

Diss. ETH Nr. 14301

**Untersuchungen zur Verbesserung des  
Wärmeübergangs in katalytischen Festbett-  
reaktoren für Energiespeicheranwendungen**

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
TILMAN JOHANNES SCHILDHAUER  
Dipl.-Ing., Universität Dortmund  
geboren am 1. Juli 1971  
von Deutschland

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. A. Wokaun, Referent  
Prof. Dr. M. Morbidelli, Korreferent  
Dr. E. Newson, Korreferent

2001



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich einigen Personen ausdrücklich danken, denn eine solche Arbeit ist bis zu einem gewissen Grad immer auch ein Gemeinschaftswerk.

Herrn Prof. Alexander Wokaun möchte ich für die Möglichkeit danken, am PSI diese Arbeit durchzuführen, ebenso für seine wertvollen Ratschläge und die Unterstützung, die mir immer wieder zuteil wurde.

Herrn Dr. Esmond Newson gilt mein Dank für die gute Betreuung, die mir Freiraum gab und gleichzeitig diese Arbeit weitergebracht hat, insbesondere durch die intensiven und fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Prof. Massimo Morbidelli danke ich für konstruktive Gespräche und für die Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeitern der früheren Sektion Energiespeicherung, des jetzigen Labors für Energie und Stoffkreisläufe und des ENE möchte ich herzlich danken für die freundliche Aufnahme und sehr gute Zusammenarbeit, die Unterstützung bei Messungen oder beim Aufbau der Experimente, für gute Diskussionen, wichtige Anregungen und interessante Gespräche, für das Engagement bei der Umsetzung von Ideen in Patente und dafür, daß diese vier Jahre am PSI eine gute Zeit waren. Es sind dies (ungefähr in der Reihenfolge ihres Auftretens): Esther Schmid, Thomas Schucan, Erol Ünala, Konrad Geissler, Thanh-Binh Truong, Peter Hottinger, Fritz von Roth, Peter Binkert, Friederike Geiger, Stephan Möller, Peter Mizsey, Martin Kraus, Aldo Steinfeld, Bob Palumbo, Benjamin Meurant, Ursula Grütter, Tina Daum, Charles Schelders, Claudia von Scala, Luiz de Sousa, Heide Armbruster, Martin Borner, Samuel Stucki, Serge Biollaz, Jean Wimmer, Jörg Wambach, Fabio Raimondi, Andreas Inauen, Alexander Röder, Frédéric Vogel, Christoph Appel, Stephan Lienin, Piotr Grysiak und noch viele andere. Von ihnen allen habe ich viel gelernt.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern und Claudia Filipek besonders danken, die mich während des gesamten Studiums und der Dissertation immer unterstützt und ermutigt haben.



# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Summary

1. Einleitung .....	9
2. Der Wärmeübergang in Festbettreaktoren.....	13
2.1 Verhalten von Festbettreaktoren bei endo- und exothermen Reaktionen .....	13
Endotherme Reaktionen.....	14
Exotherme Reaktionen .....	15
Durchgehen von Reaktoren.....	16
2.2 Maßnahmen gegen ein Durchgehen des Reaktors .....	17
Absenkung des Reaktionswärmestromes .....	18
Verbesserung der Wärmeabfuhr .....	19
2.3 Verschiedene Sonderbauformen von Festbettreaktoren.....	20
Wandreaktoren .....	20
Platten- und Mikroreaktoren .....	21
Autotherme Reaktoren .....	22
3. Der Einfluß von Katalysatorträgern auf den Wärmeübergang in Rohrbündel-Reaktoren.....	25
3.1 Regellose Schüttungen .....	25
3.2 Statische Mischer als Katalysatorträger .....	26
3.3 Neu entwickelte strukturierte Packung .....	28
Visualisierung des Funktionsprinzips.....	29
3.4 Experimentaufbau für die Wärmeübergangsmessungen .....	35
3.5 Ergebnisse und Auswertung.....	37

Vergleichsexperiment zur Bestimmung des äußeren Wärmetransportwiderstandes .....	38
Nusselt-Reynolds-Prandtl-Analogie.....	40
Druckabfall.....	41
4. Die Dehydrierung von Methylcyclohexan als Beispielreaktion - Kinetik und Katalysatorherstellung .....	43
4.1 Kinetische Untersuchungen in der Literatur .....	43
4.2 Die Gleichgewichtskonstante des MCH/Toluol - Systems .....	44
Theoretische Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.....	44
Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten .....	47
4.3 Katalysatorherstellung .....	50
4.4 Kinetische Experimente und Auswertung.....	53
Experimente zur Festlegung der kinetischen Parameter .....	54
Auswertung.....	55
Dauertest .....	58
Neuauswertung MM30S .....	59
5. Das Verhalten verschiedener Katalysatorträger im polytropen Reaktorbetrieb mit chemischer Reaktion.....	61
5.1 Versuchsaufbau.....	61
5.2 Versuchsbedingungen.....	62
5.3 Ergebnisse.....	63
5.4 Modellbildung .....	68
Modellauswahl.....	68
Modell-Parameter und Simulation .....	70
Sensitivitätsanalyse .....	74
5.5 Simulationen.....	76

## Inhaltsverzeichnis

Beispiel endotherme Reaktion.....	77
Beispiel exotherme Reaktion.....	78
6. Ausblick.....	83
7. Symbolliste.....	85
8. Anhang.....	87
8.1 Temperaturprofile aus den Wärmeübergangsmessungen im Reaktorrohr.....	88
8.2 Temperaturprofile aus den Vergleichs-Wärmeübergangsmessungen im Aluminiumrohr .....	89
8.3 Rohdaten Gleichgewichtskonstante .....	90
8.4 Rohdaten Kinetik .....	91
8.5 Simusolv-Programm zur Bestimmung kinetischer Parameter .....	92
8.6 Madonna-Programm für die Reaktorsimulation .....	96
8.7 Axiale Veränderung der Wärmedurchgangskoeffizienten.....	99
9. Literaturliste.....	101

## Inhaltsverzeichnis



## Zusammenfassung

Angesichts der Begrenztheit der Vorräte an fossilen Energieträgern und des Zuwachses an erneuerbaren Energien wird die Speicherung von Energie immer wichtiger werden. Chemische Energiespeicherung weist eine besonders hohe Speicherdichte auf, die pro Masse um etwa zwei Größenordnungen höher als die von Speicherkraftwerken und immer noch eine Größenordnung höher als die von Dampfspeichern liegt. Sie hat daher ein großes Potential. Allerdings laufen viele der an der chemischen Umsetzung von Energieträgern beteiligten Reaktionen in der Gasphase an festen Katalysatoren ab und weisen eine starke Wärmetönung auf. Sie sind entweder stark endotherm, was zu ausgeprägten sogenannten cold-spots und damit zu einer geringeren Raum-Zeit-Ausbeute führt, oder stark exotherm. Im letzteren Fall beeinflussen die sich ausbildenden Temperaturspitzen nicht nur die Selektivität und die Katalysatorstandzeit negativ, sondern bedrohen wegen der Möglichkeit eines Durchgehens der Reaktion den gesamten Apparat.

Zur Steigerung des Gesamtwirkungsgrads der chemischen Speichersysteme und auch wegen der Betriebssicherheit ist es daher von Vorteil, alle Wärmeströme zu integrieren und starke Temperaturgradienten zu vermeiden, also den Wärmetransport zu optimieren.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden zu diesem Zweck zahlreiche Sonderbauformen von Gas-Feststoff-Reaktoren entwickelt. In dieser Arbeit wurde dagegen versucht, den Wärmetransport in dem am meisten verbreiteten Reaktortyp, dem Rohrbündelreaktor, zu verbessern.

Hierfür wurde eine strukturierte Packung entwickelt, die die gesamte Strömung im Reaktorrohr gegen die Wand richtet. Auf diese Weise kann an der Rohrwandinnenseite die Ausbildung der laminaren Grenzschicht vermindert werden, die wegen des hohen Lückengrades in Wandnähe für herkömmliche Schüttungen von Katalysatorkörnern typisch ist und den größten Wärmetransportwiderstand bildet.

Die gewünschte Verbesserung der Strömung in Wandnähe mittels der neuen Packung konnte mittels Farbeindüsung in ein Strömungsmodell in einem Wasserkanal nachgewiesen werden. Wärmeübergangsexperimente in einem von außen beheizten Reaktorrohr bei Massendurchsätzen im industriellen Maßstab ergaben im Vergleich zu einem Bett aus runden Katalysatorkörnern und einer kommerziellen strukturierten Packung einen um etwa 20 - 25% besseren Wärmeübergang an der Wandinnenseite. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass der Druckabfall durch strukturierte Packungen je nach Durchsatz um einen Faktor zwei bis fünf geringer ist als durch Schüttungen von Katalysatorkörnern.

Um den Wärmeübergang der verschiedenen Katalysatorträger (kommerzielle Packung, neue Packung) auch bei gleichzeitiger chemischer Reaktion zu untersuchen, wurde eine Platin-Imprägnierung der vorhandenen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung vorgenommen. Als Beispielreaktion wurde die stark endotherme Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol gewählt. Hierfür wurde nicht nur die Kinetik des mit Platin imprägnierten Beschichtungskatalysators experimentell bestimmt, sondern auch die Gleichgewichtskonstante dieses Reaktionssystems, da bei Verwendung von Literaturwerten die isothermen Meßdaten nicht erklärbar waren.

In anschließenden Dehydrierungsexperimenten im Pilotmaßstab erreichten die mit Platin imprägnierten strukturierten Packungen wegen einer geringeren Katalysatoraktivität und fortschreitender Deaktivierung nicht die gleiche Raum-Zeit-Ausbeute, die in schon vorhandenen Experimenten mit einem kommerziellen Katalysator in Pelletform erzielt worden war (21 – 26% Umsatz gegenüber 47% Umsatz für den Kugelkatalysator). Die Gültigkeit der experimentell ermittelten Wärmeübergangscharakteristiken konnte jedoch durch die Auswertung der Experimente und eine anschließende Simulation bewiesen werden.

Für die Simulation wurde ein pseudohomogenes Modell ohne radiale Gradienten aufgestellt, in das die experimentell bestimmte Kinetik und die Wärmeübergangscharakteristiken einfließen. Zusätzlich wurden Wärmetransport durch Strahlung, axiale Wärmeleitung in den Metallstrukturen und Stofftransportlimitierungen im Modell berücksichtigt, wobei sich ergab, daß die axiale Wärmeleitung im untersuchten Temperaturbereich (320°C - 450°C) zu vernachlässigen ist.

Mittels dieses Modells wurde abschließend (am Beispiel der Hydrochlorierung von Methanol) gezeigt, daß die neu entwickelte Packung in Abhängigkeit von den Betriebsparametern nicht nur bei endothermen, sondern auch bei exothermen Reaktionen neue Möglichkeiten zur Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute eröffnen, je nach Betriebsparametern und Randbedingungen bis zu 35%.

## Summary

Due to the limitation of fossil energy resources and the increasing use of renewables in the future, energy storage will assume more importance. Thus, liquid energy storage has a greater potential, because its density is three orders of magnitude higher than vapour storage if based on volume and still one order of magnitude higher if based on mass. To improve the total efficiency and also the safety in operation of a chemical storage system, it is advantageous to integrate all heat flows and to avoid strong temperature gradients. Many of the reactions converting energy carriers are heterogeneously catalysed gas phase reactions and highly endo- or exothermic. Thus, cold-spots may lower space-time-yields; hot-spots may decrease the selectivities, accelerate deactivation and/or cause a thermal run-away. Therefore, the heat transfer in catalytic fixed bed reactors is to be optimised.

A number of special gas-solid reactor concepts have been developed during the last decades, e.g. plate type crossflow reactors. In contrast, this work is aiming for an improvement of the heat transfer in the most common reactor type, the tube-bundle-reactor.

A new type of structured packing has been developed. It directs the whole flow against the reactor wall, thus lowering the thickness of the laminar film at the inner side of the reactor wall which is typical for beds of catalyst particles and causes significant heat transfer resistance.

The desired improvement of the flow at the wall by the new structured packing has been shown by tracer injection into a water channel model. Heat transfer experiments were carried out in an externally heated reactor tube with mass flows in the industrial scale. In comparison to a bed of spherical catalyst particles and a commercially available structured packing, an increase of the inside wall heat transfer coefficient of about 20% - 25% was found. These experiments also showed, that the pressure drop through structured packings is lowered by a factor of two to five compared to a particle bed.

To examine the heat transfer behaviour of the different catalyst supports under reaction conditions, the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coating of the commercial packing and the new packing was impregnated with a platinum solution. The highly endothermic dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene was chosen as the model reaction. Due to inconsistencies during data treatment, not only the kinetics of the platinum catalyst, but also the equilibrium constant of the system had to be redetermined in isothermal experiments.

