungsfreier Vorlauf
 $z \geq 0$: Strömung mit Wandreibung

Im Konzentrationsplot (Abbildung 5.14) fällt deutlich die gute Abreaktionzone in Bereich kurz hinter dem Spalteintritt auf, obwohl dort ein konvektiver Stofftransport mit der Querströmungskomponente g_y in Richtung zur Symmetrielinie hin dem Diffusionsstrom zur Wand hin entgegenwirkt. Trotzdem existiert hier ein großer Stoffstrom zur Wand hin, da in Wandnähe steile Konzentrationsgradienten und kurze Diffusionswege vorliegen und die Reaktionskomponente j zusätzlich durch axiale Diffusion aus dem reibungs- und reaktionsfreien Vorlauf in den reibungsbehafteten Wandbereich transportiert wird.

Es zeigt sich weiter, daß sich sowohl die Konzentrationsprofile als auch die Geschwindigkeitsprofile aufgrund des Einflusses der „axialen Diffusion“ bereits vor der Eintrittskante auszubilden beginnen. Unter „axialer Diffusion“ sind in diesen Zusammenhang die Auswirkungen der Ableitungen zweiter Ordnung in z -Richtung in den Grundgleichungen (siehe Kapitel 3.6.1) zu verstehen. Da in Strömungsrichtung der Einfluß der konvektiven Terme überwiegt, macht sich die „axiale Diffusion“ nur in Bereichen mit großen axialen Gradienten

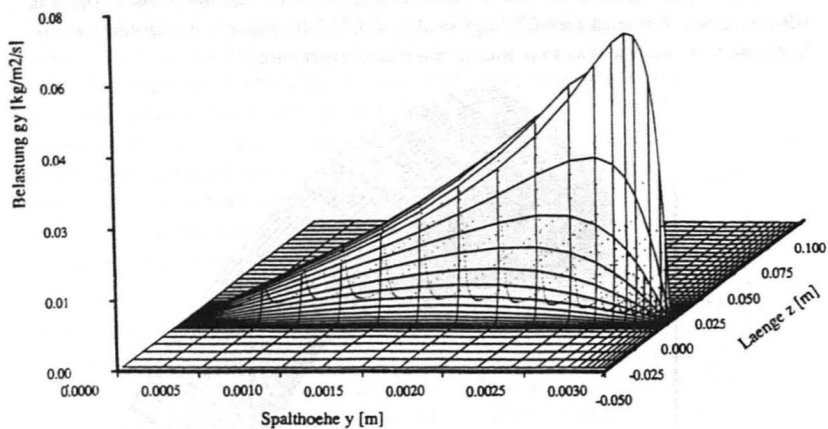


Abb. 5.12: Radiale Belastung g_y im ebenen Spalt mit hydrodynamischem Einlauf.

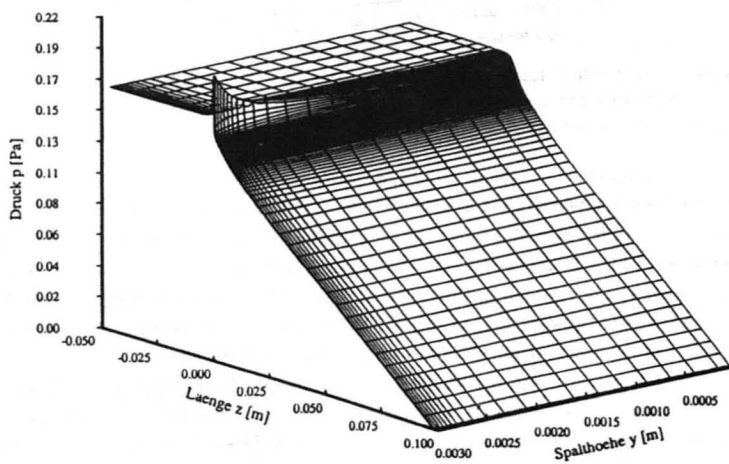


Abb. 5.13: Druckfeld p im ebenen Spalt mit hydrodynamischem Einlauf.

und geringem konvektivem Transport (d.h. kleinen Pe-Zahlen) bemerkbar, wie in Abbildung 5.16 zu erkennen ist.

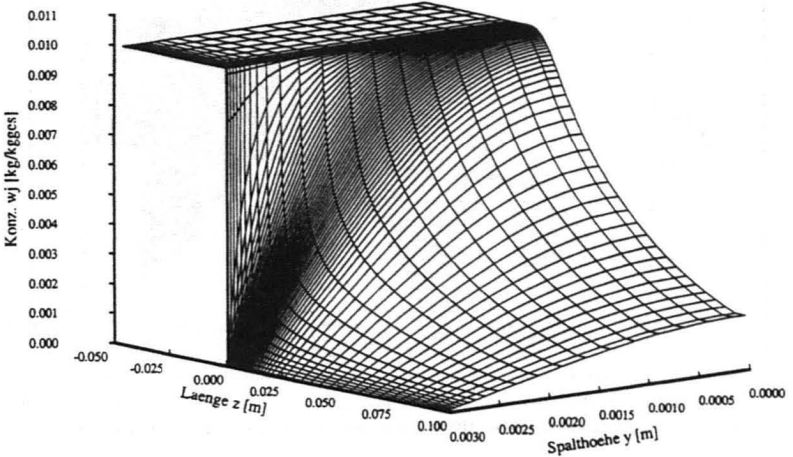


Abb. 5.14: Konzentrationsfeld w_j im Spalt.

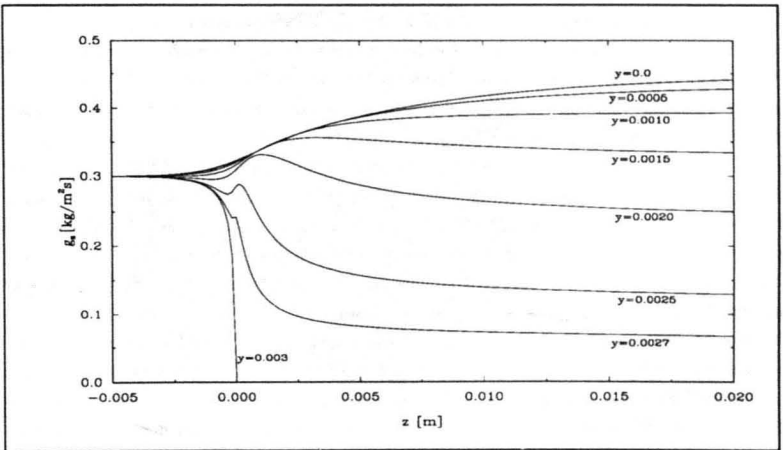


Abb. 5.15: Längsschnitte der Belastung g_w .

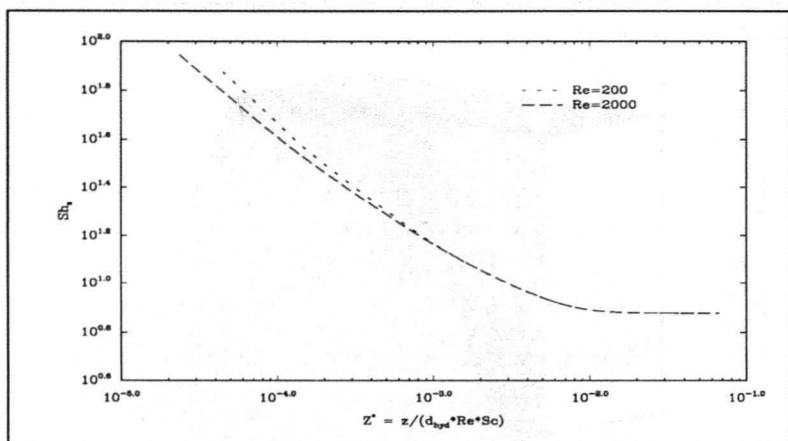


Abb. 5.16: Einfluß der axialen Diffusion auf die lokalen Sherwoodwerte Sh_z bei unterschiedlich starkem konvektiven Transport für $Re_{Dh} = 200$ und $Re_{Dh} = 2000$.

Ebener Spalt mit versetzten Wänden

Die folgenden Abbildungen 5.17 und 5.18 zeigen ein Berechnungsbeispiel zu einer Anordnung von 3 versetzten Spaltwänden. Die beiden ersten versetzten Spaltwände sind jeweils 0.3 m lang, die Länge des letzten versetzten Spaltes beträgt 0.4 m und die Gesamtlänge somit 1 m . Für den reibungsfreien Einlaufbereich wurde nur eine Strecke von 0.05 m gewählt, da mit $g_{zm} = 3.0 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$ eine hohe Belastung vorgegeben wurde, die einer Reynoldszahl von $Re_{Dh} = 2000$ entspricht. Zu Beginn des ersten Spaltes und im Übergangsbereich der versetzten Spalte wurden die Stützstellen entsprechend verdichtet ebenso wie an den Spaltwänden. Im Plot der Belastung g_z (Abbildung 5.17) ist deutlich die abwechselnde Ausbildung des parabelförmigen Strömungsprofils an den versetzten Spaltwänden zu erkennen. Die Neuausbildung des Strömungsprofils geschieht analog zum ebenen Einzelspalt innerhalb eines sehr kurzen Bereichs.

Im Konzentrationsplot (Abbildung 5.18) ist die Abreaktion der Komponente w_j im versetzten Spalt dargestellt. Entgegen den Erwartungen trifft das in den jeweiligen Kanälen entstehende Konzentrationsprofil nicht mit seinem Maximum auf die nachfolgende versetzte Spaltwand, da durch die Umschichtung des Geschwindigkeitsprofils vor dem nachfolgenden versetzten Spalt ein Konzentrationsausgleich senkrecht zur Strömungsrichtung stattfindet.

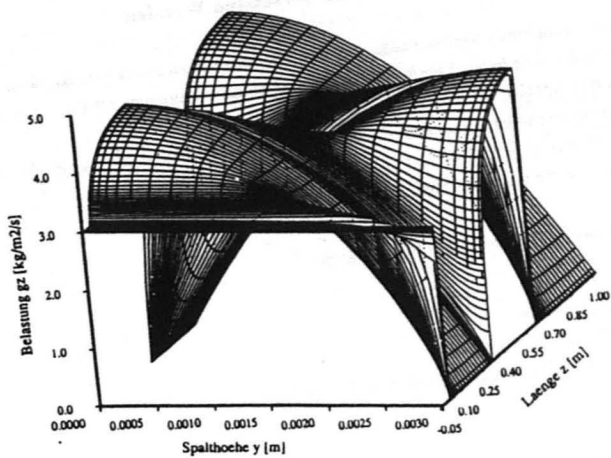


Abb. 5.17: Belastung g_z im ebenen Spalt mit versetzten Wänden.

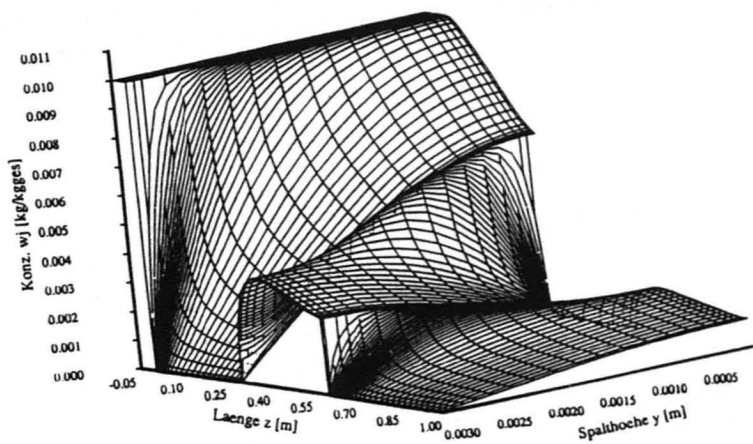


Abb. 5.18: Konzentrationsfeld w_j im ebenen Spalt mit versetzten Wänden.

Vergleich des ebenen Spaltes ohne und mit versetzten Wänden

Zur Beurteilung der möglichen Verbesserung des Reaktionsumsatzes in ebenen Kanälen mit versetzten Spaltwänden wurde ein Vergleich von 2 Simulationsrechnungen mit der eines ebenen Einzelspaltes durchgeführt.

Die Spalthöhe betrug bei allen Simulationsbeispielen $H = 0.003 \text{ m}$ und die Länge des reibungsfreien Einlaufs war $el = 0.05 \text{ m}$.

Die versetzten Spaltwände wurden dabei wie folgt angeordnet:

1. Ebener Einzelspalt ohne versetzte Seitenwände:

Gesamtlänge = 1 m

2. 3 versetzte Spaltwände:

Gesamtlänge = 1 m

Beginn einer neuen Spaltwand bei 0.0 m , 0.3 m , 0.6 m

3. 5 versetzte Spaltwände:

Gesamtlänge = 1 m

Beginn eines neuer Spaltwand bei 0.0 m , 0.15 m , 0.3 m , 0.45 m , 0.6 m

In Abbildung 5.19 sind die berechneten mittleren Konzentration über der Spaltlänge für alle 3 Rechenbeispiele aufgetragen. Der Reaktionsumsatz kann daraus mit der Beziehung

$$X_j = 1 - \frac{w_{j,m}}{w_{j,\text{ein}}} \quad (5.5)$$

berechnet werden.

Der Druckverlust Δp , Gesamtreaktionsumsatz X_{NH_3} und die Restkonzentration $1 - X_{NH_3}$ für die obigen drei Simulationsbeispiele sind aus Tabelle 5.2 zu entnehmen. Dazu angegeben sind jeweils noch die Erhöhung des Druckverlustes und des Gesamtreaktionsumsatzes, sowie die Abnahme der Restkonzentration im Vergleich zum ebenen Einzelspalt gleicher Baulänge in Prozent.

Vergleicht man die Anordnung mit fünf versetzten Spalten mit einem ununterbrochenen Spalt gleichen Umsatzes, so ergibt sich ein deutlicher Vorteil der unterbrochenen Anordnung, wie aus Tabelle 5.3 zu entnehmen ist.

Bei den Konzentrationskurven der versetzten Spalte (siehe Abbildung 5.19) fällt auf, daß kurz vor Beginn einer neuen Spaltwand eine lokale Abflachung des Verlaufs zu erkennen ist. Dies ist deutlich z.B. vor der ersten versetzten Spaltwand ($l=0.15\text{m}$, Kurve 2) zu sehen. Die mittlere Konzentration steigt kurz über die des Einzelspaltes an. Dieser Effekt ist ebenfalls

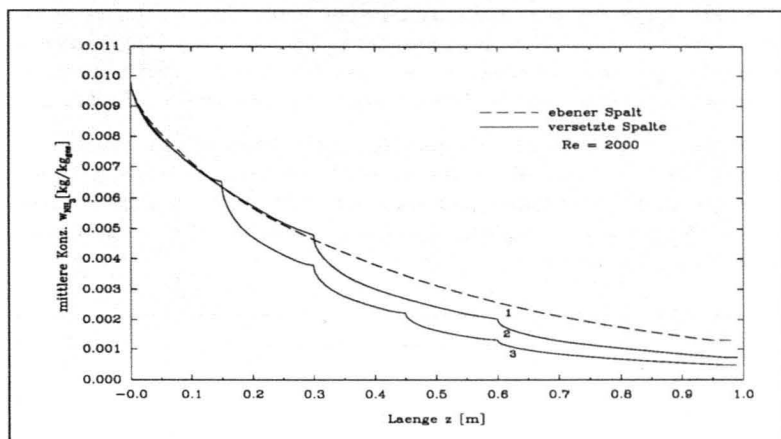


Abb. 5.19: Vergleich des mittleren Konzentrationsverlaufs von Einzelspalt und versetzten Spalten bei gleicher Eingangsbelastung.