## Summary

In the following pilot plant scale dehydrogenation experiments neither the commercial nor the new packing reached the space-time yield, which were measured using the commercial particle catalyst in earlier experiments (about 21% - 26% conversion for the packings against 47% for the commercial catalyst). This could be explained by a lower than expected catalyst activity and rapid deactivation of the coated catalyst. However, the validity of the heat transfer characteristics, found in the above mentioned experiments without chemical reaction, could be derived from data evaluation and in the following simulations.

For these simulations, a pseudo-homogeneous model without radial gradients was set up with coupled heat and mass balances including the heat transfer characteristics, the experimentally determined kinetics, film diffusion mass transfer limitations and heat transport by radiation. Axial heat conduction in the metallic supports was also introduced to the model, but was found to be negligible in the temperature range studied (320°C - 450°C).

This model was then used to show in the chosen parameter range, that the new packing allows an increase of the space-time-yield not only for endo-, but also for exothermic reactions. Using the hydrochlorination of methanol as an example, improvements up to 35% could be shown by simulation.

# 1. Einleitung

Die Lebensqualität der Menschheit hängt im großen Maß von einem ausreichenden Angebot an Energie. Der Energieverbrauch nimmt jedoch immer weiter zu, da die Bevölkerung besonders in denjenigen Staaten stark wächst, in denen der Pro-Kopf-Verbrauch bis zum Erreichen eines gewissen Lebensstandards noch stark zunehmen wird [1]. Lediglich einigen wenigen Staaten in der OECD ist es gelungen, Wirtschaftswachstum und Energieverbrauch zu entkoppeln, allerdings auf einem sehr hohen Niveau. So liegt die ständige Verbrauchsleistung eines Nordamerikaners bei etwa 10 kW, eines Mitteleuropäers bei 6.5 kW und eines Japaners bei 3.5 kW, während den Menschen in sogenannten Entwicklungsländern im Schnitt nur 0.7 kW zur Verfügung stehen. Ein Dauerverbrauch, der mit dem Ziel der Nachhaltigkeit vereinbar wäre, liegt verschiedenen Schätzungen zufolge dagegen bei etwa 2 kW pro Kopf [2].

Derzeit wird der Weltenergiebedarf hauptsächlich (zu etwa drei Vierteln) aus den fossilen Energiequellen Kohle, Erdöl und Erdgas gedeckt. Ihre Nutzung begann vor etwa 200 Jahren und wird in einem ähnlich kurzen Zeithorizont auch wieder beendet sein, die Nutzung des Mineralöls wahrscheinlich schon in etwa 100 Jahren [3]. Völlig zu Recht vergleicht [4] daher die fossilen Energievorräte vor dem Hintergrund der menschlichen Kulturgeschichte mit "a single match in the darkness of eternity".

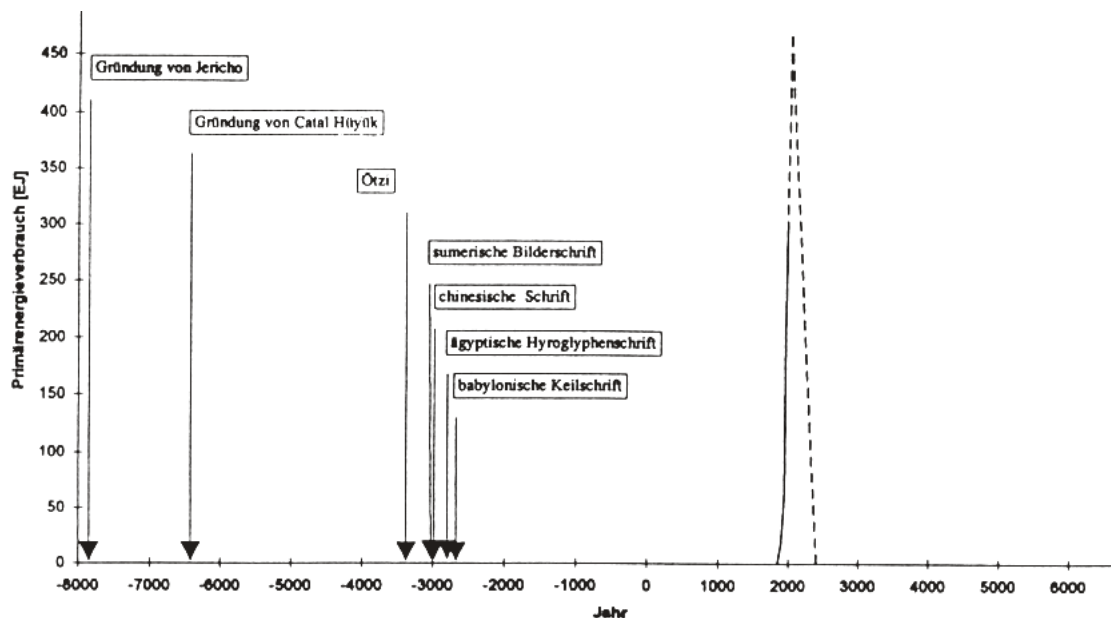


Abb. 1.1 "A single match in the darkness of eternity"

Neben der Frage der ausreichenden Verfügbarkeit verursachen fossile Energieträger auch bei ihrem Verbrauch Probleme, die eine Veränderung der Energieversorgung sogar noch dringender machen. Die bei ihrer Verbrennung entstehenden Schadstoffe wie Kohlenmonoxid, Ruß, Stickoxide, Schwefeldioxid und flüchtige Kohlenwasserstoffe können nicht nur lokal zu Umweltbeeinträchtigungen führen. Wie das eigentliche Reaktionsprodukt Kohlendioxid verändern sie in zu hoher Konzentration die komplexen chemischen Vorgänge in der Atmosphäre und den Wärmehaushalt der Erde in wahrscheinlich irreversibler Weise [5].

Beide Problemkreise machen deutlich, daß Energie viel effizienter genutzt und der Anteil der erneuerbaren Energiequellen (Sonne, Wind, Wellen, Wasserkraft, Biomasse) an der Energieversorgung gesteigert werden muß. Da sich das Angebot der erneuerbaren Energiequellen nicht vollständig dem zeitlichen und örtlichen Bedarfsprofil anpassen läßt, muß Energie gespeichert und transportiert werden können. Ein zukunftfähiges Energiesystem bedarf also eines Energieträgers, der die oben genannten Probleme beim Verbrauch weitgehend vermeidet und CO<sub>2</sub>-frei oder CO<sub>2</sub>-neutral ist. Ein oft genannter und in Hinsicht auf eventuell entstehende Schadstoffe nahezu idealer Energieträger ist der Wasserstoff. Er kann auf vielen Wegen in nachhaltiger Weise erzeugt werden. Bei seinem Verbrauch fallen nur Wasserdampf und je nach Verwendung keine oder nur sehr wenige Stickoxide an. Außerdem kann Wasserstoff in Brennstoffzellen mit einem (insbesondere im Teillastbereich) hohen Wirkungsgrad direkt zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Der Transport und die Speicherung von elementarem Wasserstoff werfen jedoch zahlreiche technische Probleme auf, so daß eine chemische Bindung des Wasserstoffs vorgeschlagen wurde.

Für die saisonale Speicherung von Sommer-Überschußstrom hat [6] vorgeschlagen, Wasserstoff elektrolytisch zu erzeugen und damit nicht gesättigte Kohlenwasserstoffe zu hydrieren. Die so gesättigten Kohlenwasserstoffe wären in Tanks zu lagern und zum Zeitpunkt des Energiebedarfs wieder zu dehydrieren, um den Wasserstoff für die Nutzung in Brennstoffzellen oder für die Verbrennung freizusetzen. Dieser Zyklus wurde anhand des Systems Methylcyclohexan/Toluol (Abb. 1.2) ausführlich untersucht [7-10]; möglich wäre auch das System Decalin/Naphtalin [3]. Andere Autoren [11, 12] haben die Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff zu einfach zu speicherndem Methanol vorgeschlagen. Das hierzu benötigte Kohlendioxid könnte mittels Biomasse-Vergasung bereit gestellt werden.

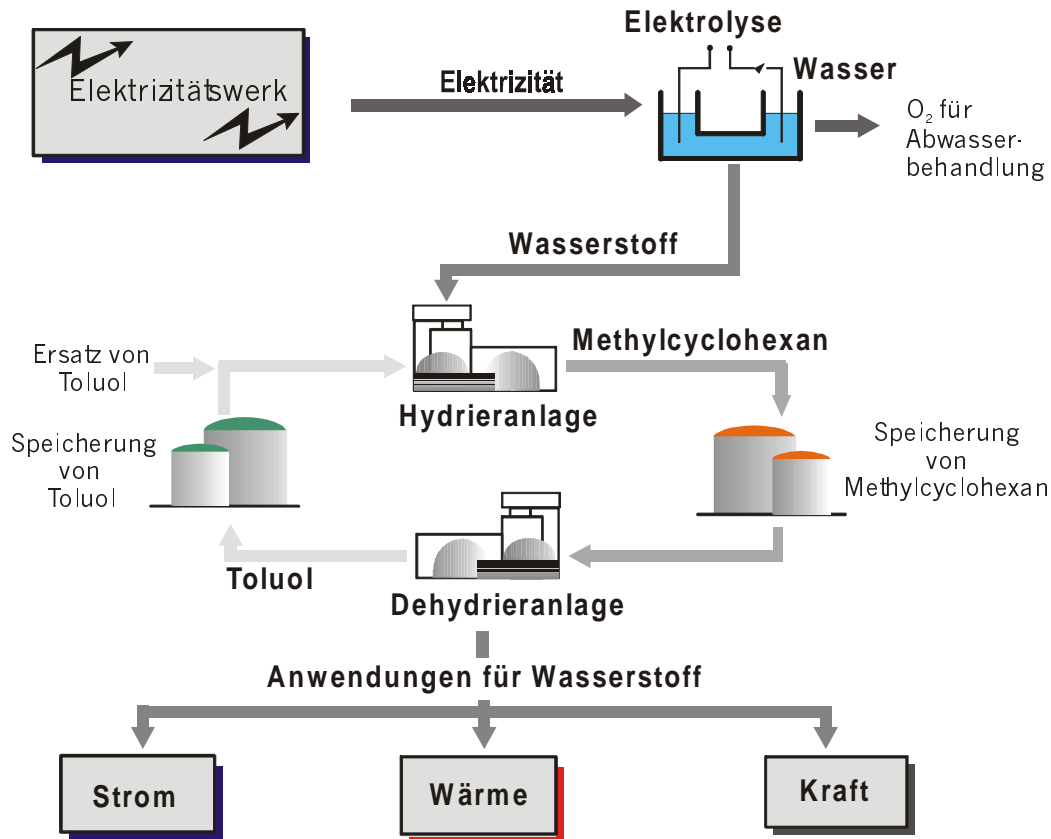


Abb. 1.2 Schema der saisonalen Energiespeicherung durch Hydrierung bzw. Dehydrierung von Toluol

Da Methanol recht einfach zu lagern ist und während der Übergangsphase zur nachhaltigen Erzeugung auch aus Erdgas hergestellt werden kann, bietet es sich natürlich auch für mobile Anwendungen als Energieträger mit der notwendigen hohen Energiedichte an (19.5 MJ/kg). Denkbar ist sowohl die thermische Verwendung in einem Dieselmotor als auch eine elektrochemische Umsetzung in Polymer-Membran-Brennstoffzellen, die Elektromotoren antreiben. Vor einem Einsatz in Dieselmotoren muß es jedoch noch an Bord teilweise zu Dimethylether umgewandelt werden [13], da reines Methanol ein zu schlechtes Zündverhalten im Motor aufweist. Als sichere und zuverlässige an-Bord-Wasserstoffquelle zum Antrieb von Fahrzeugen durch Brennstoffzellen-Elektromotor-Systeme steht Methanol hingegen in Konkurrenz zu komprimiertem bzw. verflüssigten Wasserstoff einerseits und andererseits zu Benzin. Letzteres kann zwar nur sehr aufwendig auf nachhaltige Weise erzeugt werden, jedoch wäre es möglich, während der Einführungsphase der PEM-Brennstoffzellen auf herkömmliches, erdölbasiertes Benzin zurückzugreifen. Zudem existiert hierfür bereits die Infrastruktur zur Verteilung, wohingegen entsprechende Infrastrukturen für komprimiertem oder verflüssigten Wasserstoff erst aufgebaut und für Methanol die vorhandenen Tankstellen umgerüstet werden müssen [14].

Sowohl Methanol als auch Benzin müssen im Gegensatz zu Rein-Wasserstoff erst noch an Bord des Fahrzeugs zu wasserstoffreichem Gas umgesetzt werden. In beiden Fällen kann dies in den der Brennstoffzelle vorgelagerten Aggregaten durch Dampfreformierung oder auch partielle Oxidation oder eine autotherme Kombination dieser beiden geschehen [15].

Alle oben genannten Reaktionen, die bei chemischer Energiespeicherung, insbesondere bei der chemischen Wasserstoff-Speicherung, auftreten, weisen gewisse Gemeinsamkeiten auf: Sie sind entweder stark endotherm (Dehydrierung, Dampfreformierung) oder exotherm (Partielle Oxidation, Hydrierung) und laufen bei hohen Temperaturen in der Gegenwart von festen Katalysatoren, meist in Festbettreaktoren ab. Da bei diesen Prozessen zum Erreichen einer hohen Effizienz die Wärmeintegration optimiert werden muß, kommt dem Wärmeübergang in solchen Festbettreaktoren eine große Bedeutung zu. Ziel dieser Dissertation ist es daher, Möglichkeiten zur Verbesserung des Wärmeübergangs in Festbettreaktoren für die heterogene Katalyse zu untersuchen. Hierzu werden die verschiedenen Möglichkeiten, den Wärmeübergang durch Prozeßführung und Reaktorbauweisen zu verbessern, anhand der Literatur diskutiert und für einen der häufigsten Reaktortypen, den Rohrbündel-Reaktor praktisch durch Optimierung des Katalysatorträgers umgesetzt.



## 2. Der Wärmeübergang in Festbettreaktoren

Mehrstufige Energiespeichersysteme können nur dann hohe Gesamtwirkungsgrade erreichen, wenn bei allen Stufen möglichst wenig Energie verloren wird. Daher müssen alle Wärmeströme, die für chemische Prozesse notwendig sind oder dabei auftreten, weitgehend integriert werden. Laufen die chemischen Reaktionen wie bei den im ersten Kapitel genannten Beispielen in Gegenwart eines heterogenen Katalysators ab, kommt dem Wärmeübergang in Festbettreaktoren eine besondere Bedeutung zu. Diese Bedeutung nimmt noch zu, wenn die ablaufenden Reaktionen exotherm sind und daher für einen sicheren Betrieb die Gefahr eines thermischen Durchgehens der Reaktoren ausgeschlossen werden muß.

Im folgenden werden daher das Verhalten von Festbettreaktoren bei endo- und exothermen Reaktionen und die möglichen Maßnahmen gegen ein Durchgehen der Reaktoren diskutiert; abschließend wird ein Überblick über verschiedene Bauformen von Festbettreaktoren für Reaktionen mit starker Wärmetönung gegeben.

### 2.1 Verhalten von Festbettreaktoren bei endo- und exothermen Reaktionen

Bei praktisch allen der im ersten Kapitel genannten Reaktionen liegen die beteiligten Stoffe gasförmig vor. Da die Wärmeleitfähigkeit der meisten Gase und Dämpfe sehr gering ist (etwa eine Größenordnung kleiner als bei Flüssigkeiten), ergeben sich durch Ausbildung von laminaren Grenzschichten an den Reaktorwänden und an der Katalysatoroberfläche erhebliche Temperaturgradienten. Diese Grenzschichten, die nur Wärmetransport durch Leitung erlauben, bilden also Engpässe ("bottle necks"). Dies ist schematisch für ein mit kugelförmigen Katalysatorpellets gefüllten Reaktor in Abb. 2.1 dargestellt. Die im Katalysatorpellet auftretenden Temperaturgradienten sind dabei nicht berücksichtigt.

Wie in Abb. 2.1 angedeutet, kann man die unterschiedlichen Wärmetransportmechanismen als in Reihe geschaltete Widerstände verstehen, wobei es sich herausgestellt hat, das in technischen Anwendungen der größte Widerstand meistens an der Innenseite des Reaktors liegt. Der globale Wärmedurchgangskoeffizient durch die Reaktorwand  $U$  läßt sich daher wie folgt berechnen:

$$U^{-1} = (\alpha_{\text{außen}}^{-1} + s_{\text{Wand}} \cdot \lambda_{\text{Wand}}^{-1} + \alpha_{\text{innen}}^{-1}) \quad (2.1)$$

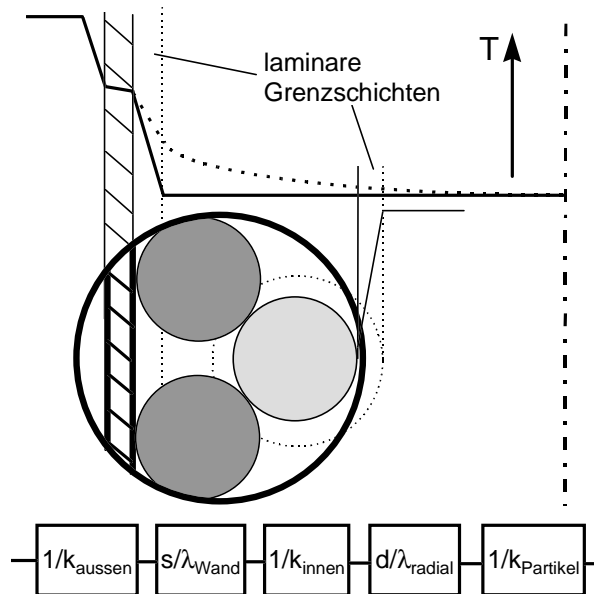


Abb. 2.1 Temperaturgradienten im Festbettreaktor (endothermer Fall)

### Endotherme Reaktionen

Verlaufen die Reaktionen in einem Festbett endotherm, bilden sich negative Temperaturspitzen ("cold-spots") aus. Da die Reaktionsgeschwindigkeit bei abnehmender Temperatur kleiner wird und sich das thermodynamische Gleichgewicht zusätzlich auf die Seite der Edukte verschiebt, kommt es zu einem sogenannten "Einfrieren" der Reaktion, wobei sich schließlich ein thermisches Gleichgewicht zwischen Wärmetransport von außen und Wärmeverbrauch durch die Reaktion einstellt (Abb. 2.2). Handelte es sich um einen adiabaten Reaktor, ginge die Reaktionsgeschwindigkeit bis auf null herab. Im polytropen Betrieb hängt das Weiterlaufen der Reaktion ganz vom Wärmetransport durch die Wand ab. In beiden Fällen verringert der cold-spot maßgeblich die Raum-Zeit-Ausbeute, zusätzlich kann er die Selektivität negativ beeinflussen.

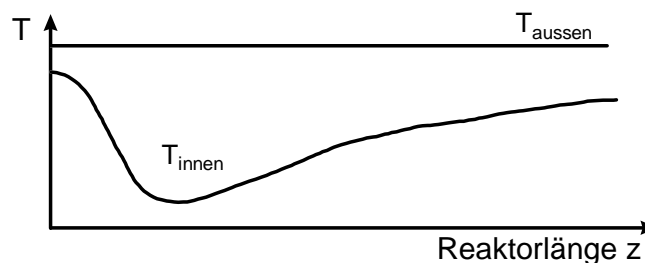


Abb. 2.2 Cold-spot-Bildung durch endotherme Reaktionen

## Exotherme Reaktionen

Wenn in einem Reaktor die Wärmeabfuhr geringer ist als die Wärmeproduktion durch exotherme Reaktionen, erhöht sich die Temperatur solange, bis das thermische Gleichgewicht wieder erreicht ist. Dabei kann sich eine Temperaturspitze ("hot-spot", Abb. 2.3) ausbilden, deren Höhe durch den Wärmetransport nach außen, aber auch durch eine etwaige Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund von Eduktverarmung oder Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts definiert wird. Der hot-spot führt zwar zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu einem schnelleren Umsatz, kann aber die Selektivität und die Standzeiten des Katalysators erheblich beeinträchtigen.

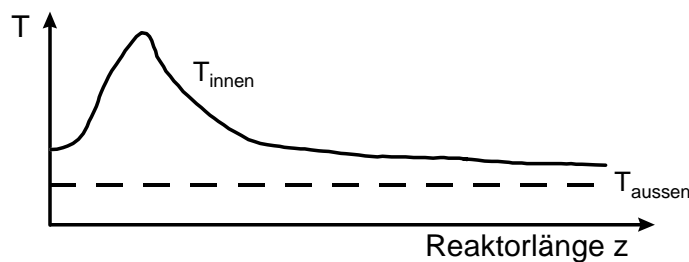


Abb. 2.3 Hot-spot-Bildung durch exotherme Reaktionen

Die Umstände, die von diesem relativ stabilen Systemzustand zum Durchgehen des Reaktors führen können, kann man sich anhand eines sogenannten Semenov-Diagramm erklären (Abb. 2.4). In diesem Diagramm werden die Reaktionswärmeströme und Kühlwärmeströme in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur im Bereich der Temperaturspitze aufgetragen. Dabei ist der Kühlwärmestrom proportional zur Temperatur, während der Reaktionswärmestrom dem Arrheniusgesetz folgend exponentiell steigt, sofern die Reaktion nicht durch Eduktverarmung oder Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts limitiert wird.

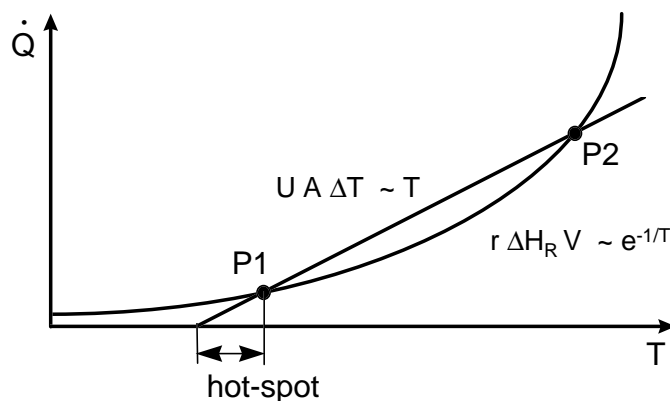


Abb. 2.4 Auftragung von entstehenden und abgeführten Wärmeströmen in Abhängigkeit von den Systemtemperaturen (Semenov-Diagramm)

Wie man sieht, ergeben sich zwei Betriebspunkte, da ein stationärer Zustand nur möglich ist, wenn Wärmeproduktion und -abfuhr gleich groß sind. Der untere dieser beiden (P1) ist ein stabiler Punkt, da leichte Veränderungen des Systemzustands nur ein Zurückrutschen in den Ursprungszustand zur Folge haben. Der obere Punkt P2 hingegen ist ein instabiler Punkt. Wird von hier aus die Temperatur leicht verringert, läuft das System sofort in den stabilen Betriebspunkt P1. Wird die Temperatur dagegen leicht erhöht, übersteigt die Reaktionswärme fortwährend die Wärmeabfuhr, so daß die Temperatur immer weiter ansteigt (thermisches Durchgehen, "run-away").

### Durchgehen von Reaktoren

Die Gefahr für technische Systeme, die sich im stationären Betriebspunkt befinden, besteht in Veränderungen der Betriebsparameter, die zu einem langsamen Zusammenfallen der beiden Betriebspunkte führen.

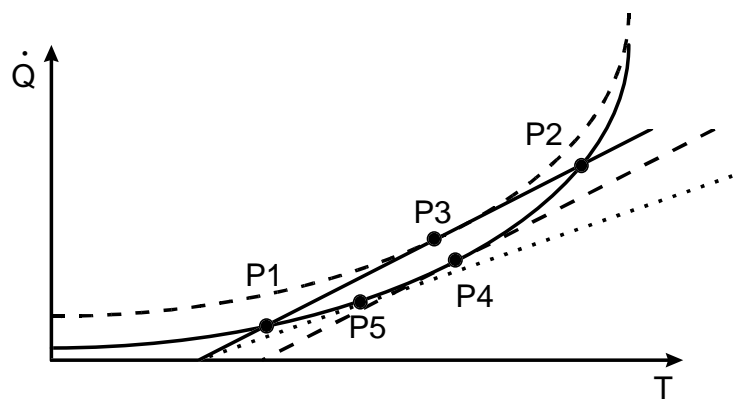


Abb. 2.5 Zusammenfallen des stabilen und des instabilen Betriebspunktes

Eine Erhöhung der Eingangstemperaturen oder der Eingangskonzentrationen der Edukte führt z.B. zu einem höheren Reaktionswärmestrom. Wenn die Kühlung nicht verbessert wird, fallen, wie in Abb. 2.5 zu sehen ist, die beiden Betriebspunkte zu einem semistabilen Punkt P3 zusammen. Bei einer Erhöhung der Kühlmitteltemperatur wird die Wärmeabfuhrgerade nach rechts verschoben, das System rutscht in den semistabilen Punkt P4. Verringert sich dagegen der globale Wärmedurchgangskoeffizient  $U$  (etwa durch Fouling oder Verkalkung), wird die Steigung der Wärmeabfuhrgeraden kleiner; es ergibt sich der semistabile Betriebspunkt P5. Die drei semistabilen Betriebspunkte sind dadurch gekennzeichnet, daß sich eine Temperaturverringering nicht weiter auswirken würde, da sich das System wieder in den semistabilen Punkt zurückbewegt, wohingegen eine leichte Temperaturerhöhung sofort das Durchgehen des Reaktors zur Folge hat. In der Praxis aber geht ein System beim Zusammenfallen der beiden Punkte wegen seiner Trägheit immer direkt in den run-away über.