	Druckverlust Δp [Pa]	Umsatz X_{NH_3} [-]	Restkonzentration $1 - X_{NH_3}$ [-]
ebener Spalt	17.26	87.1%	12.9%
3 versetzte Spalte	20.55 (+19%)	92.7% (+6.5%)	7.3% (-46.6%)
5 versetzte Spalte	22.50 (+30%)	95.2% (+9.3%)	4.8% (-62.8%)

Tab. 5.2: Vergleich von Druckverlust, Umsatz und Restkonzentration einer Anordnung von versetzten Spaltwänden bei gleicher Eingangsbelastung und Baulänge

	Baulänge L [m]	Druckverlust Δp [Pa]	Umsatz X_{NH_3} [-]
ebener Spalt	1.7	27.40	95.6%
5 versetzte Spalte	1.0	22.50	95.2%

Tab. 5.3: Vergleich von Baulänge und Druckverlust bei gleichem Umsatz der Spaltanordnungen

auf axiale Diffusion zurückzuführen. Betrachtet man Abbildung 5.18, so erkennt man am linken Bildrand nach der ersten Spaltwand den steilen Anstieg des Konzentrationsfeldes. Aufgrund des steilen axialen Konzentrationsgradienten kommt es zu einem Diffusionsstrom entgegen der eigentlichen Strömungsrichtung. Dieser Diffusionsstrom führt wiederum zu einer lokalen Erhöhung der mittleren Konzentration vor der neuen versetzten Spaltwand.

In Abbildung 5.20 sind die lokalen Sherwoodzahlen von drei hintereinander angeordneten versetzten Spalten dargestellt. Die Axialkoordinate Z^* beginnt in dieser Darstellung an der Vorderkante jedes versetzten Spaltes jeweils von neuem mit $Z^* = 0$. So lassen sich die lokalen Sherwoodzahlen der drei hintereinander angeordneten Spalte für gleiche Lauflängen hinter dem jeweiligen Spalteintritt vergleichen.

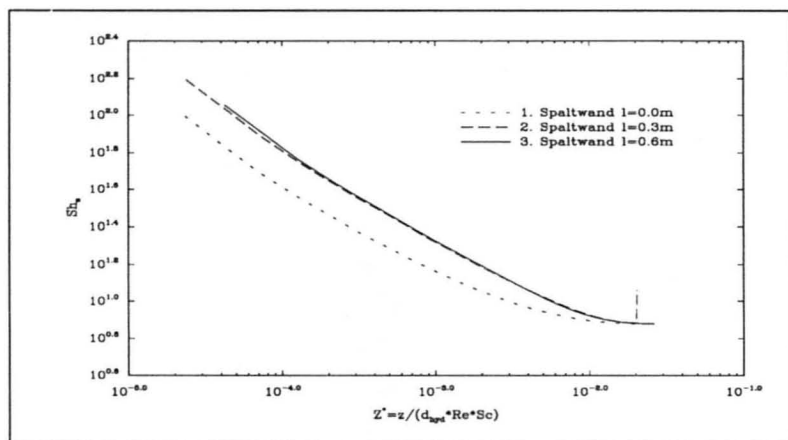


Abb. 5.20: Verlauf der Sherwood-Zahl in versetzten Spalten

Die Rechnung zeigt, daß bei versetzten Spaltwänden im Einlaufbereich deutlich höhere Sherwoodzahlen als im Einzelspalt auftreten. Am Ende eines Kanales kommt es zu einem kurzen Ansteigen der Sherwoodzahl, wofür der durch die „axiale Diffusion“ rückwärts gerichtete Stofftransport bei den versetzten Spaltwänden verantwortlich ist. Es kann zusätzlich Stoff an der Wand abreagieren, was zu einer Erhöhung der Sherwoodzahl führt. Bei hohen Reynoldszahlen (entspricht hohen Peclet-Zahlen) ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt, bei niedrigen Peclet-Zahlen wird er sich sicher noch deutlicher zeigen.

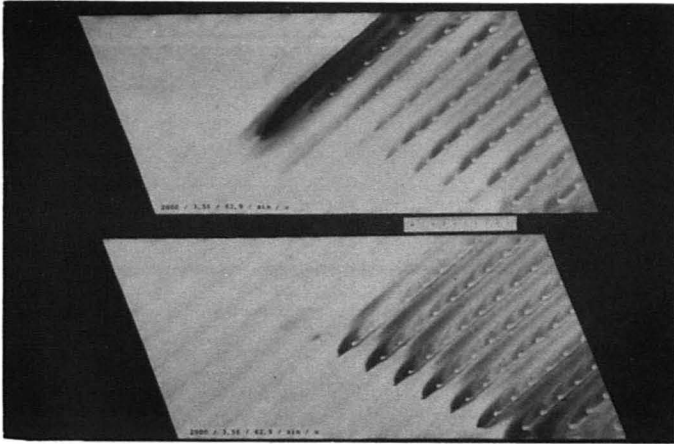


Abb. 5.21: Darstellung der Talströmung bei einem Anströmwinkel von $\varphi = 62.9^\circ$ und einem Verhältnis von $\lambda/a = 3.56$.

5.2 Strömungsformen, Stoffübergang und Druckverlust in gekreuzten Wellstrukturen

5.2.1 Strömungsformen in ebenen gekreuzten Wellstrukturen

Die Strömungsformen in den gekreuzten Wellstrukturen sind durch Wahl der Geometrieparameter einstellbar. Abbildung 5.21 zeigt die Talströmung. Hier strömt der größte Teil des Fluids in den Tälern der Struktur bis zum seitlichen Rand der Struktur, wird dort reflektiert und strömt in den Tälern der gegenüberliegenden Platte wieder zurück.

Veränderte Strukturparameter führen zu der in Bild 5.22 dargestellten 'Längsströmung'. Hierbei strömt das Fluid kanalartig zwischen den Reihen der Auflagepunkte. Dabei tritt keine nennenswerte Vermischung mit benachbarten Kanälen auf. Solche Strukturen weisen nur zwischen den Reihen der Auflagepunkte einen relativ hohen örtlichen Stoffübergang auf. Hinter den Auflagepunkten dominieren Ablösegebiete mit einem schlechten Stoffübergang.

Bild 5.23 zeigt eine Struktur mit wiederum anderen Strukturparametern. Bei punktförmiger Strömungsmarkierung zeigt sich hier eine homogene Vermischung über die gesamte Strukturweite. Strukturen mit einem derart ausgeprägten Mischverhalten führen zu einem guten Quertransport von Wärme. Darauf basieren die in Kapitel 5.3.3 beschriebenen guten radialen Wärmetransporteigenschaften der gekreuzten Wellstrukturen.

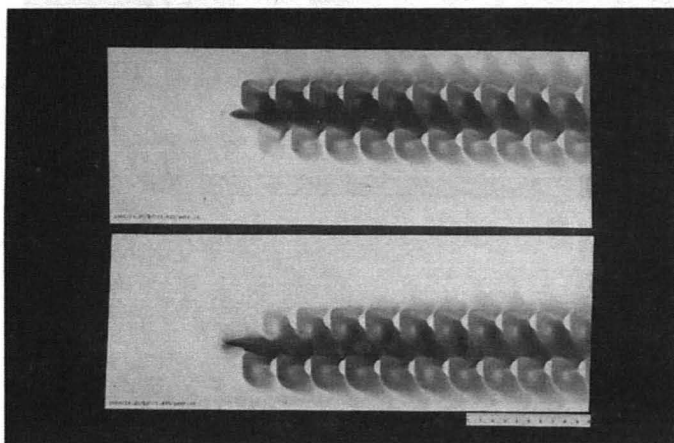


Abb. 5.22: Darstellung der Längsströmung bei einem Anströmwinkel von $\varphi = 20^\circ$ und einem Verhältnis von $\lambda/A = 14.25$.

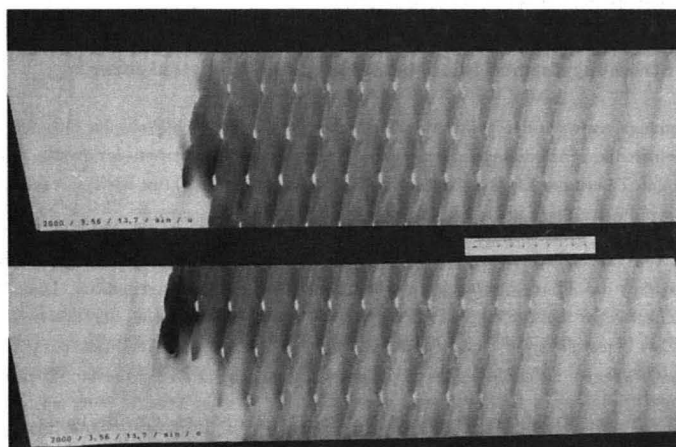


Abb. 5.23: Darstellung der Überlagerung von Tal und Längsströmung bei einem Anströmwinkel von 13.7° und einem Verhältnis von $\lambda/a = 3.56$.

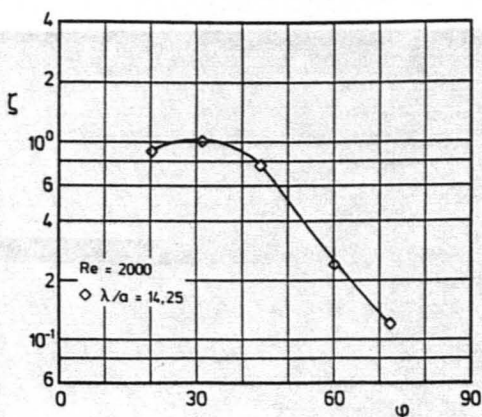


Abb. 5.24: Einfluß des Anströmwinkels auf den Druckverlust gewellter Strukturen.

5.2.2 Druckverlust gewellter Strukturen

Druckverlustmessungen gewellter Strukturen wurden im Windkanal für Variationen der Parameter Anströmwinkel und Reynoldszahl bei sinusförmiger Oberfläche durchgeführt. Der Einfluß der Oberflächenstruktur soll im folgenden bei einer einheitlichen Re-Zahl von $Re = 2000$ diskutiert werden. Abbildung 5.24 zeigt den Einfluß des Anströmwinkels auf den Druckverlustbeiwert bei einer relativen Wellenlänge von $\lambda/a = 14,25$. Das Diagramm verdeutlicht, daß kleine Anströmwinkel zu einem relativ großem Druckverlust führen. Dieser erreicht für Anströmwinkel um 30° ein Maximum und nimmt mit zunehmendem Anströmwinkel immer weiter ab. Katalysatorstrukturen mit kleinem Druckverlust lassen sich daher am ehesten bei größeren Anströmwinkeln realisieren, dabei muß jedoch gleichzeitig auch der Einfluß des Anströmwinkels auf den Stoffübergang betrachtet werden, der bei größeren Anströmwinkeln ebenfalls abnimmt.

5.2.3 Stoffübergang in gekreuzten Wellstrukturen

Entsprechend der Strömungsform in gekreuzten Wellstrukturen ist der Stoffübergang Gas - Feststoff ebenfalls stark von den gegebenen Geometrieparametern abhängig und läßt sich in einem weiten Bereich variieren.

Bild 5.25 zeigt das Ergebnis eines Versuchs zur Quantifizierung der örtlichen Stoffübergangskoeffizienten. Dargestellt ist die abgewinkelte Oberfläche der Kanalstruktur. Die weißen

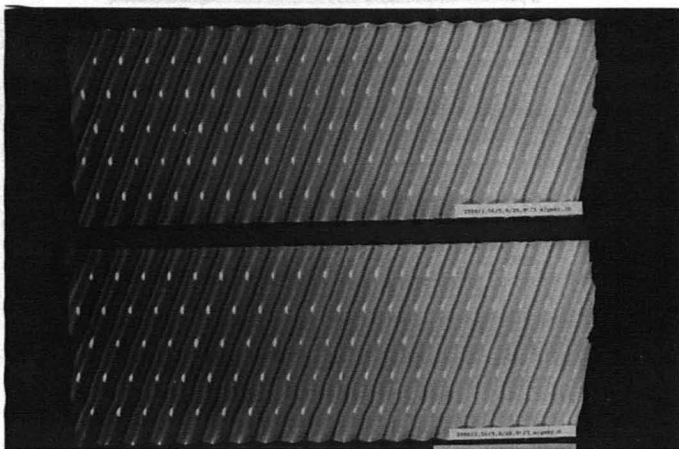


Abb. 5.25: Stoffübergangsprobe einer gewellten Struktur.

Flächen werden durch die Auflagepunkte der beiden gegenüberliegenden Kanalseiten verursacht. Eine dunkle Färbung entspricht dabei einer hohen, eine helle Färbung einer niedrigen örtlich übergegangenen Stoffmenge.

Wie aus Abbildung 5.25 ersichtlich, nimmt die Färbung in Strömungsrichtung ab. Dies ist bedingt durch die Verarmung an Reaktionsgas im Strömungsspalt, bedingt durch die entlang des Strömungsweges übergegangene Stoffmenge. Daher muß, wie in Kapitel 3 erläutert, zur Bestimmung örtlicher Stoffübergangskoeffizienten die örtliche treibende Konzentrationsdifferenz berücksichtigt werden. Abbildung 5.26 zeigt den Verlauf des örtlichen Stoffübergangskoeffizienten in einer solchen Struktur.

Das untere Diagramm zeigt die Ergebnisse für eine Seite des Kanals, das obere Diagramm gilt für die gegenüberliegende Seite. Dabei wurden mehrere parallele Spuren in Strömungsrichtung gemessen. Das obere Diagramm enthält die quer zur Strömungsrichtung gemittelten Werte. Hier zeigen sich zwar unterschiedliche Werte für die örtlichen Stoffübergangskoeffizienten, jedoch ist die Verteilung der örtlichen Übergangskoeffizienten im Vergleich zu einer Katalysatorschüttung recht homogen. Diese Homogenität des örtlichen Stoffübergangs ist wesentlich für die gleichmäßig Ausnutzung der aktiven Oberfläche der Katalysator-Struktur. Der Einfluß der Oberflächen-Geometrie auf die Homogenität und den Wert des örtlichen Wärme- und Stoffübergangs wurde bereits in anderem Zusammenhang ermittelt und wird in [19, 21] diskutiert. Exemplarisch soll hier der Einfluß des Anströmwinkels auf den örtlichen

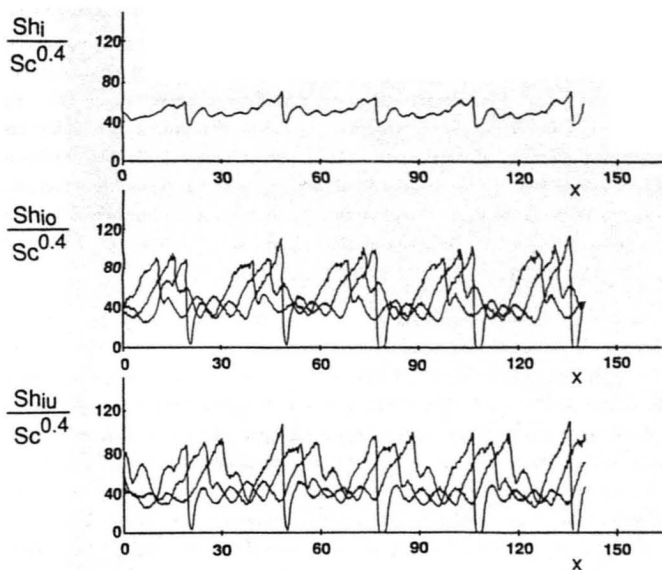


Abb. 5.26: Örtliche Stoffübergangskoeffizienten in einer gewellten Struktur entlang des Strömungsweges x [mm]
 ($\lambda/a = 3.56$, $\varphi = 32^\circ$, $Re = 2000$, $a = 1.8$ mm).

Stoffübergang gezeigt werden.

Abbildung 5.27 zeigt örtliche Stoffübergangsverteilungen in gewellten Strukturen mit unterschiedlichem Anströmwinkel bei einer großen Wellenlänge [21]. Die Bilder belegen den signifikanten Einfluß des Anströmwinkels auf die Verteilung des örtlichen Stoffübergangs. Strukturen mit kleinem Anströmwinkel zeigen bei der hier untersuchten Wellenlänge eine sehr inhomogene Verteilung. Dabei zeigt sich ein relativ hoher Stoffübergang zwischen den Reihen der Auflagepunkte. Hinter den Auflagepunkten dominieren Ablösegebiete mit einem sehr schlechten Stoffübergang. Eine derart inhomogene Stoffübergangsverteilung führt zu einer schlechten Nutzung der katalytischen Oberfläche. Solche Strukturen sind daher als Katalysatorträger nicht geeignet. Mit steigendem Anströmwinkel werden die Ablösegebiete hinter den Auflagepunkten kleiner, der örtliche Stoffübergang wird zunehmend homogener. Bei der hier gezeigten Wellenlänge weisen Strukturen mit mittleren Anströmwinkeln um 45° eine relativ homogene Verteilung des örtlichen Stoffübergangs auf. Größere Anströmwinkel führen wiederum zu inhomogeneren örtlichen Stoffübergangsverteilungen.