Wie sensitiv Reaktorsysteme im Bereich des instabilen Betriebspunktes reagieren, hat [16] in einer Simulation (Abb. 2.6) gezeigt:

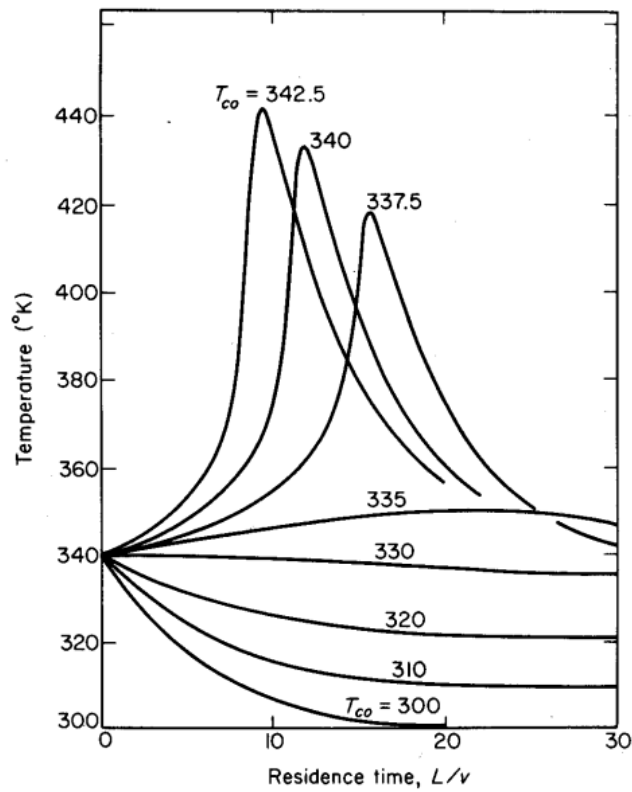


Abb. 2.6 Veränderung des axialen Temperaturprofils durch hot-spot-Ausbildung (Kühltemperatur als Parameter)

In der Literatur gibt es verschiedene Abschätzungen für die Grenzen des run-aways, die für besondere Systeme und andere als nullte Reaktionsordnungen immer weiter präzisiert werden [17].

## 2.2 Maßnahmen gegen ein Durchgehen des Reaktors

Aus den obigen Überlegungen zum Semenov-Diagramm lassen sich verschiedene Wege zur besseren Kontrolle von Temperaturspitzen bzw. für einen sichereren Betrieb ableiten. Grundsätzlich muß es darum gehen, die beiden Betriebspunkte P1 und P2 möglichst weit auseinander zu halten. Dies kann man dadurch erreichen, daß

- die Wärmeabfuhrgerade nach links verschoben wird,
- die Kurve der Reaktionskurve nach unten gezogen wird und/oder
- die Steigung der Wärmeabfuhrgeraden erhöht wird.

Der Verschiebung der Kühlgeraden nach links, also einer Verringerung der Kühlmitteltemperatur, sind technisch Grenzen gesetzt, da sie stark von der gewünschten Temperaturführung (Vermeidung von zu großen Gradienten) einerseits und von Kosten und Wärmekapazität der Kühlmittel bzw. Kosten und Leistungsfähigkeit der Sekundärkühlung andererseits abhängt.

### **Absenkung des Reaktionswärmestromes**

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die Kurve der Reaktionswärme nach unten zu verschieben, scheint die Absenkung der Eingangstemperatur der einfachste zu sein. Leider ist sie sehr uneffektiv, da sie bei Rohrreaktoren lediglich die axiale Position der Temperaturspitze weiter zum Reaktorausgang verschiebt und bei Rührkesseln nur eine recht geringe Absenkung der Reaktortemperatur zur Folge hat, da die Wärmekapazität von Gasen zu gering ist, um größere Wärmemengen aufnehmen zu können.

Eine zweite Möglichkeit, den Reaktionswärmestrom zu verringern, ist die Absenkung der Edukt-Konzentration. Dies kann sowohl durch Verteilung des Feeds als auch durch Produktgasrückführung oder Ballastgas erfolgen. Die Verteilung des Feeds wird insbesondere bei (partiellen) Oxidationen angewendet, da bei so schnellen und exothermen Reaktionen die Aufteilung des chemischen Potentials besonders effektiv ist [18, 19]. Leider bedeutet dies aber auch immer eine besondere Bauform des Reaktors [20] bzw. die Hintereinanderschaltung mehrerer Reaktoren mit dem entsprechend höheren Regel- und Steuerungsaufwand.

Produktgasrückführung führt zu größeren Apparaten und kann neben der Gleichgewichtslage auch die Selektivität beeinflussen. Konstruktiv handelt es sich um eine recht einfache Lösung, jedoch wird zusätzliche Kompressorleistung benötigt. Ballastgas ist nur dann sinnvoll, wenn es sich leicht von den Produkten trennen läßt, also bei Verwendung von Kohlendioxid, Methan oder Stickstoff die Produkte kondensierbar sind oder bei nicht-kondensierbaren Produkten die Verwendung von Wasserdampf. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich, wenn das Ballastgas nicht zurückgeführt werden muß (z.B. Luft statt Rein-Sauerstoff). Allerdings hat [21] gezeigt, daß verschiedene Ballastgase die Selektivität beeinflussen können, und zwar, je nach Reaktionsmechanismus, positiv oder negativ.

Die letzte Möglichkeit, um die Wärmeproduktion durch Reaktion zu verringern, liegt in der Katalysator-Verdünnung, die insbesondere für den Eingangsbereich des Reaktors oft angewendet wird. [22]. Dabei fand [23], daß es sinnvoll sein kann, das Profil der Verdünnung (starke Verdünnung am Reaktor Anfang, dann abnehmend) dem Ablauf der Reaktion anzupassen, um

so die Höhe der Temperaturspitze und die Raum-Zeit-Ausbeute zu optimieren.

### **Verbesserung der Wärmeabfuhr**

Eine Steigerung der Wärmeabfuhr ist auf zwei Wegen möglich, nämlich durch einen größeren Wärmeübergangskoeffizienten oder durch eine Erhöhung des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses. Letzteres kann sehr einfach durch große Schlankheitsgrade der Reaktoren realisiert werden, wie sie insbesondere in den Rohrbündel-Reaktoren anzutreffen sind (bis zu 20'000 parallel geschaltete Rohre von typischerweise 3 m Länge bei etwa 28 mm innerem Reaktorrohrdurchmesser). Eine weitere Möglichkeit ist der Einbau von Kühlflächen im Festbett, was aber bezüglich Konstruktion, Katalysatorwechsel und Druckfestigkeit mit Einschränkungen verbunden ist. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit, an der Außenseite der Reaktorrohre Rippen anzubringen.

Die andere Möglichkeit zur Verbesserung der Wärmeabfuhr ist die Erhöhung des globalen Wärmedurchgangskoeffizienten. Sehr häufig wird dafür die Strömungsgeschwindigkeit um die mit Katalysator gefüllten Reaktorrohre durch mantelseitige Einbauten erhöht, wobei Kurzschlußströme vermieden und der Druckabfall optimiert werden muss [24-26]. Eine andere Möglichkeit, die Umströmung der Rohre und damit den Wärmeübergang positiv zu beeinflussen, ist verschiedenen Simulationen zufolge das Aufbringen poröser Substrate auf die Oberflächen [27, 28]. Dagegen haben verschiedene Autoren experimentell den Effekt von an der Rohrinne-seite quer oder verdreht zur Strömungsrichtung angebrachten Rippen untersucht [29, 30] und fanden dabei eine Verbesserung des Wärmeübergangs, die aber von einem höheren Druckabfall begleitet war. In die gleiche Richtung zielt die Aufbringung von welligen Strukturen bzw. das Verdrehen der Rohre [29, 31-33]. Allerdings muß auch hier der Vorteil beim Wärmeübergang immer mit einem höheren Druckverlust bezahlt werden.

Eine sehr deutliche Verbesserung des Wärmeübergangs kann erreicht werden, indem der Katalysator direkt auf die Reaktorwand aufgetragen wird. Dadurch fällt sowohl an der Katalysatorkornoberfläche als auch an der Reaktorwand die sehr langsame Wärmeleitung durch laminare Grenzschichten weg und wird durch die deutlich höhere Wärmeleitung in einem festen Körper ersetzt. Zusätzlich ermöglichen gut leitende Trägermaterialien (z.B. Metalle) das axiale "Auseinanderziehen" und somit das "Verflachen" von lokal auftretenden Temperaturspitzen [34].

## 2.3 Verschiedene Sonderbauformen von Festbettreaktoren

Die im letzten Abschnitt dargestellten Möglichkeiten zur verbesserten Temperaturkontrolle von Festbettreaktoren haben zu teilweise sehr unterschiedlichen Bauformen geführt, deren Eigenheiten an einigen Beispielen diskutiert werden sollen.

### Wandreaktoren

Sogenannte Wandreaktoren, also Reaktorrohre, deren Innenseite dünn mit Katalysator beschichtet sind (Abb. 2.7), werden oft für kinetische Messungen verwendet, da sie einerseits bei äußerer Kühlung oder Beheizung eine optimale Temperaturkontrolle aufweisen und andererseits wegen der laminaren Strömung der Stoffübergang rein auf Diffusion begrenzt und daher sehr genau bekannt ist [36, 37]. Dies erleichtert die Analyse solcher Meßdaten wesentlich. Ein weiteres Einsatzgebiet ergibt sich, wenn in einem herkömmlichen Festbett-Reaktor die Beschränkung der Raum-Zeit-Ausbeute durch zu geringen Wärmetransport bei sehr stark endothermen Reaktionen so groß wird, daß der Einsatz eines Wandreaktors vorteilhaft ist [35]. Zusätzlich kann wegen der isothermen Bedingungen eine höhere Selektivität erreicht werden [38].

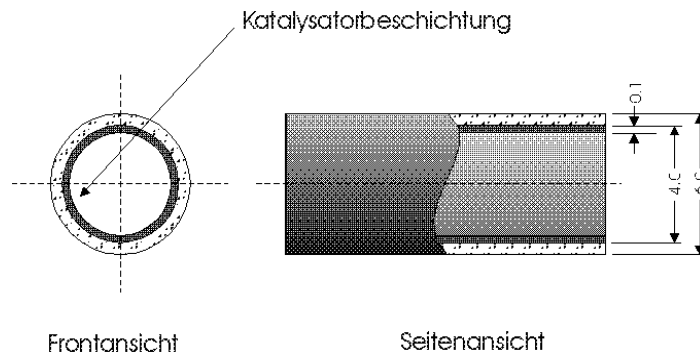


Abb. 2.7 Katalytischer Wandreaktor (aus [35])

Nachteilig kann sich aber die Beschränkung des Stoffübergangs rein auf Diffusion erweisen [39], die bei zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten limitierend wirkt. Dies und die recht kleinen Rohrdurchmesser (einige Millimeter), die notwendig werden, wenn in etwa die gleiche Katalysatormenge pro Reaktorvolumen erreicht werden soll wie in einem herkömmlichen Reaktor, erfordern bei großen Durchsätzen eine Parallelschaltung von sehr vielen Wandreaktoren. Ein weiteres Problem ist die Fixierung des Katalysators an einen druckfesten Apparateteil, die nur den Einsatz von langlebigen Katalysatoren ohne nennenswerte Deaktivierung sinnvoll macht. Dem stehen allerdings der sehr geringe Druckabfall und die verhältnismäßig einfache Herstellung und Abdichtung dieser Reaktoren gegenüber.



Eine Abwandlung des Wandreaktors schlägt [40] vor, indem das Kühl- oder Heizmedium rohrseitig geführt wird und thermisch leitende Katalysatoren als poröse Schicht auf die Mantelseite des Rohres aufgetragen werden. So kann der Stofftransport verbessert werden, da die Strömung mantelseitig turbulent verläuft. Dennoch gelten auch für den abgewandelten Wandreaktor die positiven Aspekte wie die Einschränkungen. Dies zeigt, daß optimierte Wandreaktoren nicht im allgemeinen eine Alternative zu herkömmlichen Festbettreaktoren darstellen können, sondern nur in engen Grenzen.