Abbildung 5.28 zeigt einen qualitativen Vergleich des örtlichen Stoffübergangs einer gewellten Struktur mit dem Modell einer herkömmlichen Monolith-Struktur. Die Versuche wurden unter vergleichbaren Bedingungen hinsichtlich Abmessungen, Massenstrom und Reaktionsgaskonzentration durchgeführt [20]. Der obere Teil von Bild 5.28 zeigt die abgewinkelte Oberfläche der gewellten Struktur. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Abwicklung von einer rechteckigen gewellten Struktur zu einer parallelogrammförmigen Fläche führt, die länger ist, als die projizierte Fläche im nicht abgewinkelten Zustand der Struktur, welche der Länge des Monolithen entspricht. Man erkennt eine rasche Abnahme der Reaktionsgaskonzentration. Zum Ende der Probe ist die Konzentration auf nahezu Null abgeklungen. Der untere Teil des Bildes zeigt den entsprechenden Versuch an dem Modell eines Monolithen aus quadratischen Kanälen. Dargestellt ist eine Seite der aufgeschnittenen Struktur, die übrigen Seiten der Struktur sind hier nicht abgebildet. Bei gleicher Baulänge ist am Ende der Struktur mit quadratischen Kanälen noch eine deutlich sichtbare Menge an nicht wegreaktiertem Reaktionsgas vorhanden.

Zum Nachweis der Restkonzentration wurde der Monolith-Struktur ein Stück einer gewellten Struktur nachgeschaltet (s. Abb. 5.29). Die dunkle Färbung auf dieser Struktur läßt die beachtliche Restkonzentration nach der Monolith-Struktur erkennen. Dieser qualitative Vergleich zeigt, daß sich mit gewellten Strukturen gegenüber den konventionellen Monolith-Strukturen ein deutlich besserer Wärme- und Stoffübergang erzielen läßt.

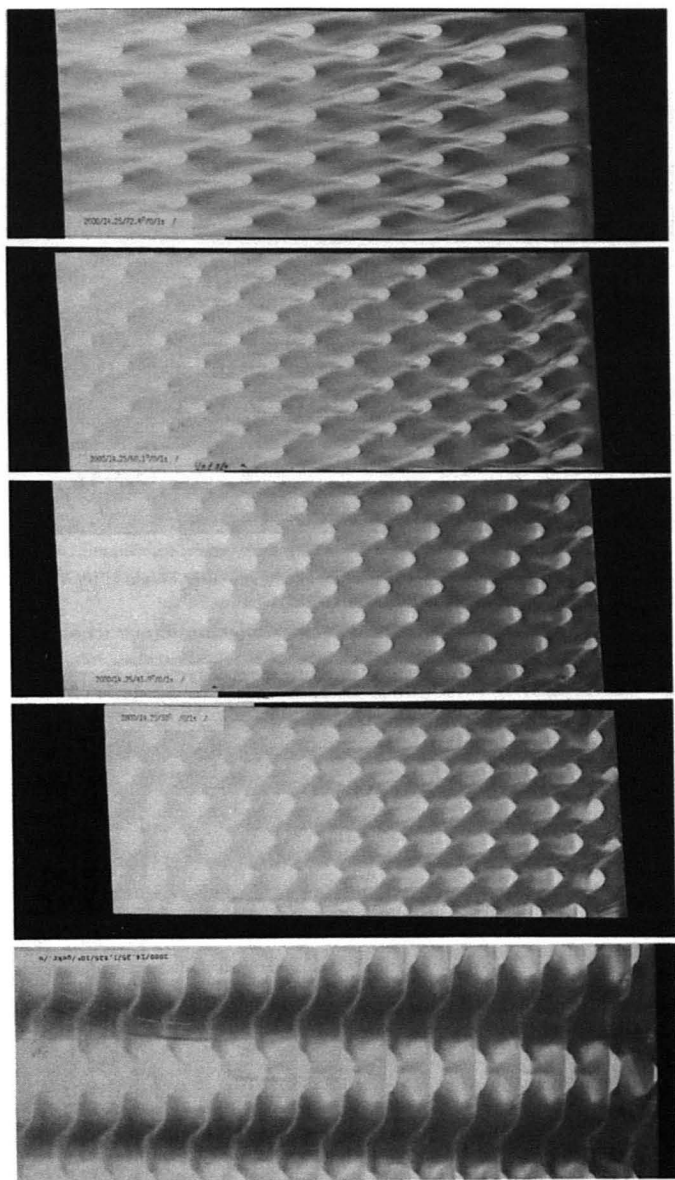


Abb. 5.27: Einfluß des Anströmwinkels φ auf den örtlichen Stoffübergang.

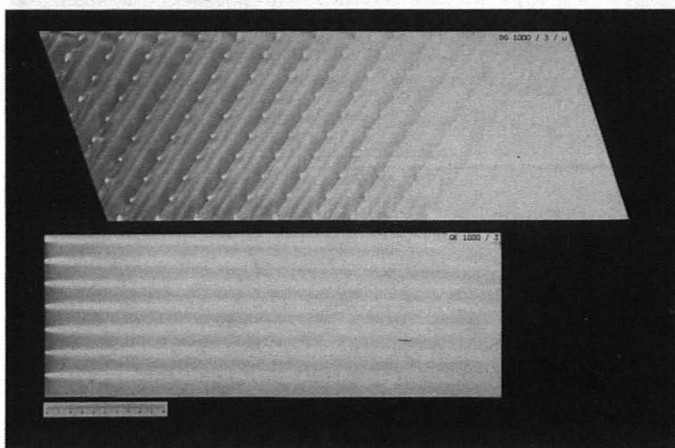


Abb. 5.28: Ortlich übergegangene Stoffmenge in gewellter Struktur im Vergleich zur Monolith-Struktur ($Re = 1000$).

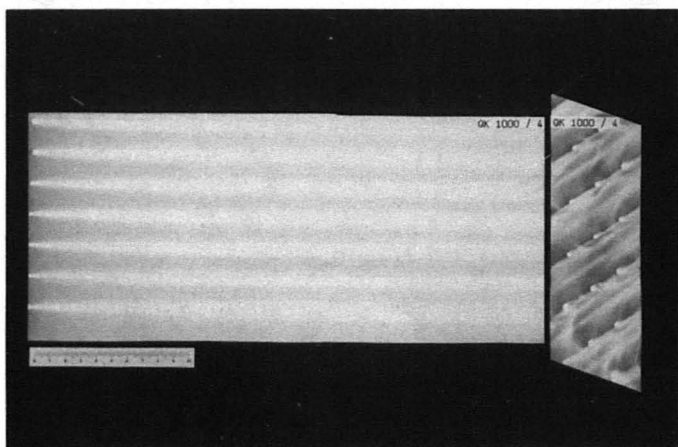


Abb. 5.29: Restkonzentration nach der Monolith-Struktur.

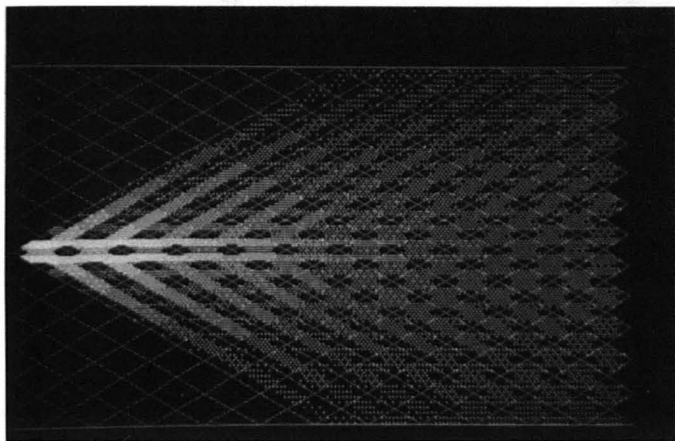


Abb. 5.30: Simulierte Strömungsvorgänge
 ($\lambda/a = 7.45$, $\varphi = 60^\circ$, $Re = 1000$, $a = 1.825 \text{ mm}$).

5.2.4 Vergleich von Simulation und Experiment bei gekreuzten Wellstrukturen

Die Simulation der Strömungsvorgänge in einer Struktur mit ausgeprägtem Mischverhalten ($\lambda/a = 7.45$, $\varphi = 60^\circ$, $Re = 1000$, $a = 1.825 \text{ mm}$) ist in Bild 5.30 dargestellt. Hier wurde die Zugabe eines blauen Tracers zu allen Teilströmen einer Raute der Struktur simuliert. Die Simulation zeigt eine homogene Vermischung des Tracers über die gesamte Breite der Struktur. Bild 5.31 zeigt den entsprechenden Versuch. Die Strömungsvorgänge wurden hier in einer transparenten Struktur im Wasserkanal sichtbar gemacht wobei die Strömung punktförmig mit Tinte markiert wurde. Die in einer Raute zugegebene blaue Tinte vermischt sich nach einer kurzen Strecke homogen über die gesamte Plattenbreite.

Dynamische Aspekte des Strömungsverhaltens in einer gewellten Struktur sind in Bild 5.32 dargestellt. Das Bild zeigt die Verteilung einer Tracerkonzentration in verschiedenen aufeinanderfolgenden Zeitschritten der Simulation. Die Strömung ist zu Beginn der dargestellten Simulationen bereits stationär. Diese stationäre Strömung wird nun beginnend mit $t = t_0$ kontinuierlich mit dem Tracer markiert. Das erste Bild zeigt das Konzentrationsprofil kurz nach Beginn der Tracerzugabe, zu einem Zeitpunkt ($t = t_1$). In der ersten Raute hat die Tracerkonzentration bereits die volle Höhe erreicht. Der Talrichtung folgend breitet sich ein Teil des Tracers seitlich aus. Die zweite Abbildung zum Zeitpunkt $t_2 = t_1 + \Delta t$ zeigt, daß der

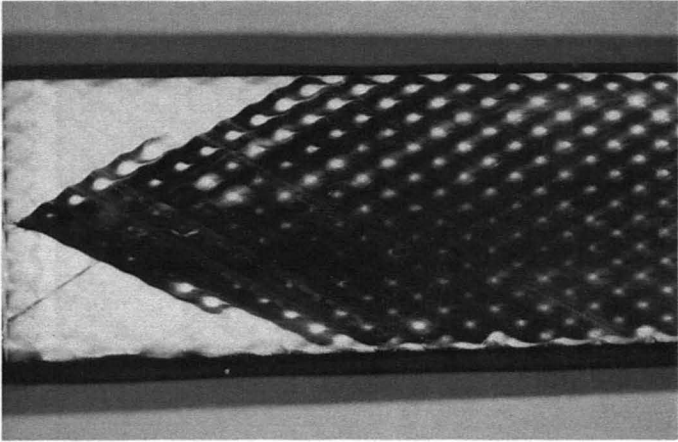


Abb. 5.31: Strömungsvorgänge bei $\lambda/a = 7.45$, $\varphi = 60^\circ$, $Re = 1000$, $a = 1.825 \text{ mm}$; Sichtbarmachung im Wasserkanal.

größere Teil der Strömung der Längsrichtung folgt. Ein Teil des Tracers wird von dort seitlich in Richtung der Täler ausgelenkt. Zum Zeitpunkt t_3 hat der zudosierte Tracer bereits mehr als die Hälfte der Platte durchströmt. Es zeigt sich hier die bereits beschriebene homogene seitliche Ausbreitung nach einer Länge von $L/B = 1$. Der Tracer strömt in einer einheitlichen Front weiter durch die Struktur (t_3, t_4). Bei t_5 ist der stationäre Zustand des Tracerprofils erreicht. Wird nun die Tracerzugabe gestoppt, so nimmt die hohe Tracerkonzentration in den ersten Rauten bereits nach kurzer Zeit ab (t_6). Der Tracer strömt weitgehend homogen aus der gewellten Struktur aus (t_7, t_8). Diese Struktur besitzt offensichtlich neben einem guten Mischverhalten auch ein einheitliches Verweilzeitverhalten. Weitere Ergebnisse hierzu sind in [19] dargestellt.

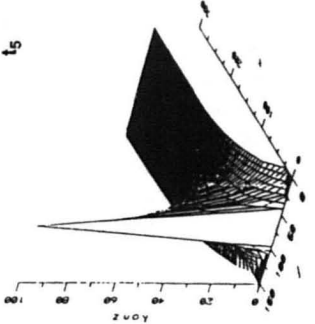
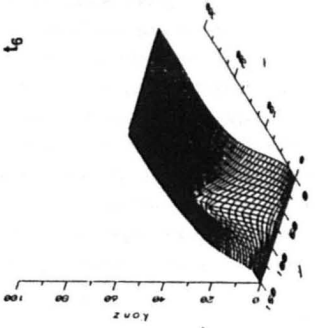
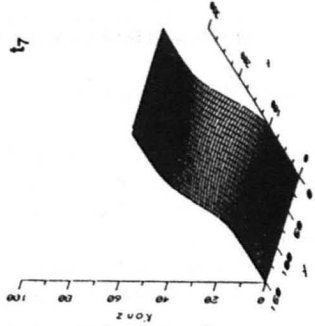
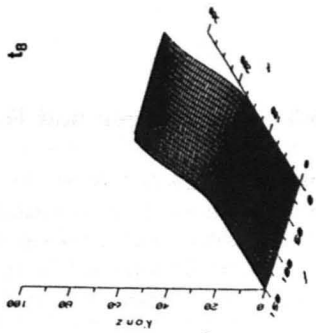
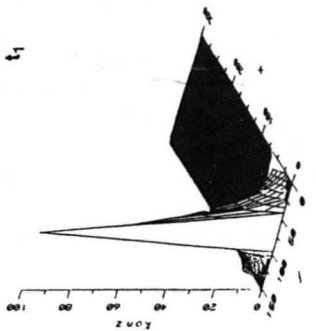
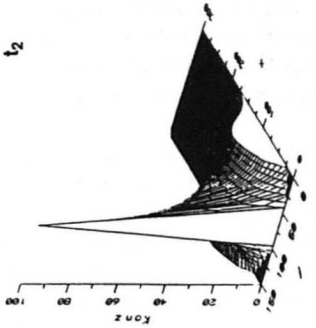
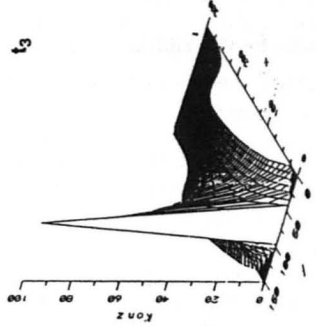
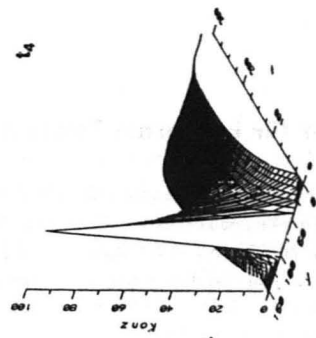


Abb. 5.32: Zeitliche und örtliche Ausbreitung eines Tracers in einer gewellten Struktur.

5.3 Schüttungen und Formkörper für isotherme Systeme

Dargestellt werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Schüttungen und Formkörpern in Gruppe 2 (s. Kap. 4). Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die monolithischen Strukturen mit parallelen Kanälen aufgrund der schlechten radialen Wärmetransporteigenschaften für isotherme Fahrweisen nicht geeignet sind. Sie wurden bei diesen Betrachtungen zum Vergleich aufgenommen.

5.3.1 Mittlerer Hohlraumanteil und spezifische Oberfläche

Mittlerer Hohlraumanteil

Der mittlere Hohlraumanteil entspricht in regellos angeordneten Schüttungen dem mittleren freien Strömungsquerschnitt. Er bestimmt folglich die mittlere Geschwindigkeit in der Schüttung und ist wesentlich bei der Interpretation der Druckverlustwerte.

Für eine unendlich ausgedehnte Kugelschüttung ergibt sich ein mittlerer Hohlraumanteil ϵ_m von 0.38. Die Erhöhung des Hohlraumanteils im Wandbereich schüttungsgefüllter Rohre hebt je nach Verhältnis Kugel- bzw. Partikeldurchmesser zu Rohrdurchmesser den mittleren Wert des Hohlraumanteils geringfügig an. Bei den vorgestellten 10 mm Glaskugeln ergibt sich aus der Integration der radialen Verläufe des Hohlraumanteils nach Gleichung 3.22 und 3.23 ein mittlerer Wert von 0.415. Für die 8 und 5 mm Kugeln ist der Wandeinfluß jeweils geringer und der mittlere Hohlraumanteil des schüttungsgefüllten Rohres nähert sich dem der unendlich ausgedehnten Schüttung (s. Tab. 5.4).

Bei den untersuchten Raschgringen aus Metall und Keramik wurde der mittlere Hohlraumanteil in einem 500 mm langen Rohr mit Innendurchmesser von 50 mm durch Füllen mit Wasser und protokollieren der Gewichtszunahme bestimmt. Die Keramikringe liegen mit einem Hohlraumanteil ϵ_m von 0.65 bereits oberhalb dem der Kugelschüttungen und lassen einen geringeren Druckverlust erwarten. Bei annähernd gleichem äußerem Durchmesser und Länge ist der Hohlraumanteil bei Einsatz von Metallraschgringen nochmals erhöht und in etwa doppelt so hoch wie der von Kugelschüttungen. Bei einer gegebenen mittleren Leerrohrgeschwindigkeit im Zulauf bedeutet dies, daß die Zwischenkorngeschwindigkeit in Kugelschüttungen doppelt so hoch ist, wie in Metallraschgringschüttungen. Für den Druckverlust sind erheblich geringere Werte zu erwarten. Im Hinblick auf den Einsatz als Katalysator ist jedoch zu beachten, daß dieser Vorteil nur für oberflächenkontrollierte Reaktionen realisierbar ist. Bei Reaktionssystemen deren Umsatzverhalten durch die Masse des angebotenen Katalysators bestimmt ist, führt die Herabsetzung des mittleren Hohlraumanteils dazu, daß der Reaktor entsprechend vergrößert werden muß, um vergleichbare Mengen Katalysatormasse unterzubringen. Dann wird der Vorteil des reduzierten Druckverlusts wie-

der aufgehoben.

Die Werte des mittleren Hohlraumanteils für regellos gebrochene Katalysatorhohl- und -vollstränge wurden ebenfalls durch Protokollierung der Gewichtszunahme eines schüttungsgefüllten Rohres bei Zugabe von Wasser gewonnen. Sie sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Bei regellos gebrochenen Schüttungen ergeben sich immer wieder relativ kleine Partikel, so daß die Packungsdichte höher und der Hohlraumanteil geringer als die von vergleichbaren Schüttgütern einheitlicher Maße, z.B. Keramik-Raschirringe, sind.

Die monolithischen Strukturen und die gekreuzten Wellstrukturen zeichnen sich bis auf die gekreuzte Wellstruktur aus Keramik aufgrund der geringen Wandstärke durch einen sehr hohen Hohlraumanteil aus.

Der Hohlraumanteil der Flügelstrukturen ist durch die Wandstärke und die Packungsdichte der Flügel bestimmt. Die untersuchten Strukturen weisen einen sehr hohen Hohlraumanteil auf (siehe auch Abb. 4.11).

Hohlraumanteil des untersuchten Versuchsmaterials	
Glaskugel $dp = 5 \text{ mm}$	0.385
Glaskugel $dp = 8 \text{ mm}$	0.398
Glaskugel $dp = 10 \text{ mm}$	0.415
Raschirringe aus Keramik $da = 10, di = 6, l = 11 \text{ mm}$	0.65
Raschirringe aus Edelstahl $da = 10, di = 9, l = 11 \text{ mm}$	0.85
regellos gebrochene Hohlzylinder $da = 9, di = 4.5, l = 15 \text{ mm}$	0.59
regellos gebrochene Hohlsterne $da = 9, di = 3.5, \bar{l} = 15 \text{ mm}$	0.55
regellos gebrochene Katalysatorstränge $dp = 5, \bar{l} = 11 \text{ mm}$	0.35
Monolith (Kordierit) quadratische Kanäle	0.7
Metallmonolith (gewickelt)	0.89
Sulzer Katapack	0.87
Metallpackung eng	0.85
Metallpackung weit	0.9
Keramikpackung weit	0.63
Flügelstruktur 1	0.95
Flügelstruktur 3	0.94
Flügelstruktur 6 weit	0.93
Flügelstruktur 6 eng	0.91

Tab. 5.4: Mittlerer Hohlraumanteil der untersuchten Schüttungen und Formkörper aus Gruppe 2.

Spezifische Oberfläche

Die Werte für die spezifische Oberfläche folgen aus der gegebenen äußeren geometrischen Oberfläche, die pro Reaktorvolumen zur Verfügung steht (s. Tab. 5.5). Die Vergrößerung der Oberfläche durch die Oberflächenrauigkeit wurde nicht erfaßt. Ebenso wenig wurde berücksichtigt, ob die gesamte Oberfläche gleichmäßig umströmt wird und in vollem Maße am Stoff- bzw. Wärmeaustausch Gas-Feststoff beteiligt ist.

Die auf das Reaktorvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den eingesetzten Schalenkatalysatoren direkt proportional der spezifischen Oberfläche. Sie bestimmt damit auch die pro Reaktorvolumen freigesetzte Wärmemenge, die bei isothermer Reaktionsführung über die Rohrwand abgeführt werden muß.

Bei den Kugelschüttungen gilt, daß mit kleiner werdendem Radius die spezifische Oberfläche ansteigt. Die Hohlstränge bzw. Raschigringe bieten auch bei relativ großen äußeren Maßen eine große spezifische Oberfläche.

Die monolithischen Strukturen besitzen aufgrund der kleinen Kanäle die größte spezifische Oberfläche. Die enge gekreuzte Wellstruktur zeigt, daß bei entsprechend kleiner Amplitude und Wellenlänge auch große spezifische Oberflächen realisierbar sind. Die spezifische Oberfläche der weiten Packung (Keramikwellpackung und Sulzer Katapack) ist deutlich geringer.

Die spezifische Oberfläche der Flügelstrukturen wird durch Anzahl und Abstand der Flügel bestimmt und ist durch unterschiedlich lange Distanzstücke zwischen den Flügeln leicht variierbar. Die untersuchten Flügelstrukturen waren alle relativ weit gepackt (Distanzstücke 18 mm) und boten nur wenig Oberfläche. Lediglich die Flügelstruktur 6 eng mit 9 mm Distanzstücken schließt mit einer spezifischen Oberfläche von $304 \text{ m}^2/\text{m}^3$ am unteren Bereich der regellosen Kugelschüttung (Kugel 10 mm) an.

Im Hinblick auf die oberflächenkontrollierte Modellreaktion gilt, daß mit steigender Oberfläche die Freisetzung der Reaktionsenergie immer schneller erfolgt. Eine isotherme Fahrweise kann folglich nur dann erreicht werden, wenn die radialen Wärmetransporteigenschaften entsprechend hoch sind. Bei den Untersuchungen zum Wärmetransportverhalten ist folglich nicht alleine der Absolutwert der Wärmetransportparameter, sondern auch die Relation dieser Werte zur spezifischen Oberfläche zu sehen.

Spezifische Oberfläche des Versuchsmaterials	
Glaskugel $dp = 5 \text{ mm}$	744
Glaskugel $dp = 8 \text{ mm}$	465
Glaskugel $dp = 10 \text{ mm}$	372
Raschigring aus Keramik $da = 10, di = 6, l = 11 \text{ mm}$	470
Raschigring aus Edelstahl $da = 10, di = 9, l = 11 \text{ mm}$	555
regellos gebrochene Hohlzylinder $da = 9, di = 4.5, l = 15 \text{ mm}$	563
regellos gebrochene Hohlsterne $da = 9, di = 3.5, l = 15 \text{ mm}$	620
regellos gebrochene Katalysatorstränge $dp = 5, l = 11 \text{ mm}$	549
Monolith (Kordierit) quadratische Kanäle	2600
Metallmonolith (gewickelt)	2988
Sulzer Katapack	495
Metallpackung eng	1700
Metallpackung weit	780
Keramikpackung weit	590
Flügelstruktur 1	97
Flügelstruktur 3	120
Flügelstruktur 6 weit	152
Flügelstruktur 6 eng	304

Tab. 5.5: Spezifische Oberfläche der untersuchten Schüttungen und Formkörper aus Gruppe 2.

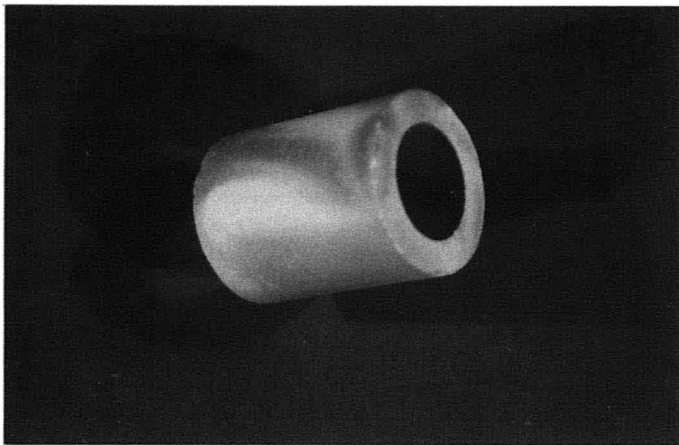


Abb. 5.33: Sichtbarmachung der lokalen Strömungsvorgänge an einem Raschigring.

5.3.2 Strömungsform und Druckverlust

Strömungsform im schüttungsgefüllten Rohr

Die Strömungsvorgänge innerhalb regellos gefüllter Rohre sind, wie bereits mehrfach erwähnt, durch die Umströmung einzelner Schüttungskörper bestimmt. Das gleiche gilt für die Strömungsvorgänge im unmittelbaren Wandbereich. In Abbildung 5.33 ist ein einzelner Raschigring dargestellt, an dem die durch die lokalen Strömungsvorgänge in der Schüttung hervorgerufene örtliche Verteilung der Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit sichtbar gemacht wurden. Deutlich zeigen sich die Auflagegebiete der benachbarten Schüttungskörper als helle Flächen und die Gebiete guten Stoff- bzw. Wärmeübergangs als dunkle Flächen.

In den Abbildungen 5.34 und 5.35 werden lokale Strömungsvorgänge an der Rohrwand gezeigt. Die hellen Stellen sind die Kontaktpunkte Schüttung-Wand und die dunklen Gebiete die Ablösegebiete hinter den einzelnen Schüttungskörpern. Auch hier zeigen sich deutlich die uneinheitlichen Strömungsvorgänge in schüttungsgefüllten Rohren.

Messungen mit der Hitzdrahtanemometersonde unterhalb der Schüttung verdeutlichen die zeitlichen Schwankungen. In Abbildung 5.36 ist der zeitliche Verlauf der Geschwindigkeit für einen Zeitraum von 10 sec unterhalb einer Schüttung und bei etwas geringerer Geschwindigkeit im Leerrohr dargestellt. Aufgenommen wurden 400 Meßwerte. Im leeren Rohr ergeben sich Schwankungen von $\pm 3\%$ während im schüttungsgefüllten Rohren zeitliche Änderungen in der Größenordnung von $\pm 20\%$ auftreten.

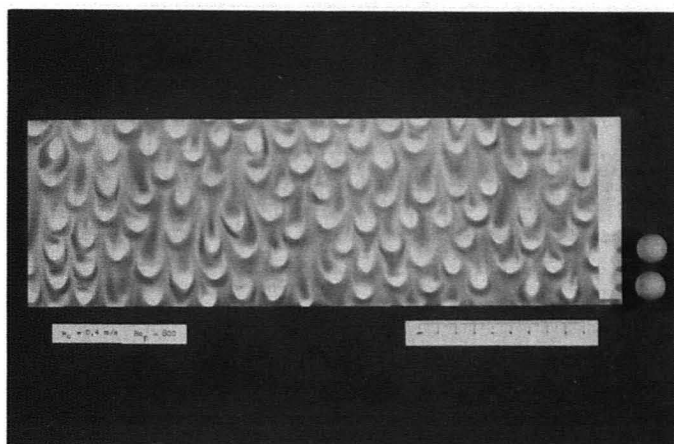


Abb. 5.34: Sichtbarmachung der lokalen Strömungsvorgänge an der Rohrwand für eine Kugelschüttung.

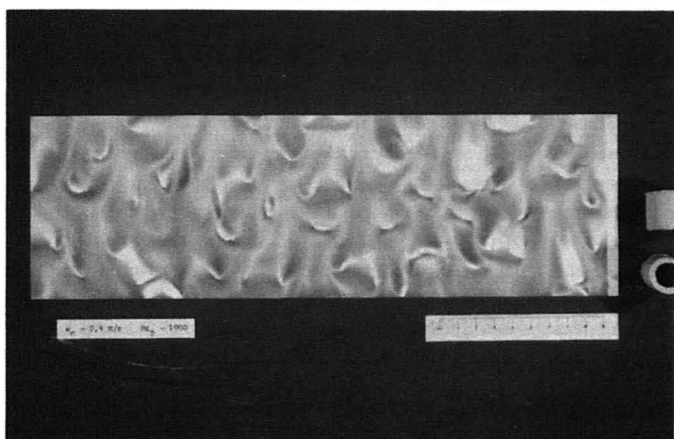


Abb. 5.35: Sichtbarmachung der lokalen Strömungsvorgänge an der Rohrwand für eine Raschigringschüttung.

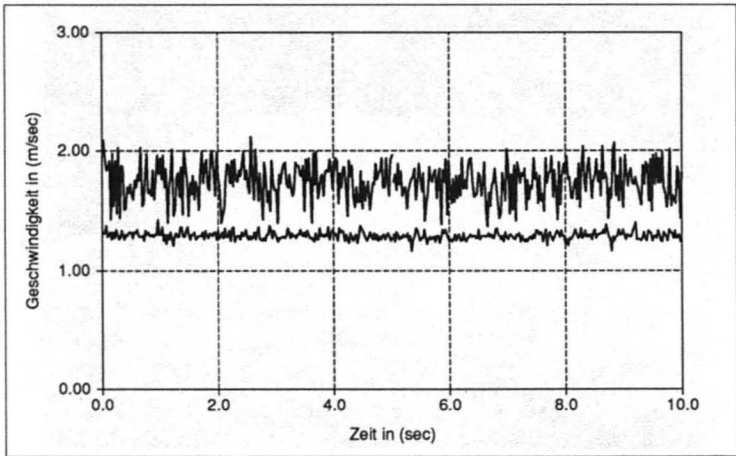


Abb. 5.36: Zeitliche Änderung der Geschwindigkeit unterhalb von Schüttungen (oberes Signal) und im Leerrohr (unteres Signal).

Die unregelmäßigen Strömungsvorgänge bedingen einen hohen Druckverlust, da die stetigen Umlenkungen und Beschleunigungen einen hohen Energieeintrag erfordern. Sie ermöglichen aber auch einen relativ guten radialen Wärme- bzw. Stofftransport (s.Kap. 5.3.3).

Trotz der sehr unregelmäßigen lokalen Strömungsvorgänge ergeben sich regelmäßige Geschwindigkeitsprofile in radialer Richtung, wenn man über der Zeit und über den Umfang mittelt. Der radiale Verlauf dieser Geschwindigkeitsverteilung ist für regellose Schüttungen (Kugelschüttung, regellos angeordnete Raschigringschüttung usw.) mit dem radialen Verlauf der Hohlraumverteilung bzw. der frei durchströmbaren Querschnittsfläche korreliert. Wie in Kapitel 3.3.1 gezeigt, ist der Hohlraumanteil von Schüttungen bei Punktkontakt Wand-Schüttung eins. Der radiale Übergang vom Wert eins auf den mittleren Wert im Rohrzentrum ist durch die Partikelform und den Partikeldurchmesser bestimmt. Wesentlich ist, daß im Wandbereich durch den erhöhten Hohlraumanteil immer ein erniedrigter Strömungswiderstand vorliegt und die Strömung im Wandbereich dementsprechend durchbricht. Für Kugel- und Strangschüttung liegen Messungen der über den Umfang gemittelten radialen Geschwindigkeitsverläufe vor (s.Abb. 5.37). Die Meßsonde befand sich jeweils 5mm unterhalb der Schüttung.