### Platten- und Mikroreaktoren

Platteneraktoren sind eine Weiterentwicklung der Wandreaktoren, die analog zum Unterschied zwischen Rohrbündel- und Platten-Wärmetauschern kompaktere Bauformen zuläßt. In einigen Fällen wird dabei auf der einen Plattenseite gekühlt oder beheizt, während auf der anderen Plattenseite die Reaktion abläuft [41-43]. Immer häufiger wird das Prinzip der katalytisch beschichteten Wand verdoppelt. Dabei sind beide Plattenseiten mit Katalysator beschichtet und ermöglichen die gleichzeitige Durchführung je einer endo- und einer exothermen Reaktion auf den beiden verschiedenen Plattenseiten (Abb. 2.8). Dies ermöglicht extrem hohe Wärmedurchgangsleistungen von bis zu  $10 \text{ kW/m}^2$  [44].

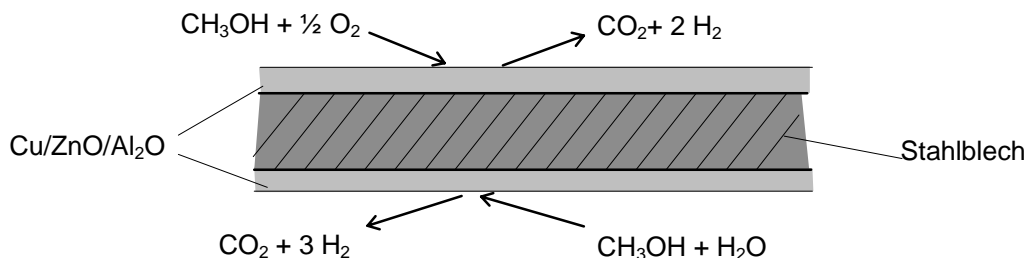


Abb. 2.8 Prinzip der beidseitig katalytisch beschichteten Platten (exotherme Methanol-Oxidation und endothermes Dampfreformieren als Beispiel)

Allerdings kommt es sehr darauf an, die beiden Reaktionsverläufe aneinander anzupassen, um die gleichzeitige Entstehung von hot-spots und cold-spots zu minimieren. Dies kann außer durch die üblichen Betriebsparameter (Konzentrationen, Eingangstemperaturen) durch Auswahl und Aktivität der Katalysatoren, durch die Strömungsführung (Gegenstrom, Gleichstrom oder Kreuzstrom) und die Wärmeleitfähigkeit der Platte beeinflusst werden [45]. Um die oben genannten Nachteile (Diffusionslimitierung) des Wandreaktors zu vermeiden, wurden verschiedene technische Lösungen entwickelt. Sowohl [46] als auch [47] verwenden herkömmliche, austauschbare Keramikmonolithe, wobei die verschiedenen Kanäle mit den Gasströmen mittels spezieller Verteilerköpfe einzeln angesteuert werden (Abb. 2.9). Eine ge-

eignete Reaktionsführung ermöglicht es dabei, die Temperatur im Bereich der Verteilerköpfe gering zu halten, was die Abdichtung erleichtert. Nachteilig ist hingegen, daß Keramikmonolithe nur bedingt druckfest sind. [48] verwendet aus mikrostrukturierten Platten aufgebaute Reaktorkörper, die Kanäle von 70 µm auf 100 µm Weite in Kreuzstromführung aufweisen. Die Abdichtung der Platten gegeneinander erfolgt dabei durch sogenanntes high temperature diffusion bonding, bei dem die Werkstücke so weit erhitzt werden, daß Kristallwachstum über die Grenzflächen hinweg auftritt und ein metallurgisch einheitlicher Körper entsteht. Der Katalysator wird erst nach diesem Schritt fest auf die Oberflächen aufgebracht, so daß wiederum nur langlebige Katalysatoren eingesetzt werden können. Durch diese Anordnung erwarten die Autoren, mit Gegenstromführung stöchiometrische Wasserstoff-Verbrennung sicher bei einer Leistungsdichte von 1 kW/cm<sup>3</sup> durchführen zu können [49].

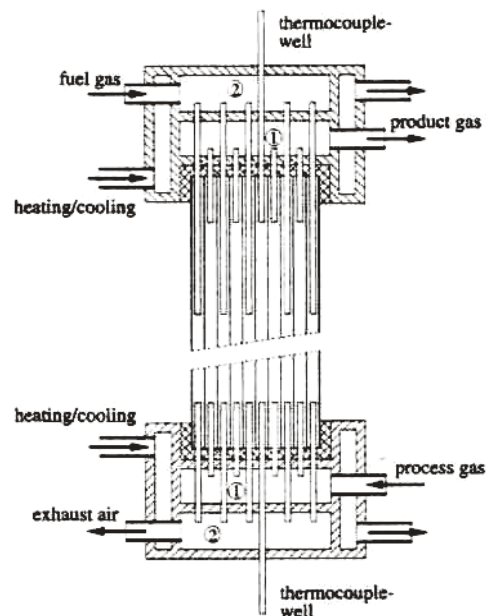


Abb. 2.9 Monolithreaktor für die Kopplung von Methan-Dampfreformierung und -Verbrennung [47]

### Autotherme Reaktoren

In autothermen Reaktorkonzepten, die endo- und exotherme Reaktionen so miteinander koppeln, daß die Gesamt-Reaktionsenthalpie gerade null wird, kommt dem Wärmeübergang eine noch größere Bedeutung zu, da hier die Konzentrationen nicht mehr frei einstellbar sind, sondern voneinander abhängen. Zu geringer Wärmetransport kann daher sehr starke innere Temperaturgradienten mit den schon genannten Folgen für Selektivität und Katalysatorstandzeiten bewirken. Ein gewisser Überblick über solche Konzepte, ihre Eigenheiten und Anwendungsgebiete ist in [50] zu finden.

Die einfachste Variante eines autothermen Reaktors ist ein Festbett, in dem alle Reaktionen nebeneinander ablaufen, wobei etwaige Temperaturspitzen hingenommen werden und die Wärmeumlagerung im wesentlichen durch die Konvektion erfolgt. Einen solchen Reaktor ist in [51] für die Kombination aus partieller Oxidation, Zersetzung und mit Wasser aus der Oxidation ablaufender Dampfreformierung von Methanol beschrieben. In einer späteren Version [52] wird eine feine Eduktverteilung in radiale Richtung mittels eines porösen Keramikrohres vorgeschlagen, so daß die Temperaturspitze verringert werden kann.

Ein neueres Konzept [53] kombiniert eine starke Verteilung des Feeds mit einem gut leitenden Katalysatorträger, der die Wärme durch Leitung verteilt. Hierzu ist es nötig, die Distanz, über die die Wärme geleitet werden muß, zu minimieren. Dies wird durch ein extrem kurzes (Länge 3 mm) Bett aus einer porösen Kupfermatrix gelöst, in die die Katalysatorkörner eingebettet sind, so daß das Gas in den Poren der Matrix an der Oberfläche der Körner ab-reagieren kann und dabei die Wärme an die Matrix abgegeben oder von ihr aufgenommen werden kann. Um bei der kurzen Bettlänge genügend Durchsatz haben zu können, wird die Bettquerschnittsfläche sehr groß gewählt. Durch Aufeinanderstapeln der Bett-Scheiben (Abb. 2.10) kann ein kompaktes Volumen erreicht werden. Die Maßstabsvergrößerung wird einfach durch Zugabe von weiteren Scheiben möglich. Dieser Aufbau erfordert allerdings eine extrem gleichmäßige Feedverteilung, die nur durch einen relativ großen Druckverlust in der Scheibe selber oder in einer vorgelagerten Schicht realisiert werden kann. In diesem Reaktor wird die Wärme weitgehend umverteilt, so daß keine nennenswerten Temperaturgradienten mehr gemessen werden können ( $< 10\text{ K}$ ). Der Katalysator ist in diesem Konzept nicht an druckfeste Apparate-teile gebunden; im Fall einer Katalysatordeaktivierung oder eines Bruches der Matrix kann die gesamte Kupfermatrix ausgetauscht und das druckfeste Gehäuse wiederverwendet werden.

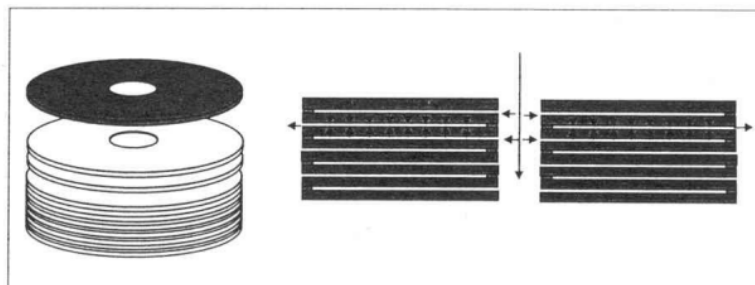


Abb. 2.10 Prinzipskizze des Kupfermatrix-Reaktors [53]

Das letzte hier vorgestellte Konzept greift die Flußumkehrung auf, die oftmals für die Eduktvorwärmung durch heiße Produktgase angewandt wird und kombiniert es mit doppelseitiger katalytischer Beschichtung eines Rohres

oder einer Platte. So hat [54] auf der Innenseite eines Keramikrohres einen Verbrennungskatalysator und auf der Außenseite einen Reformierungskatalysator aufgetragen. Die Wärme der Verbrennung wird durch die Rohrwand auf die Außenseite geleitet, wo sie für die Reformierung des am Rohrende umgelenkten Gasstroms zur Verfügung steht. Auf diese Weise kann die Temperaturspitze auf weniger als die Hälfte des Wertes gesenkt werden, der in einem mit Katalysator gefüllten Rohrreaktor gemessen wird. [55] verwendet statt der Rohre kompakte Plattenpakete aus Metall, die in ihrer Geometrie und Prägung hinsichtlich des Stoffübergangs optimiert werden können (Abb. 2.11). Eine Maßstabsvergrößerung ist durch einfaches Hinzufügen weiterer parallel geschalteter Platten in einem druckfesten, wiederverwertbaren Reaktorgehäuse möglich. Wenn nur ein Katalysator für sowohl die endo- als auch die exothermen Reaktionen verwendet wird (etwa für partielle Methanol-Oxidation und Dampfreformierung), kann ein noch ausgeglicheneres Temperaturprofil erreicht werden, da dann beide Reaktionen auf beiden Seiten gleichzeitig ablaufen können. Neben der Austauschbarkeit des Katalysators ist der sehr geringe Druckabfall ein weiterer Vorteil dieser beiden Konzepte.

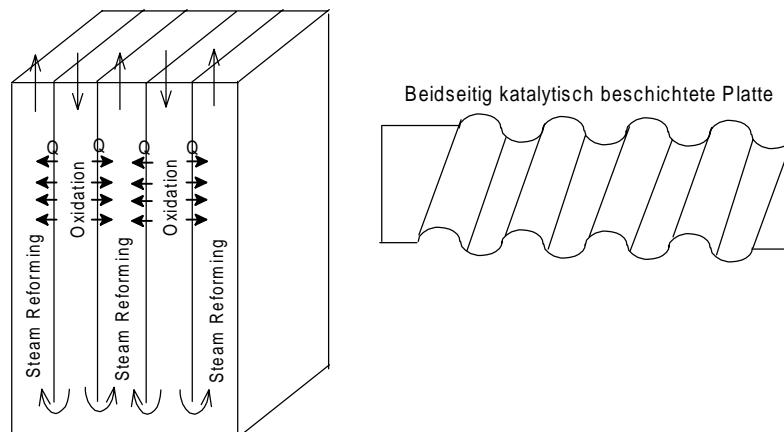


Abb. 2.11 Prinzipskizze des katalytischen Plattenreaktors

### 3. Der Einfluß von Katalysatorträgern auf den Wärmeübergang in Rohrbündel-Reaktoren

Da mantelseitig gekühlte bzw. beheizte Rohrbündelreaktoren sehr häufig anzutreffende Apparate für heterogen katalysierte Prozesse sind, sollen in diesem Kapitel die Möglichkeiten zur Verbesserung des Wärmeübergangs untersucht werden, die die Auswahl des Katalysatorträgermaterials bietet.

Hierzu wird ein kurzer Überblick über heute übliche Trägertypen (regellose Schüttungen, statische Mischer) und über deren Wärmeübertragungsverhalten gegeben. In weiteren Abschnitten werden das Funktionsprinzip einer neu entwickelten strukturierten Packung und vergleichende Experimente mit der neuen Packung und bekannten Katalysatorträgern vorgestellt.

#### 3.1 Regellose Schüttungen

Üblicherweise sind die Rohrbündelreaktoren für die heterogene Katalyse mit einer regellosen Schüttung aus Extrudatstücken, Kugeln, Hohl- oder Vollzylindern gefüllt. Diese Festbetten sind gekennzeichnet durch relativ hohe Druckabfälle und sehr komplexe Stoff- und Wärmetransportprozesse zwischen Hauptströmung, Katalysatorkornoberflächen und dem Korninneren einerseits und Wärmetransport durch die Reaktorwand andererseits. Aus diesem Grund werden die verschiedenen Parameter, die diese Transportprozesse beeinflussen, seit Jahrzehnten genau untersucht.

Ein wichtiger, immer wieder untersuchter Parameter ist die radiale Verteilung der Fluidgeschwindigkeit, die weitgehend proportional zur radialen Verteilung des Festbett-Lückengrades  $\varepsilon$  ist. Sowohl für Kugeln [56-58] als auch für Zylinder und Hohlzylinder [59] findet man in direkter Reaktorwandnähe einen sehr hohen lokalen Lückengrad, der dort einen hohen und in der Reaktormitte einen entsprechend niedrigeren Durchfluß des Mediums verursacht.

Ebenso variiert der lokale Lückengrad in axialer Richtung, wobei [60] sowohl für Kugeln als auch für Zylinder und Ringe fand, daß diese Variationen sich ausgleichen und keinen Einfluß auf das Wärmeübergangsverhalten haben, wenn das Bett lang genug ist. [61] zeigt mittels Simulation, daß bei sehr kurzen Festbetten (Länge  $\approx$  Durchmesser) solche Variationen im Festbett-Lückengrad zu erheblichen Ungleichheiten im Durchfluß und damit im Reaktionsverhalten führen können.

Zahlreiche Autoren untersuchen experimentell das Wärmeübergangsverhalten und den Druckabfall von regellosen Schüttungen; einen gewissen Überblick findet man in [62]. Verschiedene Autoren vernachlässigen die radialen

Gradienten im Sinne eines plug-flow-Modells und bestimmen einen globalen Wärmedurchgangskoeffizienten [60, 63]. Andere versuchen, durch Messung des radialen Temperaturprofils eine effektive radiale Wärmeleitung im Festbett und einen Übergangskoeffizienten an der Wand zu bestimmen [58, 64, 65]. Neueste Ansätze gehen von einer radialen Abhängigkeit sowohl der radialen als auch der axialen Wärmetransportparameter aus [66, 67]. Zum exakten Verständnis der Vorgänge in solchen Festbetten sollen Strömungs-Simulationen beitragen, die mit CFD-Programmen vorgenommen werden [68].

Allgemein kann man sagen, daß es ein für den Wärmeübergang nach außen optimales Verhältnis von Rohrdurchmesser zu Partikeldurchmesser gibt, nämlich zwischen 5 und 7.5 [29, 63, 69, 70]. Dabei fand [58], daß dies darauf zurückzuführen ist, daß der Wärmeübergang an der Wand mit größeren Rohr-/Partikeldurchmesser-Verhältnis zunimmt, hingegen der Wärmetransport im Bett schlechter wird.

Weiter zeigen viele Autoren, daß eine höhere Wärmeleitfähigkeit der Partikel den Wärmeübergang insgesamt verbessert, wobei dies allerdings nur für Partikel aus Vollmaterial gilt [64, 71]. Den besten Wärmeübergang zeigen regellos gebrochene Katalysatorstränge [58], gefolgt von Ringen bzw. Halbringen [63, 72].

Der Druckabfall in den Schüttungen steigt mit sinkendem Lückengrad, so daß regellos gebrochene Stränge den höchsten Druckabfall aufweisen, Ringe hingegen den niedrigsten [58, 63]. Wegen des großen Lückengrades an der Rohrwand nimmt der spezifische Druckabfall mit steigendem Rohr- zu Partikeldurchmesser-Verhältnis zu, erreicht aber einen Grenzwert, sobald die Randeffekte vernachlässigbar werden.

### **3.2 Statische Mischer als Katalysatorträger**

Aus den Untersuchungen zur Verbesserung des Wärmeübergangs in Rohrbündel-Wärmetauschern [73, 74] ist bekannt, daß statische Mischer den radialen Wärmetransport gegenüber Leerrohren deutlich verbessern können. Dies führte zur Entwicklung von mit Katalysator beschichteten statischen Mixern, die die radialen Transportprozesse im Rohr verbessern und durch Erzeugung von Turbulenz den Wärmeübergang (und ebenso den Stofftransport) von der Strömung auf die Katalysatoroberfläche intensivieren.

Sie bestehen aus gewellten, mit Katalysator beschichteten Blechen, die abwechselnd gegeneinander verdreht zu einer Struktur zusammengesetzt werden. Gegenüber den herkömmlichen Katalysatorschüttungen erreicht man

mit solchen offenen gekreuzten Wellstrukturen (sogenannte open cross-flow structures, OCFS) flachere radiale Konzentrations- und Temperaturprofile bei gleichzeitig immer noch deutlich geringerem Druckabfall [65]. Da sie allerdings das Fluid nur in der Ebene der Bleche vermischen, muß man kurze Stücke der Struktur immer um  $90^\circ$  verdreht hintereinander setzen.

[75, 76] haben die Stoff- und Wärmetransportphänomene zwischen Fluid und Strukturoberfläche untersucht und die Strömungen mittels Farbeindüsung sichtbar gemacht. Danach gibt es drei Hauptpfade für die Strömung. Die erste Teilströmung folgt im wesentlichen den Tälern in den gewellten Blechen von einer Reaktorwand zur anderen, wo sie dann in Kontakt mit der Wand treten kann (Fall a in Abb. 3.1). Die zweite Teilströmung windet sich wie ein Zopf um die Punkte, an denen die Täler zweier benachbarter Bleche aufeinanderliegen (Fall c in Abb. 3.1, Fall b zeigt eine idealtypische Kombination von a und c). Die dritte Teilströmung, die in Abb. 3.1 nicht gezeigt wird, verläuft im Spalt zwischen Struktur und Reaktorwand. Je nach Spaltbreite und Reynoldszahl kann diese Strömung mehr oder weniger turbulent ausfallen [65].

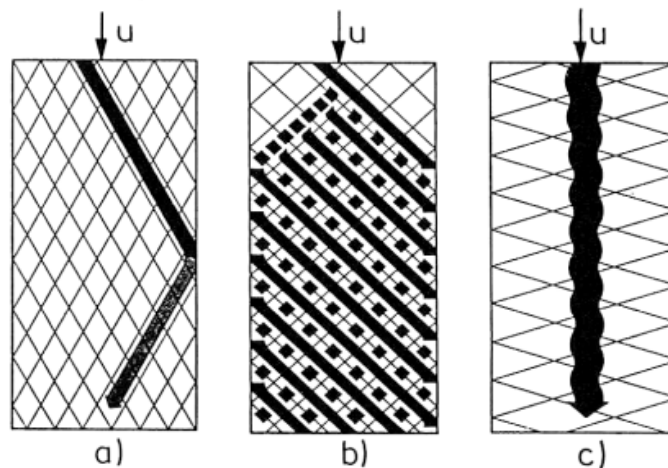


Abb. 3.1 Strömungspfade in offenen, gekreuzten Wellstrukturen [75]

Diese offenen Katalysatorträgerstrukturen weisen allerdings in Experimenten zwar einen deutlich geringeren Druckabfall (um etwa einen Faktor 3 - 5), aber keinen signifikant besseren Wärmeübergang an die Reaktorwand auf als regellose Schüttungen [58]. Zudem nimmt der Wärmeübergang mit zunehmender Spaltweite ab, wie sowohl durch Experiment als auch durch CFD-Simulation gezeigt wurde [77].

### 3.3 Neu entwickelte strukturierte Packung

Um den Wärmeübergang der strukturierten Packung zu verbessern, wurden in dieser Arbeit die offenen Wellstrukturen weiterentwickelt. Die Grundidee war dabei, mit dem gesamten Fluidstrom zum Wärmeaustausch an der Reaktorwand beizutragen und so die Ausbildung einer starken laminaren Schicht an der Wand zu vermindern, da diese den größten Wärmetransportwiderstand darstellt. Um dies zu erreichen, muß der "Zopfströmungsanteil" innerhalb der Packung vermieden werden, was durch Schließung der Kanäle gegeneinander geschehen kann. Man erreicht so eine Strömungsführung, die dem Fall a) in Abb. 3.1 entspricht.

Dieses Schließen der Kanäle kann relativ einfach durch Einsetzen von jeweils einem ebenen, mit Katalysator beschichteten Blech zwischen die gewellten Bleche geschehen; es sind aber noch weitere Konstruktionen denkbar [78]. Zur Realisierung der dreidimensionalen Vermischung ist es auch bei diesen Strukturen nötig, die Packungselemente jeweils um  $90^\circ$  gedreht in den Reaktor einzusetzen.

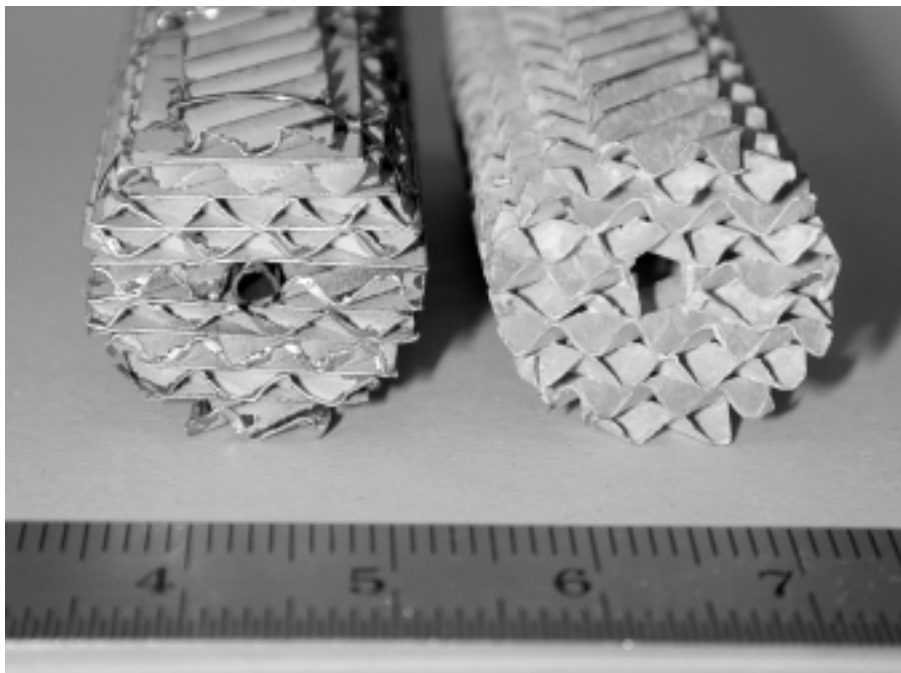


Abb. 3.2 Strukturierte Katalysatorträger: offene Struktur (rechts) und neuentwickelte Struktur mit geschlossenen Kanälen (links)

Mit einer solchen Packung wird es nicht nur möglich, den gesamten Fluidstrom zum radialen Transport und zur Störung der laminaren Grenzschicht an der Rohrwand einzusetzen, sondern auch, by-pass-Ströme zu vermeiden, da der Strömungsquerschnitt im Spalt zwischen Struktur und Reaktorwand weitgehend für die Umlenkung des Fluidstroms von einer Packungsebene in die beiden benachbarten benötigt wird.



## Visualisierung des Funktionsprinzips

Um die Veränderung der Strömungsverhältnisse in der Struktur durch den Einbau von ebenen Zwischenblechen sichtbar zu machen, wurde mittels Reynolds-Analogie ein Modell dimensioniert, das in einem Wasserkanal (am Institut für Fluidodynamik der ETH Zürich) getestet werden konnte. In diesem Wasserkanal wird das Wasser mittels einer Pumpe im Kreislauf gefahren, wobei der Fluß durch das Pumpengetriebe und ein Schütz eingestellt werden kann. Farbeindüsung macht den Strömungsverlauf sichtbar.

Die ebenen und gewellten Bleche des Strukturmodells sind aus 0.5 mm-Stahlblech gefertigt, die Reaktorwand wird durch eine transparente Fläche repräsentiert. Die Lagenhöhe der gewellten Schichten beträgt etwa 1 cm, die Breite 12 cm und die Länge 14 cm. Der Spalt zwischen Struktur und (transparenter) Reaktorwand kann auf 5 mm bzw. 1 cm eingestellt werden. Die Farbeindüsung wurde durch ein  $\frac{1}{16}$ -Zoll-Rohr vorgenommen, dessen Position in der Höhe verstellbar ist. Die Abb. 3.3 zeigt das Modell im Detail und seinen Einbau in den Wasserkanal. Die Abb. 3.4 zeigt einen Schnitt durch das Modell und die Blickrichtung für die Aufnahmen.