Es zeigt sich, daß die Strömungsvorgänge durch den radialen Verlauf der Hohlraumverteilung bestimmt sind (s. Verlauf der Hohlraumverteilung in Abb. 3.7, S. 29). Es ergibt sich ein Strömungsmaximum im Wandbereich und ein Minimalwert im Rohrzentrum. Dar-

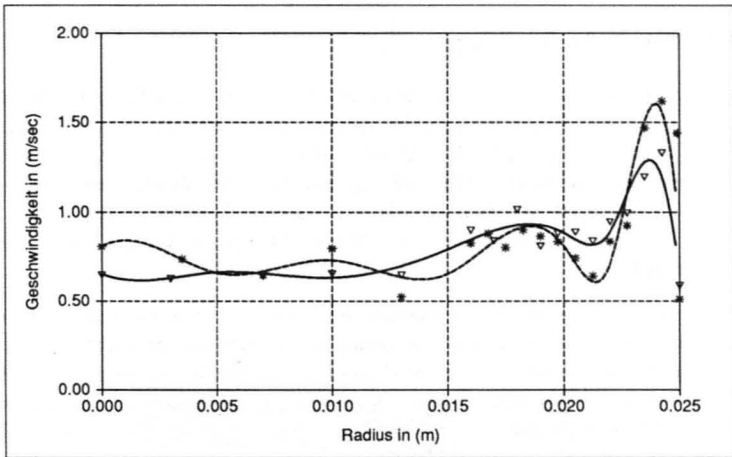


Abb. 5.37: Verlauf der Geschwindigkeit unterhalb einer 8 mm Kugelschüttung (*, * Meßwerte, --- Meßwertinterpolation) und der regellos gebrochenen Strangschüttung mit $d_p = 5 \text{ mm}$ und $\bar{l} = 11 \text{ mm}$ (∇, ∇ Meßwerte, — Meßwertinterpolation) in einem 50 mm Rohr.

aus resultiert auch ein unterschiedliches Verweilzeitverhalten des Fluids. In Kapitel 5.3.6 wird gezeigt, daß eine geeignete Modellbildung nur unter Berücksichtigung dieses Verhaltens möglich ist. Die Unterschiede im Verweilzeitverhalten sind umso ausgeprägter, je größer der Unterschied zwischen mittlerem Hohlraumanteil im Rohrzentrum und dem Hohlraumanteil im Wandbereich ist und je größer der radiale Bereich des Strömungsdurchbruchs ist. Bei kleinen Partikeln erfolgt der Übergang vom Hohlraumanteil eins auf den mittlerem Wert sehr rasch und der radiale Bereich des Wandeinflusses ist relativ gering. Die Bedeutung der Randgängigkeit nimmt mit kleiner werdendem Verhältniss d_p/d_R ab.

Zusammenfassend seien folgende Punkte festgehalten.

- Die lokalen Strömungsvorgänge sind durch stetige Umlenkungen und Beschleunigungen gekennzeichnet.
- über den Umfang gemittelte Geschwindigkeiten sind in regellosen Schüttungen durch den radialen Verlauf der über den Umfang gemittelten Hohlraumverteilung bestimmt.

Durchströmung der Formkörper

Die Durchströmung der untersuchten Monolithstrukturen mit parallelen Rechteckkanälen sowie der gekreuzten Wellstrukturen wurde bereits in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 sowie 5.2.1 behandelt. Wesentlicher Unterschied zwischen beiden ist, daß für Kanalmonolithe ein konvektiver Queraustausch völlig fehlt, während er bei den Wellstrukturen nur in jeweils einer Ebene stattfindet. Es ist deshalb üblich, kürzere Wellstrukturpakete jeweils um 90° verdreht nacheinander anzuordnen. So wurde auch bei den nachstehend beschriebenen Versuchen verfahren.

Genauer betrachtet werden soll im folgenden die Strömungsform in der Flügelstruktur 6. Im Gegensatz zu den anderen Strukturen besitzt sie den bereits in Abschnitt 4.2 erwähnten symmetrischen Verlauf mit sechs aufeinander abrollenden Wirbelzöpfen. Diese Wirbelzöpfe ergeben einen gerichteten radialen konvektiven Transportmechanismus. Eine Aufsicht zeigt die Drehrichtung der einzelnen Wirbel (Abb. 5.38). Mit einer doppelten Linie sind die Wandbereiche markiert, auf die die Strömung aufprallt, die drei unmarkierten Bereiche sind strömungsabgewandt. Im Experiment wurde die Reaktorwand mit Papier belegt und zunächst mit einer NH_3 -Markierung im Zulauf gearbeitet, die gleichmäßig über den Strömungsquerschnitt verteilt war. Die Abwicklung des Papiers (Abb. 5.39) zeigt sehr deutlich die strömungszugewandten und strömungsabgewandten Bereiche. In einem weiteren Versuch wurde NH_3 punktförmig zwischen zwei Wirbel aufgegeben (Punkt A in Abb. 5.38). Die Abwicklung der Rohrwand (s. Abb. 5.40) zeigt diesmal, daß durch die punktförmige Zugabe bei der gegebenen Drehrichtung der Wirbel zunächst nur zwei Bereiche erreicht werden. Erst nach ca. 7 Flügelementen ist auch der Eintrag in die verbleibenden Wirbel so groß, daß auch dort NH_3 an den strömungszugewandten Wandbereich vermehrt übertragen werden kann.

Druckverlust der Formkörper

Zum Vergleich der einzelnen Schüttungen und Strukturen wurden Druckverlustwerte bei einer Belastung von $1 \text{ kg/m}^2\text{sec}$ und $0.5 \text{ kg/m}^2\text{sec}$ (entspricht einer Leerrohrgeschwindigkeit bei Normalbedingungen von 0.86 und 0.43 m/sec) aufgenommen. In Tabelle 5.6 und 5.7 sind die gemessenen Daten zusammengestellt.

Bestimmend für den Druckverlust sind die Strömungsvorgänge. Während in regellosen Schüttungen, wie in Kapitel 5.3.2 gezeigt, die Strömung durch ungerichtete Beschleunigungen und Fluktuationen gekennzeichnet ist, ist in den Formkörpern die Strömung gerichtet. Dementsprechend niedrig sind die Druckverlustwerte. Bei der Kugelschüttung gilt, daß mit abnehmendem Radius der Druckverlust sehr stark ansteigt. Da der Hohlraumanteil

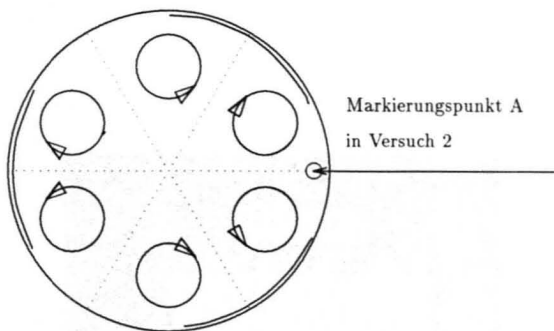


Abb. 5.38: Aufsicht auf die Strömungsform in der Flügelstruktur 6.

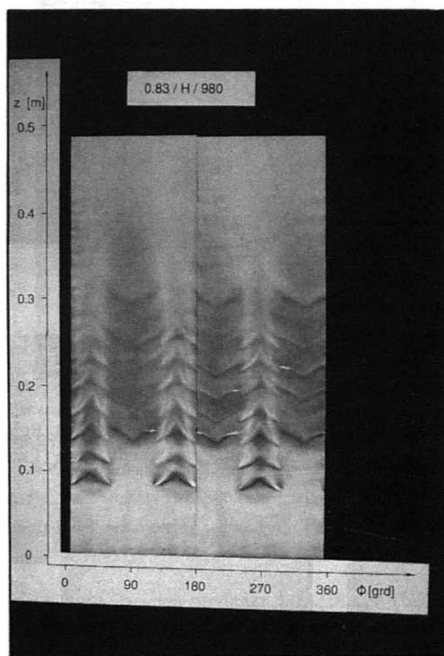


Abb. 5.39: Darstellung der strömungszu- und abgewandten Rohrwandbereiche durch die Sichtbarmachung bei einheitlicher NH_3 -Konzentration im Zulauf.

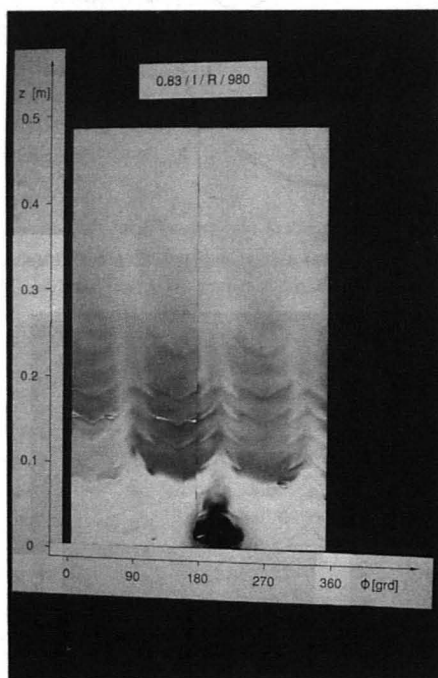


Abb. 5.40: Darstellung der strömungszu- und abgewandten Rohrwandbereiche durch die Sichtbarmachung bei NH_3 -Eindüsung im Wandbereich (Punkt a in Abbildung 5.38).

Druckverlust bei $1.0 \text{ kg/m}^2\text{sec}$ im $\text{mbar/m}_{\text{Schüttung}}$	
Glaskugel $dp = 5 \text{ mm}$	42
Glaskugel $dp = 8 \text{ mm}$	23
Glaskugel $dp = 10 \text{ mm}$	17
Raschigring aus Keramik $da = 10, di = 6, l = 11 \text{ mm}$	12
Raschigring aus Edelstahl $da = 10, di = 9, l = 11 \text{ mm}$	5
regellos gebrochene Hohlzylinder $da = 9, di = 4.5, l = 15 \text{ mm}$	17
regellos gebrochene Hohlsterne $da = 9, di = 3.5, \bar{l} = 15 \text{ mm}$	22
regellos gebrochene Katalysatorstränge $dp = 5, \bar{l} = 11 \text{ mm}$	49
Monolith (Kordierit) quadratische Kanäle	5.5
Metallmonolith (gewickelt)	6.0
Sulzer Katapack	5.1
Metallpackung eng	5.9
Metallpackung weit	4.8
Keramikpackung weit	8.1
Flügelstruktur 1	2.1
Flügelstruktur 3	2.5
Flügelstruktur 6 weit	2.5
Flügelstruktur 6 eng	3.9

Tab. 5.6: Druckverlustwerte in $\text{mbar/m}_{\text{Schüttung}}$ bei einer Belastung von $1\text{kg/m}^2\text{sec}$.

annähernd unabhängig vom Kugelradius ist, läßt sich dies nur durch die größere Anzahl an Umlenkungen sowie die zunehmende spezifische Oberfläche erklären.

Die Raschigringe weisen gegenüber den Kugeln einen erhöhten Hohlraumanteil auf, insbesondere die Metall-Raschigringschüttung mit einem Hohlraumanteil von 85%. Unter der Voraussetzung einer isotropen Hohlraumverteilung bedeutet dies, daß die Zwischenkorngeschwindigkeit abfällt und der Druckverlust niedriger wird. Für die Metall-Raschigringe ergibt sich ein Druckverlustwert, der in der Größenordnung der Formkörper liegt.

Bei den regellos gebrochenen Strukturen steigt der Druckverlust aufgrund der vielen kleinen Schüttgutpartikel, die den Hohlraumanteil im Vergleich zur Keramik-Raschigringschüttung herabsetzen, wieder an. Den höchsten Druckverlust weisen die regellos gebrochene Strangschüttung auf, weil der Hohlraumanteil sehr gering ist und die Partikel relativ klein sind.

Die Formkörper weisen gegenüber den regellosen Schüttungen (bis auf die Metall-Raschigringschüttung) deutlich reduzierte Druckverlustwerte auf.

Die Flügelstrukturen sind im Druckverlust nochmals geringer. Dies liegt hauptsächlich an der geringen spezifischen Oberfläche und dem sehr hohen Hohlraumanteil.

Zusammenfassend gilt, daß eine Reduzierung des Druckverlusts im Falle regelloser Schüttun-

Druckverlust bei $0.5 \text{ kg/m}^2\text{sec}$ in $\text{mbar/m}_{\text{Schüttung}}$	
Glaskugel $dp = 5 \text{ mm}$	15
Glaskugel $dp = 8 \text{ mm}$	9
Glaskugel $dp = 10 \text{ mm}$	7
Raschigring aus Keramik $da = 10, di = 6, l = 11 \text{ mm}$	3.9
Raschigring aus Edelstahl $da = 10, di = 9, l = 11 \text{ mm}$	1.5
regellos gebrochene Hohlzylinder $da = 9, di = 4.5, l = 15 \text{ mm}$	5.1
regellos gebrochene Hohlsterne $da = 9, di = 3.5, \bar{l} = 15 \text{ mm}$	6.6
regellos gebrochene Katalysatorstränge $dp = 5, \bar{l} = 11 \text{ mm}$	14
Monolith (Kordierit) quadratische Kanäle	2.1
Metallmonolith (gewickelt)	2.7
Sulzer Katapack	2.9
Metallpackung eng	3.1
Metallpackung weit	2.6
Keramikpackung weit	3.4
Flügelstruktur 1	0.9
Flügelstruktur 3	1.0
Flügelstruktur 6 weit	1.1
Flügelstruktur 6 eng	1.8

Tab. 5.7: Druckverlustwerte in $\text{mbar/m}_{\text{Schüttung}}$ bei einer Belastung von $0.5 \text{ kg/m}^2\text{sec}$.

gen durch die Erhöhung des Hohlraumanteils erfolgen kann. Eine sehr gute Alternative ist der Einsatz von Formkörpern mit gerichteten Konvektionsströmen, die gegenüber den herkömmlichen Schüttungen zu einer Reduzierung des Druckverlust um mindestens den Faktor 5 führen.

5.3.3 Radiale Wärmetransportparameter

Zur Beschreibung des radialen Wärmetransports wurden die zwei Parameter λ_r (effektive radiale Wärmeleitfähigkeit) und α_w (Wandwärmeübergangskoeffizient) bestimmt (genaue Definition und Bestimmung der Werte siehe Kap. 3.4.1). Die Werte λ_r und α_w wurden bei den zwei bereits aufgeführten Belastungen von $1 \text{ kg/m}^2\text{sec}$ und $0.5 \text{ kg/m}^2\text{sec}$ ermittelt (s. Tab. 5.8 und 5.9). Die Bestimmung erfolgte, wie in Kapitel 3.4.2 gezeigt, durch die Anpassung der gemessenen radialen Temperaturprofile an die berechneten Profile. Bei der Berechnung kann die radiale Verteilung der axialen Strömungsverteilung, wie sie in Schüttungen beobachtet wird (s. Kap. 5.3.2), berücksichtigt werden [11]. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch ein direkter Vergleich aller im Einsatz befindlichen Schüttungen und Formkörper angestrebt, so daß unabhängig von den realen Strömungsvorgängen bei allen Auswertungen ein Pfropfenströmungsmodell herangezogen wurde. Die resultierenden Wärmetransportparameter bein-

Wärmetransportparameter	λ_r in W/mK	α_w in W/m^2K
Glaskugel $dp = 5$ mm	0.72	291.5
Glaskugel $dp = 8$ mm	1.03	220.0
Glaskugel $dp = 10$ mm	1.1	176.0
Raschigring aus Keramik $da = 10, di = 6, l = 11$ mm	1.7	171.
Raschigring aus Edelstahl $da = 10, di = 9, l = 11$ mm	1.8	181.
regellos gebrochene Hohlzylinder $da = 9, di = 4.5, l = 15$ mm	1.56	168.0
regellos gebrochene Hohlsterne $da = 9, di = 3.5, \bar{l} = 15$ mm	1.6	175.
regellos gebrochene Katalysatorstränge $dp = 5, \bar{l} = 11$ mm	1.7	234.5
Monolith (Kordierit) quadratische Kanäle	0.21	85.
Metallmonolith (gewickelt)	0.29	76.0
Sulzer Katapack	1.75	161.
Metallpackung eng	1.79	156.
Metallpackung weit	1.57	132.
Keramikpackung weit	1.51	117.
Flügelstruktur 1	0.5	101.
Flügelstruktur 3	1.1	121.
Flügelstruktur 6 weit	1.61	129.
Flügelstruktur 6 eng	1.7	135.