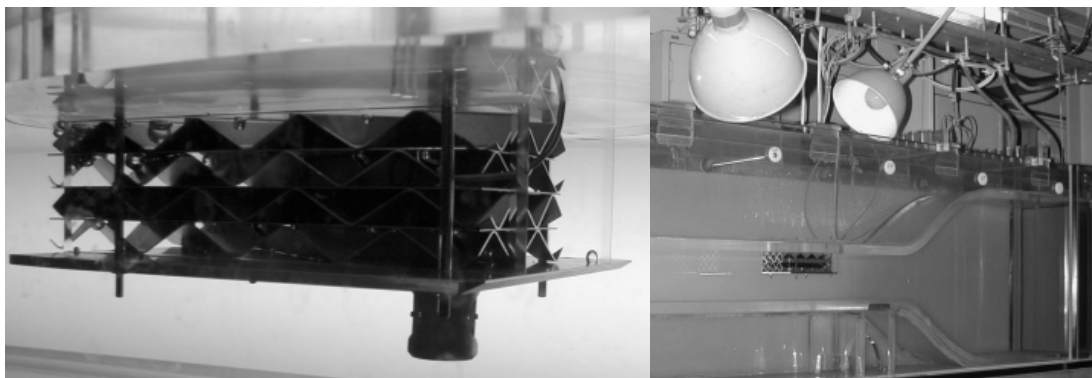


Abb. 3.3 Modell für die Visualisierungsexperimente

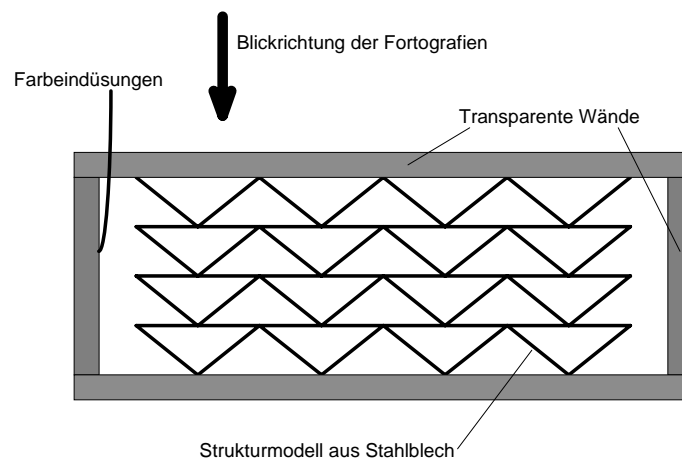


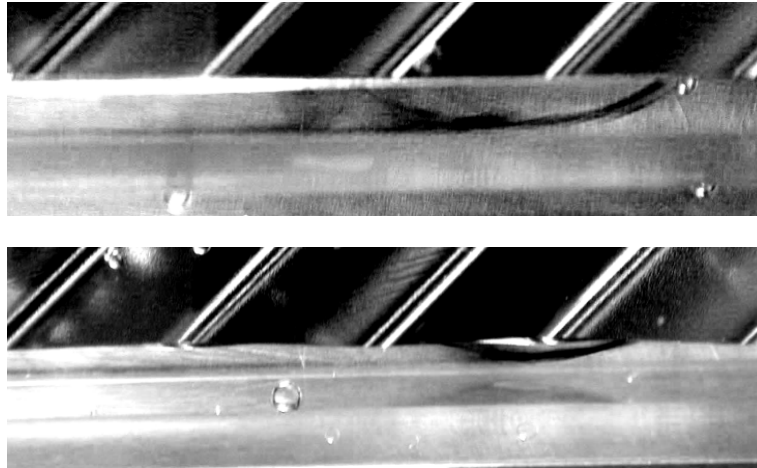
Abb. 3.4 Schnitt durch das Modell

Mittels Flügelrad-Anemometer wurden für verschiedene Schützöffnungen die Strömungsgeschwindigkeiten im Wasserkanal mit und ohne Modelleinbau gemessen, um auf diese Weise den Fluß durch das Modell und damit die sich einstellenden Reynoldszahlen zu bestimmen. Dabei ist zu beachten, daß die bestimmten Reynoldszahlen einen Fehlerbereich von etwa  $\pm 25\%$  haben, da zwei große Ströme mit einer relativ kleinen Differenz voneinander abgezogen werden.

Es wurden vier Experimente vorgenommen, bei denen jeweils die Strömungsgeschwindigkeiten variiert und die Strömungsverhältnisse in der Struktur einmal mit und ohne Zwischenblech für die verschiedenen Reynoldszahlen sichtbar gemacht wurden. Das erste Experiment sollte die Reichweite des aus der Struktur austretenden Fluidstroms zeigen. Im zweiten und dritten Experiment sollten die Unterschiede der jeweiligen Strömungen im Spalt zwischen Struktur und Reaktorwand untersucht werden. Da durch den abwechselnden Aufbau der Lagen aus einer Lage die Strömung aus der Struktur austritt und in die beiden benachbarten Lagen wieder eintritt, wurde die Farbeindüsung einmal in Höhe des Fluidaustrittes aus der Struktur und einmal in Höhe des Fluideintrittes in die Struktur vorgenommen. Für das vierte Experiment wurde die Spaltbreite verdoppelt, um den Einfluß der Spaltbreite zu beobachten.

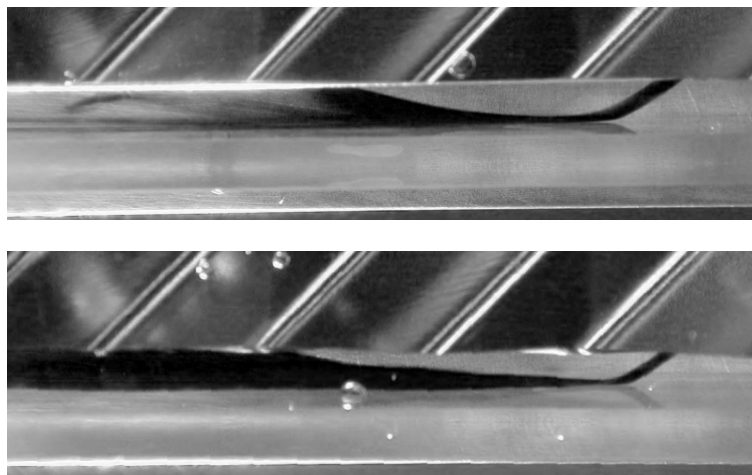
Es ergaben sich Strömungsgeschwindigkeiten von 2 cm/s bis 12 cm/s, die auf den hydraulischen Durchmesser bezogenen Reynoldszahlen von  $Re_{dhy} \approx 170$ ,  $\approx 330$ ,  $\approx 500$ ,  $\approx 600$  bzw.  $\approx 330$  bis  $\approx 1100$  entsprachen. Die zugehörigen Abbildungen zeigen immer einen Blick von oben auf den Spalt zwischen Struktur und Wand. Die Wand befindet sich dabei in der Abbildung unten, die Struktur oben. Die Strömung verläuft von rechts nach links. Die jeweils obere Abbildung zeigt den Fall der Struktur mit Zwischenblechen (also die in dieser Arbeit entwickelte Packung) und die jeweils untere Abbildung den Fall der offenen Struktur ohne Zwischenblech (also z.B. eine KATAPAK-MK<sup>®</sup> von Sulzer Chemtech).

Im ersten Experiment wurde der Farbstoff direkt in ein "Tal" innerhalb der Struktur eingedüst. Wie man in Abb. 3.5 ( $Re_{dhy} \approx 600$ ) gut sehen kann, erreicht die Farbstoffsträhne, die die offene Struktur verläßt, nicht die Wand, an der im Realfall der Wärmeaustausch stattfände, sondern verschwindet, vom bypass-Strom im Spalt verdrängt, direkt wieder in der Packung. Die neuentwickelte Struktur mit den geschlossenen Kanälen richtet hingegen die Strömung aus der Packung gegen die Reaktorwand und kann so den Wärmeübergang verbessern.



*Abb. 3.5 Farbeindüsung innerhalb der Struktur bei  $Re_{dhy} \approx 600$  (neuentwickelte Struktur oben, offene Packung unten)*

Bei kleineren Reynoldszahlen (Abb. 3.6,  $Re_{dhy} \approx 170$ ) wird dieser Effekt schwächer. Dennoch ist zu erkennen, daß im Fall der offenen Struktur sich die Farbstoffsträhne mit dem by-pass-Strom vermischt und so im Realfall den erreichbaren Temperaturgradienten und damit den Wärmeübergang verringern würde. Im Fall der neuentwickelten Struktur wird die Farbstoffsträhne direkt von den aus den benachbarten Kanälen austretenden Stromfäden verdrängt, so daß die erreichbare Temperaturdifferenz maximal wird.



*Abb. 3.6 Farbeindüsung innerhalb der Struktur bei  $Re_{dhy} \approx 170$  (neuentwickelte Struktur oben, offene Packung unten)*

Im zweiten Experiment wurde der Farbstoff direkt in Wandnähe eingedüst, und zwar in der Höhe, in der das Fluid aus der Packung austritt. Abb. 3.7 bestätigt die Beobachtung aus dem vorherigen Experiment. Bei niedrigen

Reynoldszahlen ( $\approx 170$ ) verbleibt der Farbstoff im Fall der offenen Packung im by-pass-Strom an der Wand entlang, während die neuentwickelte Struktur die Farbstoffsträhne sozusagen “absaugt”, also für einen Austausch der Stromfäden an der Wand sorgt. Dieser Effekt nimmt mit steigenden Reynoldszahlen ab, bleibt aber dennoch sichtbar (Abb. 3.8).

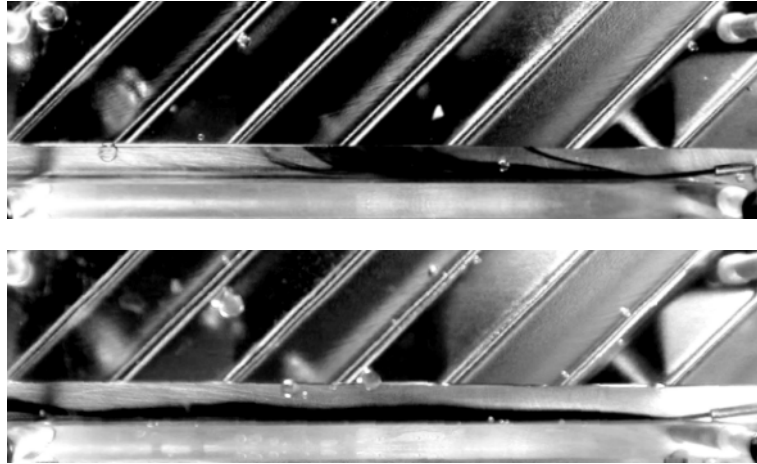


Abb. 3.7 Farbeindüsung in den Spalt in Höhe des Fluidaustrittes bei  $Re_{dhy} \approx 170$   
(neuentwickelte Struktur oben, offene Packung unten)

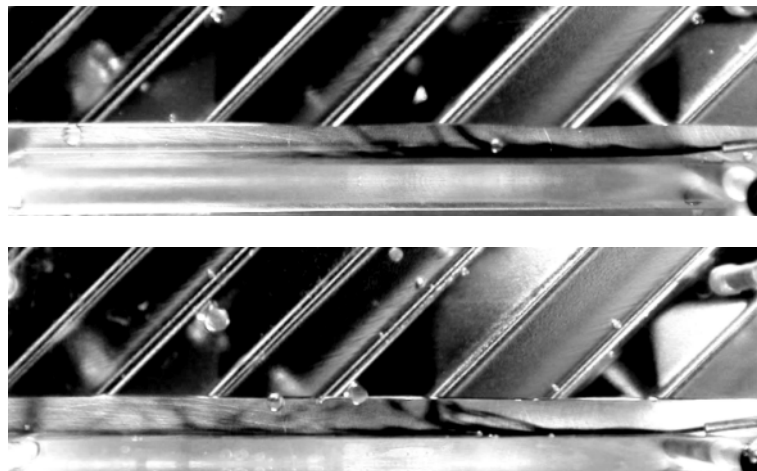


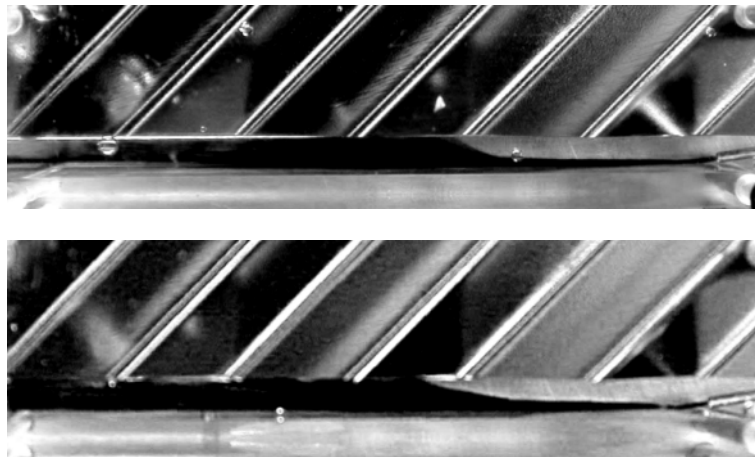
Abb. 3.8 Farbeindüsung in den Spalt in Höhe des Fluidaustrittes bei  $Re_{dhy} \approx 600$   
(neuentwickelte Struktur oben, offene Packung unten)

Das dritte Experiment entspricht dem zweiten, allerdings wurde die Farbe in der Höhe eingedüst, in der die Strömung in die Struktur eintritt. In dieser Ebene wird bei hohen Reynoldszahlen (Abb. 3.9,  $Re_{dhy} \approx 600$ ) der Effekt des “Absaugens” deutlich sichtbar. Die Farbstoffsträhne verbleibt im Fall der neuentwickelten Struktur viel weniger lang im Spalt, sondern wird sofort verdrängt, während es im Fall der offenen Struktur zu einer Vermischung mit

dem by-pass-Strom kommt. Dieser Effekt wird mit kleineren Flüssen schwächer, aber bleibt selbst bei  $Re_{d_{hy}} \approx 170$  noch sichtbar (Abb. 3.10).