Tab. 5.8: Wärmetransportparameter λ_r in W/mK und α_w in W/m^2K bei einer Belastung von $1.0kg/m^2sec$.

halten als effektive Größen somit auch im Falle der gekreuzten Wellstrukturen bzw. der Flügelstrukturen die über die Konvektion übertragene Wärmemenge. Die Übertragbarkeit der gefundenen Parameter auf andere Versuchsanordnung ist damit eingeschränkt, jedoch ein direkter Vergleich aller durchgeführten Versuche in dieser Versuchsanlage möglich.

Beispielhaft wurde für die Kugel und Strangschüttung, für die zuverlässige Aussagen zu den Geschwindigkeitsprofilen vorliegen, eine Bestimmung der Wärmetransportparameter unter Berücksichtigung der radialen Verteilung der axialen Strömungskomponente vorgenommen (s. Tab. 5.10). In der gegebenen Versuchsanordnung resultieren erniedrigte Transportparameter. Eine detaillierte Gegenüberstellung der so gefundenen Werte mit denen des Pfropfenströmungsmodells findet sich in [11].

Die Kugelschüttungen weisen einen relativ hohen Wandwärmeübergangskoeffizienten bei vergleichsweise niedrigen radialen Wärmeleitfähigkeiten auf. Interessant ist, daß mit abnehmendem Kugelradius der Wandwärmeübergangskoeffizient zunimmt und die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit abnimmt. Physikalisch erklären läßt sich dies anhand der Strömungsvorgänge. Kleine Durchmesser führen zu vielen Kontaktstellen Kugel Rohrwand und entsprechenden Ablösegebieten mit erhöhtem Wärmetransport. Die Strömungsform innerhalb

Wärmetransportparameter	λ_r in W/mK	α_w in W/m^2K
Glaskugel $dp = 5 \text{ mm}$	0.52	193.
Glaskugel $dp = 8 \text{ mm}$	0.74	180.
Glaskugel $dp = 10 \text{ mm}$	0.76	134.
Raschigring aus Keramik $da = 10, di = 6, l = 11 \text{ mm}$	1.05	106.
Raschigring aus Edelstahl $da = 10, di = 9, l = 11 \text{ mm}$	1.1	114.
regellos gebrochene Hohlzylinder $da = 9, di = 4.5, l = 15 \text{ mm}$	0.98	101.
regellos gebrochene Hohlsterne $da = 9, di = 3.5, \bar{l} = 15 \text{ mm}$	0.94	95.
regellos gebrochene Katalysatorstränge $dp = 5, \bar{l} = 11 \text{ mm}$	1.4	199
Monolith (Kordierit) quadratische Kanäle	0.19	58.
Metallmonolith (gewickelt)	0.22	45.0
Sulzer Katapack	1.25	123.
Metallpackung eng	1.30	129.
Metallpackung weit	1.2	98.
Keramikpackung weit	1.1	84.
Flügelstruktur 1	0.45	77.
Flügelstruktur 3	0.87	88.
Flügelstruktur 6 weit	1.34	101.
Flügelstruktur 6 eng	1.39	107.

Tab. 5.9: Wärmetransportparameter λ_r in W/mK und α_w in W/m^2K bei einer Belastung von $0.5 \text{ kg}/m^2 \text{ sec}$.

Wärmetransportparameter bei $1.0 \text{ kg}/m^2 \text{ sec}$ und $0.5 \text{ kg}/m^2 \text{ sec}$	λ_r in W/mK	α_w in W/m^2K
Glaskugel $dp = 5 \text{ mm}$	0.6 0.40	233. 160.
Glaskugel $dp = 8 \text{ mm}$	0.7 0.53	170. 155.
Glaskugel $dp = 10 \text{ mm}$	0.71 0.67	160. 122.
regellos gebrochene Katalysatorstränge $dp = 5, l = 11 \text{ mm}$	1.2 1.1	160. 134.

Tab. 5.10: Wärmetransportparameter λ_r in W/mK und α_w in W/m^2K bei einer Belastung von $1.0 \text{ kg}/m^2 \text{ sec}$ bzw. $0.5 \text{ kg}/m^2 \text{ sec}$ unter Berücksichtigung des randgängigen Strömungsprofils.

der Schüttung ist durch die Umströmung der einzelnen Kugeln gekennzeichnet und kann vereinfacht auch als Flechtströmung [32] aufgefaßt werden. Bei kleinen Kugeln benötigt dabei ein Stromfaden aus dem Rohrzentrum wesentlich mehr Umlenkungen bis die Rohrwand erreicht ist als dies bei größeren Kugeln der Fall ist. Resultierend ergibt sich eine schlechtere radiale Wärmeleitfähigkeit.

Interessant ist der nachstehende Vergleich des Wärmedurchgangskoeffizienten nach Gleichung 3.6. Betrachtet werden die Werte bei einer Belastung von $1 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Für die 10 und 5 mm Kugel ergeben sich dabei Werte in der gleichen Größenordnung, so daß vergleichbare Wärmeströme übertragen werden können. Die 10 mm Kugeln besitzen dabei Einzelwiderstände gleicher Größe, während bei den 5 mm Kugeln der Hauptwiderstand innerhalb der Schüttung liegt. Bei letzteren ergeben sich daher sehr ausgeprägte radiale Temperaturunterschiede in der Schüttung.

$$U_{5\text{mm-Kugel}} = (1/291.5 + 0.025/(4 \cdot 0.72))^{-1} = (0.0034 + 0.0087)^{-1} = 83 \text{ W/m}^2\text{K} \quad (5.6)$$

$$U_{10\text{mm-Kugel}} = (1/176 + 0.025/(4 \cdot 1.1))^{-1} = (0.0057 + 0.0058)^{-1} = 88 \text{ W/m}^2\text{K} \quad (5.7)$$

Die Raschigringschüttung und die regellos gebrochenen Hohlkörper sind in der radialen Wärmeleitfähigkeit deutlich besser als die Kugelschüttung, in den Wandwärmeübergangskoeffizienten schlechter. Insgesamt ergibt sich jedoch ein gegenüber den Kugelschüttungen erhöhter Wärmedurchgangskoeffizient (s.Gl. 5.10).

$$U_{8\text{mm-Kugel}} = (0.0045 + 0.0061)^{-1} = 94. \text{ W/m}^2\text{K} \quad (5.8)$$

$$U_{\text{Raschig-Keramik}} = (0.0058 + 0.0037)^{-1} = 105. \text{ W/m}^2\text{K} \quad (5.9)$$

$$U_{\text{Raschig-Metall}} = (0.0055 + 0.0035)^{-1} = 111. \text{ W/m}^2\text{K} \quad (5.10)$$

Ein besserer Wärmetransport ist durch die regellos gebrochenen Katalysatorstränge gegeben. Diese weisen mit die höchsten Werte auf und bieten somit die Voraussetzung für den besten radialen Wärmetransport. Erkauft wird dies durch den höchsten Druckabfall.

Die monolithischen Strukturen sind sowohl durch schlechte radiale Wärmeleitfähigkeiten als auch durch niedrige Wandwärmeübergangskoeffizienten gekennzeichnet und für einen isothermen Reaktionsbetrieb ungeeignet. Die Flügelstrukturen 1 und 3 besitzen nur mäßige Wärmetransportparameter.

Für alle übrigen Strukturen gilt, daß durch die gerichtete Konvektion der radiale Transport sehr gut ist. Es ergeben sich entsprechen hohe Werte für die radiale Wärmeleitfähigkeit. Nicht so gut wie in den Schüttungen ist der Wärmetransport im wandnahen Bereich. In den regellosen Schüttungen kommt es durch die Kontaktpunkte Schüttung Wand zu Leitungseffekten und stromabwärts dieser Kontaktpunkte (s.Kap. 5.3.2 und Abb. 5.34, 5.35) zur Wirbelbildung mit guten konvektiven Transportmechanismen. Bei den Formkörpern sind diese Kontaktpunkte nicht gegeben. Dennoch zeigt sich bei der Betrachtung der Durchgangskoeffizienten z.B. der Sulzer Struktur Katapack mit $U = 105W/m^2K$ und der Flügelstruktur 6 eng mit $U = 95W/m^2K$, daß diese Summenwerte bereits oberhalb dem der regellosen Kugelschüttung liegen.

Wenn auch nur bei jeweils zwei Geschwindigkeiten Wärmetransportparameter aufgenommen wurden, so läßt sich dennoch tendenziell erkennen, daß die Abhängigkeit der Wärmetransporteigenschaften von der Gasgeschwindigkeit für die Strukturen geringer ausfällt. Die radialen Transporteigenschaften in den regellosen Schüttungen sind durch die Verwirbelungen innerhalb der Schüttung bedingt, die mit steigender mittlerer Belastung deutlich zunehmen. Dies wird auch durch die Druckverlustwerte bestätigt, die bei den regellosen Schüttungen stärker von der Geschwindigkeit abhängen als bei den Strukturen.

5.3.4 Reaktorverhalten der ausgewählten Schüttung und der Formkörper

Für die Untersuchungen zum Reaktorverhalten wurden die regellos gebrochene Strangschüttung, die Sulzerpackung Katapack und die Flügelstruktur 6 ausgewählt. Das Trägermaterial der Strangschüttung ist Kordierit, während die Sulzerpackung und die Flügelstruktur aus Metall gefertigt sind. Die Herstellung der regellos gebrochenen Katalysatorstränge erfolgte in der BASF AG, ebenfalls die katalytische Beschichtung der metallischen Formkörper. Es wurde jeweils der gleiche Katalysator aufgetragen.

Das bereits in Kapitel 2.2 angesprochene Ziel der Untersuchungen war, die durch die Reaktionsenergie freigesetzte Wärme möglichst schnell über die Reaktorwand abzuführen; die Temperaturüberhöhung im Reaktor sollte so gering wie möglich bleiben. Aufgenommen wurden (s.Kap. 3.5) der radiale Verlauf der Temperatur und der Konzentration an unterschiedlichen axialen Positionen (Meßebene 1-7) und die über die Rohrwand abgeführte Wärmemenge pro Reaktionsblock.

Versuche mit der regellos gebrochenen Strangschüttung

Ein vollständiger Umsatz von Propen war mit der Strangschüttung bei folgenden Betriebsbedingungen gewährleistet:

Kühl- und Zulauftemperatur in $^{\circ}\text{C}$	160
Leerrohrgeschwindigkeit in m/sec	0.77
Konzentration Propen im Zulauf gr/kg bzw. adiabate Temperaturerhöhung in $^{\circ}\text{C}$	1.8 83

Tab. 5.11: Betriebsbedingungen für Versuch 1.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 5.41 und Tab. 5.13 aufgeführt.

In Abbildung 5.41 sind im linken Diagramm die radialen Temperaturverläufe und im rechten Diagramm die radialen Konzentrationsverläufe an den unterschiedlichen Meßebenen dargestellt. Die Zuordnung der Meßebenen zu den entsprechenden Symbolen erfolgt in Tabelle 5.12 und gilt für alle weiterfolgenden Darstellungen ebenfalls. In der Zulaufebene (\square, \square) befinden sich zwei Thermolemente, die ein ausgeglichenes Temperaturfeld zeigen. Die Meßebene unterhalb des ersten Reaktionsblocks (\diamond, \diamond) zeigt, daß bei den gegebenen Betriebsbedingungen bereits nach 10 cm Reaktorlänge ca. 80% Propen umgesetzt wurde. Dementsprechend steigt die Temperatur in der Schüttung an. Die Maximaltemperatur im Rohrzentrum liegt nur geringfügig (12°C) unter der adiabaten Temperaturerhöhung von 83°C . Eine kontrollierte Reaktionsführung ist unter diesen Bedingungen nicht gegeben. Die weiteren Reaktionsabschnitte sind durch das vollständige Abreagieren und dem Abkühlen des Gases gekennzeichnet. Die Austrittstemperatur des Gases liegt 6°C oberhalb der Zulauf- und Kühltemperatur. Der über die Rohrwand abgeführte Wärmestrom und der durch die Reaktion erzeugte Strom ist in Tabelle 5.13 aufgeführt. Deutlich erkennbar ist, daß im ersten Reaktionsblock sehr viel mehr Wärme freigesetzt wird als über die Wand abgeführt werden kann. Die Differenz der Energieströme findet sich in der Erwärmung des Reaktionsgases wieder. In den folgenden Reaktorblöcken ist der abgeführte Wärmestrom jeweils größer als der erzeugte Wärmestrom. Der erwärmte Reaktionsgasstrom gibt seine Wärme an die Rohrwand ab und kühlt ab.

Es wurden weitere Versuche durchgeführt, um zu untersuchen, ob eine geeignete Temperaturkontrolle durch Änderung der Betriebsparameter möglich ist. Versuch 2 und 3 zeigen bei sonst gleiche Betriebsbedingungen (s.Tab 5.14) den Einfluß der Reduzierung des Propenanteils im Einlauf. Für den Versuch 2 mit $1.6 gr/kg$ Propen im Zulauf erreicht die Temperaturüberhöhung 86% der adiabaten Temperaturerhöhung. Mit nur $0.44 gr/kg$ Propen im Zulauf ergibt sich eine wesentlich niedrigere Maximaltemperaturen. Dennoch gilt auch bei dieser geringen Zulaufkonzentration, daß die Temperaturüberhöhung bereits 71%

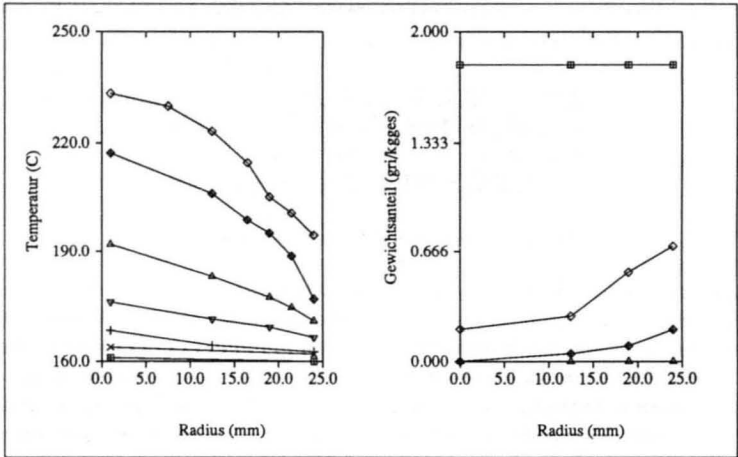


Abb. 5.41: Radialer Verlauf der Temperatur und Konzentration an unterschiedlichen Meßebenen, Versuch 1, Strangschüttung, (s.Tab. 5.12).

Meßebene 1 (Zulauf in den Inertblock vor der Reaktionszone)	nicht aufgeführt
Meßebene 2 (Zulauf in den Reaktionsblock 1)	□, □, □
Meßebene 3 (Zulauf in den Reaktionsblock 2)	◇, ◇, ◇
Meßebene 4 (Zulauf in den Reaktionsblock 3)	◇, ◇, ◇
Meßebene 5 (Zulauf in den Reaktionsblock 4)	△, △, △
Meßebene 6 (Zulauf in den Reaktionsblock 5)	▽, ▽, ▽
Meßebene 7 (Zulauf in den Inertblock nach der Reaktionszone)	+, +, +
Meßebene 8 (Auslauf aus dem Inertblock nach der Reaktionszone)	×, ×, ×

Tab. 5.12: Symbole und Zuordnung zu den Meßebenen 1-7 .

<i>J/sec</i>	freigesetzte Reaktionswärme	abgeführte Wärme
Block 1	Inert	0.0
Block 2	104.	12.
Block 3	32.	62.
Block 4	5.	34.
Block 5	0.	12.
Block 6	0.	9.
Block 7	0.	5.
Summe	141.	134.

Tab. 5.13: Freigesetzte Reaktionswärme und abgeführte Wärme pro Reaktionsblock (Versuch 1).

Kühl- und Zulauftemperatur in $^{\circ}C$	165
Leerrohrgeschwindigkeit in <i>m/sec</i>	0.5
Konzentration Propen im Zulauf Versuch 1 <i>gr/kg</i>	1.6
bzw. adiabate Temperaturerhöhung in Versuch 1 $^{\circ}C$	74.
Konzentration Propen im Zulauf Versuch 2 <i>gr/kg</i>	0.44
bzw. adiabate Temperaturerhöhung in Versuch 2 $^{\circ}C$	21.

Tab. 5.14: Betriebsbedingungen für Versuch 2 und 3.

der adiabaten Temperaturerhöhung erreicht. Wiederum ist die Reaktion so schnell, daß die freigesetzte Reaktionsenergie nicht rasch genug abgeführt werden kann.

Da mit der regellos gebrochenen Strangschüttung bereits die Schüttung zum Einsatz kam, die die besten radialen Transporteigenschaften aufweist, ist eine Kontrolle der Maximaltemperatur nur durch eine Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit realisierbar. Eine Möglichkeit, wie sie in der Industrie auch sehr häufig angewandt wird, ist die Verdünnung des Katalysators mit Inertmaterial. Abbildung 5.42 zeigt die Versuchsergebnisse, wenn die Schüttung zu 50% aus Inertmaterial besteht (Betriebsdaten s. Tab 5.15). Der Reaktionsbereich erstreckt sich nun über mehrere Reaktionsblöcke und die erzeugte Wärme pro Reaktionsblock ist deutlich geringer (s.Tab. 5.16). Die Maximaltemperatur bleibt in etwa $50^{\circ}C$ unterhalb der adiabaten Temperaturerhöhung. Die benötigte Reaktorlänge bis zum Vollumsatz ist ca. 2 mal so lang wie für den nicht verdünnten Katalysator. Dies ist im Falle der regellosen Strangschüttung besonders gravierend, da der Druckverlust pro Meter Schüttung für die regellos gebrochenen Stränge den höchsten Wert aufweist.

Zwei weitere Möglichkeiten der Einflußnahme (Variation der Kühl- und Zulauftemperatur bzw. des Massendurchsatzes des Reaktionsgases) sollen kurz diskutiert werden. Die Her-

Kühl- und Zulauftemperatur in °C	155
Leerrohrgeschwindigkeit in m/sec	0.77
Konzentration Propen im Zulauf gr/kg	1.97
bzw. adiabate Temperaturerhöhung in °C	91

Tab. 5.15: Betriebsbedingungen für Versuch 3, (50% Inert, 50% Katalysator).

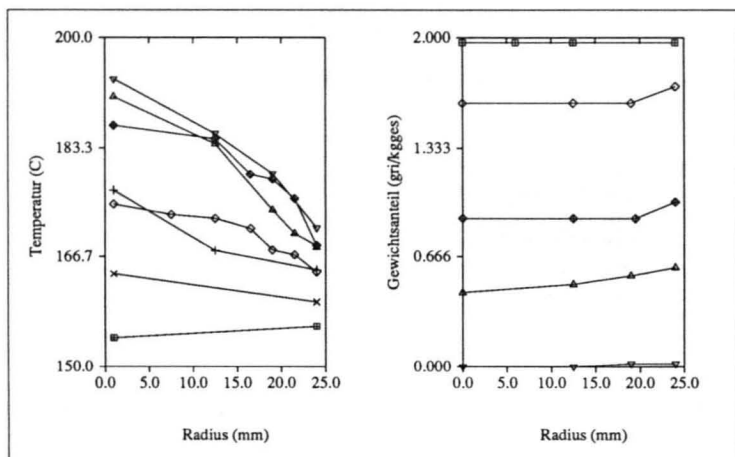


Abb. 5.42: Radialer Verlauf der Temperatur und Konzentration an unterschiedlichen Meßebenen, Versuch 4, 50% Strangkatalysator, 50% Inertmaterial, (s.Tab. 5.12).

J/sec	freigesetzte Reaktionswärme	abgeführte Wärme
Block 1	Inert	0.0
Block 2	30.	4.
Block 3	56.	37.
Block 4	29.	35.
Block 5	42.	51.
Block 6	0.	25.
Block 7	0.	9.
Summe	157.	161.

Tab. 5.16: Freigesetzte Reaktionswärme und abgeführte Wärme pro Reaktionsblock (Versuch 4).

absetzung der Kühl- bzw. Zulauftemperatur führt dazu, daß die Reaktionszone geringfügig weiter in den Reaktor hineinwandert. Mit dem Zünden der Reaktion erfolgt jedoch dann erneut der starke Temperaturanstieg. Eine Variation des Massendurchsatzes des Reaktionsgases liefert für den Fall einer Reduzierung deutlich schlechtere Ergebnisse. Die Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer Herabsetzung der Wärmetransportparameter bei gleichzeitiger Erhöhung der Verweilzeit des Reaktionsgases. Eine Erhöhung des Massenflusses war in der Anlage nicht möglich. Prinzipiell würden sich dadurch bessere Reaktionsbedingungen ergeben, da die Wärmetransportparameter steigen und die Verweilzeit des Gases herabgesetzt wird. Wesentlicher und limitierender Faktor dieser Vorgehensweise ist die starke Erhöhung des Druckverlusts, da dieser quadratisch mit der Leerrohrgeschwindigkeit ansteigt.

Soll der Rohrdurchmesser beibehalten werden, so liegt die einzige sinnvolle Alternative darin, die spezifische Oberfläche des Katalysators zu reduzieren, d.h. zu größeren Katalysatorpartikeln, vorzugsweise großen Ringen überzugehen.

Katalysatorstrukturen

Mit dem zweiten Katalysator, der Sulzer Packung Katapack, wurde bei gleichen Betriebsbedingungen wie in Versuch 1 (s.Tab. 5.11) ein weiteres Experiment durchgeführt. Die Packung weist eine vergleichbare spezifische Oberfläche, sprich Reaktionsgeschwindigkeit, wie die regellose Strangschüttung auf. Dies wird bei der Betrachtung der radialen Konzentrationsverläufe in Abbildung 5.43 bestätigt. Die Wärmetransporteigenschaften waren bezüglich der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit ebenfalls gut, lediglich der Wandwärmeübergangskoeffizient war schlechter. Insgesamt ergibt sich bei einer leicht reduzierten Maximaltemperatur ein ähnliches Reaktorverhalten wie für Versuch 1. Im Reaktionsblock 1 wird die Wärme so schnell frei gesetzt, daß die Wärmeabfuhr über die Reaktorwand nicht ausreicht um das Gas zu kühlen. In den anschließenden Blöcken wird das Reaktionsgas vollständig umgesetzt und der Gasstrom abgekühlt. Auch hier ist eine geeignete Kontrolle der Maximaltemperatur nicht möglich. Besonderer Vorteil jedoch ist der um den Faktor 8 reduzierte Druckverlust. Eine Erhöhung des Massenstromes oder eine Inertisierung des Katalysators ist in diesem Druckbereich jederzeit möglich.

Die Flügelstruktur 6 bietet aufgrund ihrer Bauweise eine Möglichkeit die spezifische Oberfläche sehr schnell zu variieren. Beim Aufbau sind nur unterschiedlich lange Distanzstücke zwischen den Flügelstrukturen einzubauen. Die radialen Transporteigenschaften bleiben dabei annähernd erhalten.

Vorversuche mit den Flügelstrukturen ergaben, daß der aufgetragene Katalysator deutlich

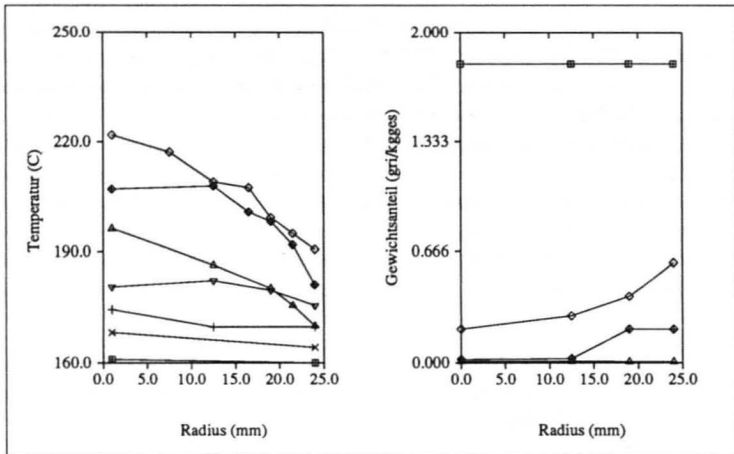


Abb. 5.43: Radialer Verlauf der Temperatur und Konzentration an unterschiedlichen Meßebenen, Versuch 5, Sulzer Katapack, (s.Tab. 5.12).

Kühl- und Zulauftemperatur in °C	210.
Leerrohrgeschwindigkeit in m/sec	0.84
Konzentration Propen im Zulauf gr/kg bzw. adiabate Temperaturerhöhung in °C	1.6 74

Tab. 5.17: Betriebsbedingungen für Versuch 6 (Flügelstruktur).

andere Eigenschaften aufwies. Vollumsatz konnte mit diesen Strukturen erst bei einer Zulauf- und Kühltemperatur oberhalb von 200 °C erreicht werden. Bei einer solchen Erhöhung der Aktivierungsenergie ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ausgeprägter. Die Selbstbeschleunigung der Reaktion durch die Freisetzung der Reaktionswärme ist damit höher als bei der Sulzer-Packung bzw. bei den regellos gebrochenen Katalysatorsträngen, so daß eine Kontrolle der Maximaltemperatur erschwert ist. Unter dieser Voraussetzung wurde in den ersten zwei Reaktionsblöcken die Flügelstruktur 6 in der weiten Anordnung (spez. Oberfläche 152 m²/m³) und in den weiteren drei Reaktionsblöcken in der engen Anordnung (spez. Oberfläche 304 m²/m³) eingebaut. Abbildung 5.44 zeigt die Versuchsergebnisse zu den Betriebsbedingungen in Tabelle 5.17.

Die Temperaturüberhöhung liegt mit 20.0°C deutlich unter dem Wert der adiabaten Temperaturerhöhung und zeigt, daß eine gezielte Reaktionsführung möglich ist. Für den Vollumsatz war eine Reaktorlänge von 50 cm notwendig. Bei der verdünnten regellosen Strangschüttung

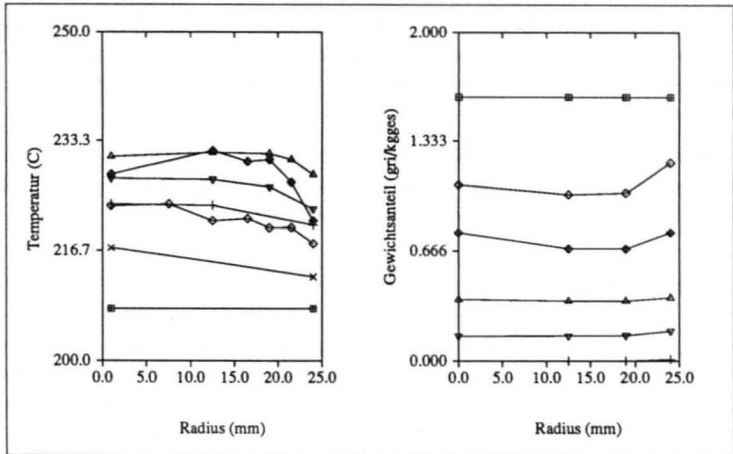


Abb. 5.44: Radialer Verlauf der Temperatur und Konzentration an unterschiedlichen Meßebenen, Versuch 6, Flügelstruktur 6 mit örtlich veränderlichem Flügelabstand, (s.Tab. 5.12).

waren dies 40 cm. Es ergeben sich damit Druckverluste von 1.05 mbar für die Flügelstruktur und 19.6 mbar für die verdünnten Strangschüttung.

Offensichtlich ist diese Anordnung in der Lage, die gestellten Anforderungen einer Kontrolle der Maximaltemperatur bei geringem Druckverlust zu erfüllen.

Zusammenfassung der Untersuchungen bei Ablauf der Totaloxidation

Die Oxidation von Propen an einem Palladiumkontakt ist eine schnelle oberflächenkontrollierte Reaktion. Die Freisetzung der Reaktionswärme wird durch die angebotene spezifische Oberfläche bestimmt. Für die betrachtete regellose Strangschüttung gilt, daß die Wärme-freisetzung immer rascher erfolgt als die Wärmeabfuhr und die Temperatur in den Bereich der adiabaten Temperaturerhöhung ansteigt. Dies gilt umso mehr für die übrigen untersuchten Schüttungen, da deren radiale Transporteigenschaften bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche schlechtere Werte aufweisen als die Strangschüttung. Eine Kontrolle der Maximaltemperatur ist, wie im Experiment gezeigt wurde, durch Verdünnung mit Inertmaterial möglich. Die damit verbundene Verlängerung der Reaktionszone erhöht den Druckverlust.

Flügel- und Wellstrukturen mit vergleichbaren Oberflächen und Wärmetransportparametern wie die regellose Strangschüttung führen zu vergleichbarem Reaktorverhalten bei deutlich

reduziertem Druckverlust. Die Maximaltemperatur erreicht ebenfalls annähernd die adiabate Temperaturerhöhung. Auch hier muß die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt werden. Die einfachste Möglichkeit liegt hier in der Erhöhung des Massenstromes, da der Druckverlust insgesamt sehr gering ist.

Die vorgestellten Flügelstrukturen bieten durch ihren Aufbau eine einfache Möglichkeit die Freisetzung der Reaktionsenergie zu steuern. Mit diesen Strukturen gelang es bei einem sehr geringen Druckverlust die Maximaltemperatur zu kontrollieren.

5.3.5 Herstellung und Handling

Neben den gewonnenen Daten zum Reaktorverhalten ist für den industriellen Einsatz auch die Frage der Herstellung und des Handlings von Bedeutung. Wesentlich für die Beurteilung des Katalysatorhandlings ist dabei die Beschickung und Entleerung der heute üblichen Rohrbündelreaktoren mit weit über 10000 Einzelrohren.

Schüttungskörper zeichnen sich durch eine einfache Herstellung und einfaches Handling aus. Keramikkörper werden extrudiert oder formgepreßt. Dies gilt sowohl für die Vollkontakte als auch für die unterschiedlichen Trägermaterialien, die anschließend katalytisch beschichtet werden. Metallische Schüttkörper, wie die untersuchten Metall-Raschigringe, sind in der Herstellung ebenfalls sehr einfach. Sie werden aus einem ebenem Blech gebogen. Schwieriger und noch nicht zur vollständigen Zufriedenheit gelöst ist die katalytische Beschichtung der metallischen Träger. Wenn dies auch im Einzelfall wie z.B. beim Autoabgaskatalysator ein gelöstes Problem ist, so gilt dennoch, daß eine geeignete Technik zur katalytischen Beschichtung unterschiedlicher metallischer Träger, sowohl in Material als auch Oberflächebeschaffenheit, mit verschiedenen katalytischen Materialien bislang nicht zur Verfügung steht.

Die Beschickung und Entleerung der Rohrbündelreaktoren mit Schüttungskörpern ist relativ einfach. Üblicherweise werden die Schüttkörper in die Rohre geleert und bei einem Wechsel des Katalysators nach unten abgelassen. Einziger Problempunkt ist die gleichmäßige Befüllung jedes einzelnen Rohres, welches durch eine automatisierte Befüllereinrichtung erreicht werden kann.

Die technische Herstellung gekreuzter Wellstrukturen aus metallischem Material ist sicherlich aufwendiger als die der Schüttungen, in Form der Sulzerpackung Katapack jedoch bereits realisiert. Probleme bereitet auch hier die katalytische Beschichtung des Formkörpers. Der automatisierte Einbau der Formkörper in die mehrere Meter langen Einzelrohre eines Rohrbündelreaktors und die Entleerung könnte noch Fragen aufwerfen.

Ebenso wie bei den gekreuzten Wellstrukturen ist auch die Herstellung der Flügelstrukturen

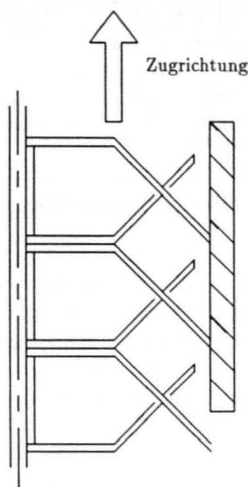


Abb. 5.45: Aufbau der Flügelstruktur mit reduziertem Durchmesser jedes zweiten Flügels.

einfach. Sie werden ausgeschnitten bzw. gestanzt und entsprechend gebogen. Das automatisierte Aufziehen auf ein zentrales Führungsrohr mit den entsprechenden Distanzstücken ist sicherlich realisierbar. Wie bei allen metallischen Trägern stellt sich das Problem der katalytischen Beschichtung. Größere Probleme bereitet jedoch zunächst der Ein- bzw. Ausbaus der Flügelemente. Um einen starken Bypassstrom zu vermeiden, müssen die Flügel möglichst nah an die Wand reichen. Sie können deswegen zum Verhaken in der Wand neigen. Gute Erfahrungen bzgl. des Ein- und Ausbaus wurden gemacht, wenn jeder zweite Flügel im Durchmesser deutlich reduziert wird, so daß ein Wandkontakt nicht mehr möglich ist (s. Abb. 5.45). Der Flügelzopf kann dann ohne größere Probleme jeweils in eine Richtung gezogen werden.

5.3.6 Vergleich von Experiment und Simulation in der regellosen Strangschüttung

Wesentlicher Bestandteil der Reaktorauslegung und der experimentellen Untersuchungen waren qualitative Berechnungen mit dem dargestellten zweidimensionalen Modell. Inwieweit

Katalysatorstrang $d_p = 5mm$ $l = 11.0mm$	
Aktivierungsenergie E (1/K)	8910.0
Stoßfaktor k_{10} ($m^3/(kg_{Kat}sec)$)	0.00286
Bezugstemperatur T_{bez} (K)	403.15
Parameter im Hemmterm	
Aktivierungsenergie E_1 (1/K)	1250.
Faktor k_1 (m^3/mol)	15.2

Tab. 5.18: Kinetische Daten der Katalysatorstränge.

quantitative Aussagen bezüglich des Reaktorverhaltens möglich sind, soll beispielhaft für die regellose Strangschüttung gezeigt werden. Eine detaillierte Untersuchung zu diesem Problemkreis ist in [11] gegeben. Dort sind auch die Korrelationen für die radialen und axialen Diffusions- und Wärmeleitungskoeffizienten aufgeführt. Aus dieser Arbeit ergeben sich folgende wesentliche Punkte, die für eine zuverlässige Reaktorberechnung erfüllt sein müssen.

- Berücksichtigung der radialen Strömungsverteilung der axialen Strömungskomponente bei der Bestimmung der radialen Wärmetransportparameter (s.a. Kap. 5.3.3).
- Berücksichtigung der radialen Strömungsverteilung bei der Berechnung des Reaktorverhaltens in den Bilanzgleichungen.
- Exakte Erfassung der Reaktionskinetik
- Berücksichtigung der Hohlraumverteilung im Reaktionsterm

Die Reaktionskinetik für die Oxidation von Propen an der untersuchten regellosen Strangschüttung läßt sich nach [11] wie folgt beschreiben:

$$r_{gew}^* = \frac{k_{10} e^{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{bez}}\right) E} c_{Pr}}{\left(1 + k_1 e^{\frac{E_1}{T}} c_{Pr}\right)} \quad (5.11)$$

Die Kinetikparameter k_{10} , E , k_1 und E_1 sind in Tabelle 5.3.6 gegeben. Die Konzentration c_{Pr} ist in mol/m^3 einzusetzen und bezieht sich auf die im Reaktor vorliegenden Temperatur- und Druckwerte.

Als radiale Wärmetransportparameter gehen in die Berechnung die Werte aus Tabelle 5.10 ein, die unter Berücksichtigung der radialen Strömungsverteilung gewonnen wurden. Die

Betriebsbedingungen der zwei im folgenden dargestellten Versuche sind in Tabelle 5.19 aufgelistet und unterscheiden sich nur durch die Zulaufkonzentration von Propen.

Dichte des Katalysators ρ_{Kat}	1400	kg/kg_{Kat}
Reaktionsenthalpie $(-\Delta h_R)$	45783	$[kJ/(kg)]$
Belastung	0.5	$kg/m^2 sec$
Gewichtsanteil Propen im Zulauf Versuch 1 2	0.0005 0.0015	kg_{Pr}/kg_{ges}
Zulauf- und Kühltemperatur	165	$^{\circ}C$
Koeffizienten im Vormeyeransatz zur Beschreibung des Hohlraumverlaufs		
a (Hohlraumanteil der ungestörten Strangschüttung)	0.325	
b (Abklingfaktor)	4.0	

Tab. 5.19: Datensatz für Versuch 1 und 2

Die Abbildungen 5.46 und 5.47 zeigen den Vergleich der Berechnung mit den experimentellen Ergebnissen. In Abbildung 5.46 sind die axialen Temperatur- und Konzentrationsverläufe des Versuchs 1 im Vergleich zur Berechnung dargestellt. Die durchgezogenen Linien ergeben sich bei der Berechnung und geben das typische Reaktorverhalten wieder. Die Reaktion zündet im vorderen Bereich und die Temperatur des Reaktionsgases steigt an. Da bei diesem Versuch die Einlaufkonzentration an Propen sehr gering war ($0.5 gr/kg$), ergibt sich nur ein geringer Anstieg der Temperatur. Deutlich zu sehen ist, daß die Kühlung den Wandbereich gut erfaßt, während im Rohrzentrum fast die adiabate Temperaturerhöhung von $22.5^{\circ}C$ erreicht wird. Der Konzentrationsabbau erfolgt rasch, so daß Vollumsatz bei $20 cm$ Reaktorlänge erreicht sind.

Für Versuch 2 (Abb. 5.47) sind die radialen Verläufe eingetragen. Die durchgezogenen Linien geben den berechneten Verlauf und die Symbole die experimentellen Werte wieder. Die oberen radialen Verläufe entsprechen einer Schüttungstiefe von $10 cm$, die unteren von $20 cm$. Die Temperaturüberhöhung ist deutlicher, da die Einlaufkonzentration auf $1.5 gr/kg$ heraufgesetzt wurde. Auch hier zeigt sich wieder, daß die Temperaturüberhöhung im Bereich der adiabaten Temperaturerhöhung ($67.5^{\circ}C$) liegt. Der Konzentrationsabbau ist bei $20 cm$ Reaktorlänge annähernd vollständig. Insgesamt ergibt sich eine gute Beschreibung der gemessenen Werte.

Es zeigt sich, daß auf Basis des vorgestellten Modells (s.Kap. 3.6.3) und bei Berücksichtigung der obig aufgeführten Voraussetzungen eine zuverlässige Reaktorberechnung möglich ist. Weitere Beispiele finden sich in [11]. Dort werden neben den regellos gebrochenen Strangschüttungen auch Ergebnisse zu Kugelschüttungen dargestellt.

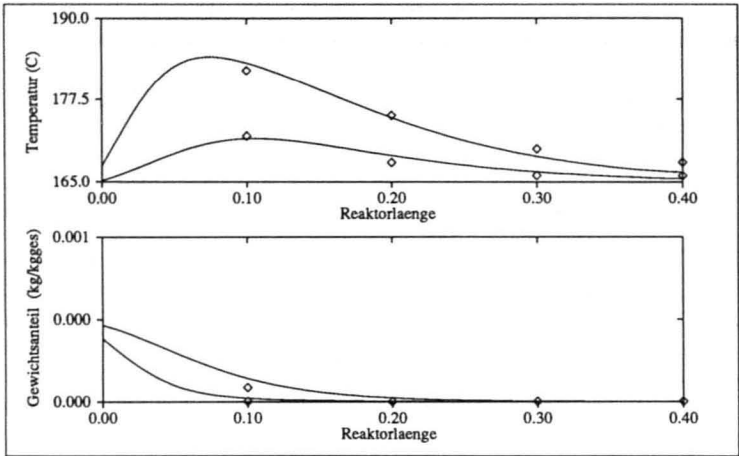


Abb. 5.46: Axialer Verlauf der Temperatur bzw. Konzentration im Rohrzentrum und an der Rohrwand für Versuch 1.

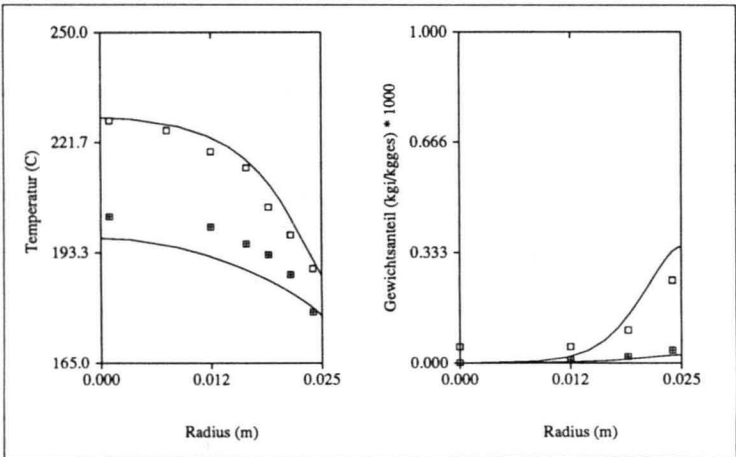


Abb. 5.47: Vergleich von Experiment und Rechnung für Versuch 2; (—) randgängiges Modell und Meßwerte (Symbole). Die obere Linie entspricht 10 cm, die untere 20 cm Schüttungstiefe.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Adelman und F. Stevens. Process optimization by the complex method. *AICHE* 18, 12-12, 1972.
- [2] Yutaka Asako und Hiroshi Nakamura. Developing laminar flow and heat transfer in the entrance region of regular polygonal ducts. *Int. J. Heat Mass Transfer* 31, 2590-2593, 1988.
- [3] R. Benenati und Brosilow. Void fraction distribution in bed of sheres. *AICHE Journal* 8, 359-362, 1962.
- [4] M. Box. A new method of constrained optimazation and a comparison with other models. *Computer Journal* 8, 42-52, 1965.
- [5] H. Brauer und D. Mewes. *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen*. Verlag Sauerländer, 1971.
- [6] H.C. Brinkmann. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. *Appl. Sci. Res. Section A1*, 27-34, 1947.
- [7] J.J. Burton und R.L. Garten. *Advanced materials in catalysis* Academic Press, 1977.
- [8] B. Chandreska und D. Vortmeyer. Flow model for velocity distribution in fixed porous beds under isothermal conditions. *Wärme und Stoffübertragung* 12, 105-111, 1979.
- [9] Y. Cohen und A. Metzner. Wall effects for laminar flow of fluids through packed beds. *AICHE Journal* 27, 705-715, 1981.
- [10] H. Darcy. Exposition et application des principes á suivre et des formules á employer dans les questions de distribution d'eau. In *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, 1856.
- [11] T. Daszkowski. Strömung, Stoff- und Wärmetransport in schüttungsgefüllten Rohren. Dissertation, Universität Stuttgart, 1991.
- [12] A.P. De Wash und G.F. Froment. Heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science* 27, 567-576, 1972.

- [13] P. Deuffhard, Hairer, und Zugck. One-step and extrapolation methods for differential algebraic systems. Universität Heidelberg, SFB 123, Tech.Rep. 318, 1985.
- [14] P. Deuffhard und Nowak. Extrapolation integrators for quasilinear implicit ODEs. Universität Heidelberg, SFB 123, Tech.Rep. 332, 1985.
- [15] T. Eisenhardt. Aufbau und Inbetriebnahme eines unterteilten Festbettreaktors zur Bestimmung von Wärmetransportkenngrößen. Studienarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 1990.
- [16] S. Ergun und A. Orning. Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds. *Ind. Eng. Chem.* 41, page 1179, 1949.
- [17] D.P. Fleming und E.M. Sparrow. Flow in the hydrodynamic entrance region of ducts of arbitrary cross section. *Trans. ASME, J. Heat Transfer*, 345-354, 1969.
- [18] G. Froment und K. Bischoff. *Chemical Reactor Analysis & Design*. John Wiley and Sons, 1979.
- [19] G. Gaiser. Strömungs- und Transportvorgänge in gewellten Strukturen. Dissertation, Universität Stuttgart, 1990.
- [20] G. Gaiser und V. Kottke. Wärme- und Stoffübergang in Katalysatoren mit regelmäßiger Formgebung. *Chem.-Ing.-Tech.* 61, 729-731, 1989.
- [21] G. Gaiser und V. Kottke. Effects of the inclination angle of corrugated passages at higher wavelengths on flow phenomena and local heat transfer in regenerative and recuperative heat exchangers. In *Proceedings of the 2nd World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Dubrovnik*, Juni 1991.
- [22] J. Goodling und R. Vachon. Radial porosity distribution in cylindrical beds packed with spheres. *Powder Technology* 35, 23-29, 1983.
- [23] J.M. Kay und R.M. Nedderman. *Fluid mechanics and transfer processes* Cambridge University Press, 1985.
- [24] G. Klein. Bestimmung lokaler Stoffübergangskoeffizienten in monolithischen Katalysatoren mit geraden Strömungskanälen. Studienarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 1990.
- [25] V. Kottke, H. Blenke und K.G. Schmidt. Eine remissionsfotometrische Meßmethode zur Bestimmung örtlicher Stoffübergangskoeffizienten bei Zwangskonvektion in Luft. *Wärme- und Stoffübertragung* 10, 9-21, 1977.

- [26] V. Kottke, H. Blenke und K.G. Schmidt. Messung und Berechnung des örtlichen und mittleren Stoffübergangs an stumpf angeströmten Kreisscheiben bei unterschiedlicher Turbulenz. *Wärme- und Stoffübertragung* 10, 89–105, 1977.
- [27] V. Kottke, H. Blenke und K.G. Schmidt. Einfluß von Anströmprofil und Turbulenzintensität auf die Umströmung längsangeströmter Platten endlicher Dicke. *Wärme- und Stoffübertragung* 10, 159–174, 1977.
- [28] N. Ouchlyama und T. Tanaka. Porosity estimation for random packings of spherical particles. *Ind.Eng.Chem.Fundam.* 23, 490–493, 1984.
- [29] Ray-Shing Wu; K.C. Chung; Jenn-Wu Ou. Low peclet number heat transfer in the thermal entrance region of parallel-plate channels with unequal wall temperatur. *Can. J. of Chem. Eng.* 54, 526–531, 1976.
- [30] W. Roger Briley. Numerical method for predicting three-dimensional steady viscous flow in ducts. *J. Comp. Phys.* 14, 8–28, 1974.
- [31] H. Schlögl. Wärmetransport in Schüttungen. Studienarbeit Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 1990.
- [32] E.Schlünder und E. Tsotsas. *Wärmeübertragung in Festbetten, durchströmten Schüttungen und Wirbelschichten*. Georg Thieme Verlag, 1988.
- [33] F.W. Schmidt und B. Zeldin. Laminar heat transfer in the entrance region of ducts. *Appl. Sci. Res.* 23, 73–94, 1970.
- [34] R.K. Shah und A.L. London. *Laminar flow forced convection in ducts*. Academic Press: Advances in Heat Transfer, 1978.
- [35] M. Sklivaniotis, J. Castro, und C. McGreavy. Characteristic features of parametric sensitivity in a fixed-bed heat exchanger. *Chem. Eng. Sci.* 43, 1517–1522, 1988.
- [36] J. Stephenson und W. Stewart. Optical measurments of porosity and fluid motion in packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, 2161–2170, 1986.
- [37] M. Venneti, H. Govindarao, und G. Froment. Voidage profiles in packed beds of spheres. *Chemical Engineering Science* 41, 533–539, 1986.
- [38] V.Stanek und P.Vychodil. On the observability of heat dispersion parameters of the pseudohogeneous model of heat transfer in packed beds. *Collection Czechoslovak Chem. Commun.* 48, 2484–2493, 1983.