*Abb. 3.9 Farbeindüsung in den Spalt in Höhe des Fluideintrittes bei  $Re_{d_{hy}} \approx 600$   
(neuentwickelte Struktur oben, offene Packung unten)*



*Abb. 3.10 Farbeindüsung in den Spalt in Höhe des Fluideintrittes bei  $Re_{d_{hy}} \approx 170$   
(neuentwickelte Struktur oben, offene Packung unten)*

Im vierten Experiment wurde gegenüber dem dritten Experiment nur die Breite des Spaltes zwischen Struktur und Wand verdoppelt. Wie man deutlich sieht, vergrößert sich damit auch der by-pass Strom, so daß der "Absaug-Effekt" der neuentwickelten Packung erst ab etwa  $Re_{d_{hy}} \approx 500$  wirksam wird, während im Fall der offenen Struktur die Turbulenz mit der Reynoldszahl zunimmt (Abb. 3.11 bis Abb. 3.13).



Abb. 3.11 Farbeindüsung in verbreiterten Spalt in Höhe des Fluideintrittes bei  $Re_{dhy} \approx 330$  (neuentwickelte Struktur oben, offene Packung unten)

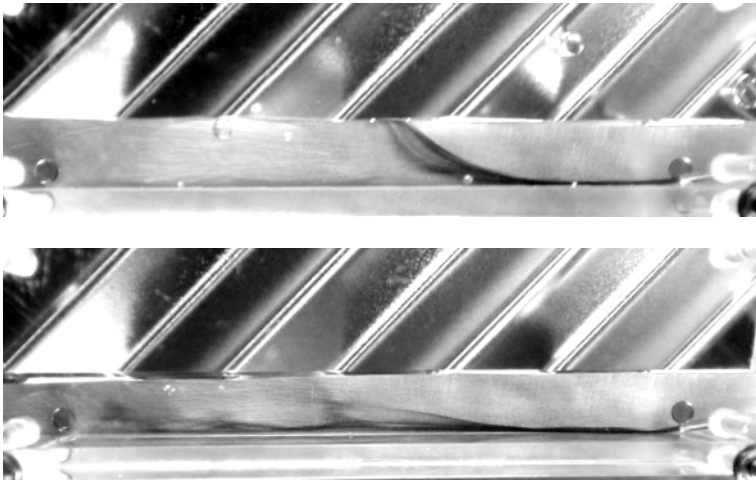


Abb. 3.12 Farbeindüsung in verbreiterten Spalt in Höhe des Fluideintrittes bei  $Re_{dhy} \approx 500$  (neuentwickelte Struktur oben, offene Packung unten)

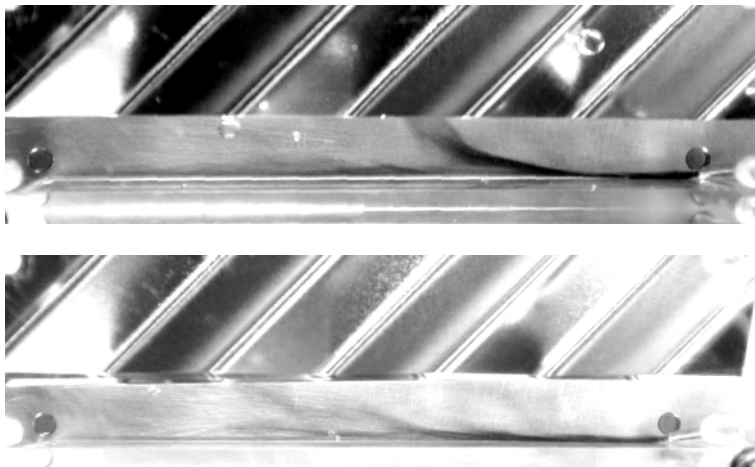


Abb. 3.13 Farbeindüsung in verbreiterten Spalt in Höhe des Fluideintrittes bei  $Re_{dhy} \approx 1100$  (neuentwickelte Struktur oben, offene Packung unten)

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Packungen vom Typ der offenen gekreuzten Wellstrukturen (OCFS), ähnlich wie Schüttungen von Partikeln, ein gutes Fluid-Mischverhalten innerhalb der Struktur, aber eine deutliche Randgängigkeit mit schwacher Turbulenzausbildung im Spalt zwischen Struktur und Wand aufweisen. Demgegenüber erzeugt die neuentwickelte Packung durch ihre geschlossenen Kanäle ein zwar quasi-laminare, aber direkt auf die Reaktorwand ausgerichtete Strömung und vermag so den Wärmeübergang zu verbessern. Die beiden Effekte, die einmal bei niedrigen Reynoldszahlen (Verdrängungseffekt in Höhe des Fluidaustrittes) und einmal bei höheren Reynoldszahlen (Absaugeneffekt in Höhe des Fluideintrittes) auftreten, lassen erwarten, daß sich im gesamten Reynoldszahlbereich ein Vorteil für die neuentwickelte Packung zeigt.

### 3.4 Experimentaufbau für die Wärmeübergangsmessungen

Um die Wirksamkeit der im letzten Abschnitt gezeigten Veränderung der Strömung durch den Einbau von Zwischenblechen zu zeigen, wurde ein Experiment vorgenommen, das die globalen Wärmedurchgangskoeffizienten der offenen Struktur, der neuentwickelten Struktur und einer herkömmlichen Schüttung aus Kugeln in einem realen Reaktorsystem bestimmen sollte. Zusätzlich wurde der Druckabfall gemessen. Dabei wurden die Lagenhöhe der beiden Packungen und der Radius der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln so gewählt, daß der hydraulische Durchmesser für alle etwa gleich war. Tab. 3.1 gibt einen Überblick über die getesteten Katalysatorträger:

Typ	Lieferant	Abmessungen	$\rho_{\text{Schüttung}} [\text{kg/m}^3]$	Lückengrad $\epsilon$
Neue Packung	Eigenbau	$\varnothing$ 18.8 x 50 mm, $h_{\text{Lage}} = 1.7$ mm	485	0.86
katapak-MK <sup>®</sup>	Sulzer	$\varnothing$ 18.8 x 50 mm, $h_{\text{Lage}} = 1.7$ mm	405	0.89
MM30S	UOP	$d_p = 1.8$ mm	526	0.46

Tab. 3.1 Überblick Katalysatorträger

Die verschiedenen Katalysatorträger wurden in einen Reaktor von 50 cm Länge, 19 mm Innen- und 27 mm Außendurchmesser eingesetzt. Die Bettlänge betrug 35 cm, was sieben Packungsabschnitten à 50 mm entspricht, die je 90° um die Reaktorachse gedreht eingesetzt wurden. Sandbetten, Siebe und eine Glaswatteschicht je am Reaktor Anfang und -ende sorgten für eine gleichmäßige Fluidverteilung. Die Wärme wurde von außen mittels dreier elektrisch beheizter Metallblöcke zugeführt. Ein verschiebbares Thermoele-

ment in einem 2.5 mm-Schutzrohr ermöglichte es, das axiale Temperaturprofil in der Reaktormitte zu messen. Abbildung Abb. 3.14 zeigt schematisch den Experimentaufbau.

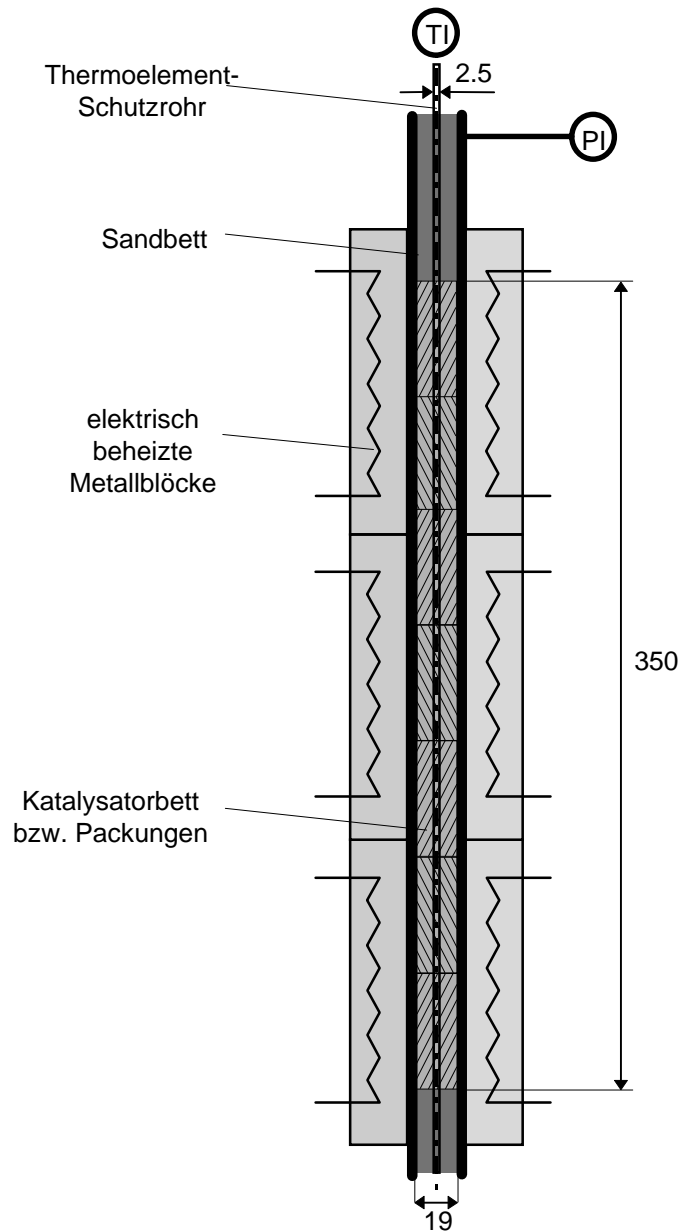


Abb. 3.14 Experimentaufbau zur Messung des Wärmeübergangsverhaltens der verschiedenen Katalysatorträger

Um etwaige Wärmeübertragung durch Strahlung vernachlässigbar gering zu halten, wurde Luft bei einer Heiztemperatur von nur 120°C erwärmt. Die Luftmassenströme zwischen 5 - 100 NI/min (Massenstromdichte  $G$  zwischen 0.33 kg/m<sup>2</sup>s und 6.6 kg/m<sup>2</sup>s) entsprachen dabei den Massenströmen im großtechnischen Maßstab.



Das axiale Temperaturprofil wurde alle 2.5 cm gemessen und anschließend ausgewertet. Unter der Annahme, daß axiale Wärmeleitung vernachlässigbar ist und der gesamte Wärmetransportwiderstand an der Wand liegt, es also keine thermischen Gradienten in radialer Richtung gibt, erhält man folgende Gleichung zur Beschreibung der Wärmebilanz:

$$\ln\left(\frac{T_z - T_{Wand}}{T_{z=0} - T_{Wand}}\right) = -\frac{4 \cdot U}{d_i \cdot G \cdot c_p} \cdot (z - z_0) \quad (3.1)$$

Wenn man nun die Werte für  $\ln\left(\frac{T_z - T_{Wand}}{T_{z=0} - T_{Wand}}\right)$  gegen die Reaktorlänge  $z - z_0$  aufträgt, kann man aus der Steigung der sich ergebenden Geraden den globalen Wärmedurchgangskoeffizienten  $U$  ermitteln.

### 3.5 Ergebnisse und Auswertung

Abb. 3.15 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Wie man sieht, weist die neuentwickelte Packung das beste Wärmeübertragungsverhalten auf. Diese Überlegenheit der neuen Packungen gegenüber den katapak-MK<sup>®</sup> auch bei hohen Reynoldszahlen ist mit der vollständigen Ausrichtung der Fluid-Ströme in radialer Richtung zu erklären. Hingegen findet man für die Kugelschüttung die niedrigsten Wärmedurchgangskoeffizienten.

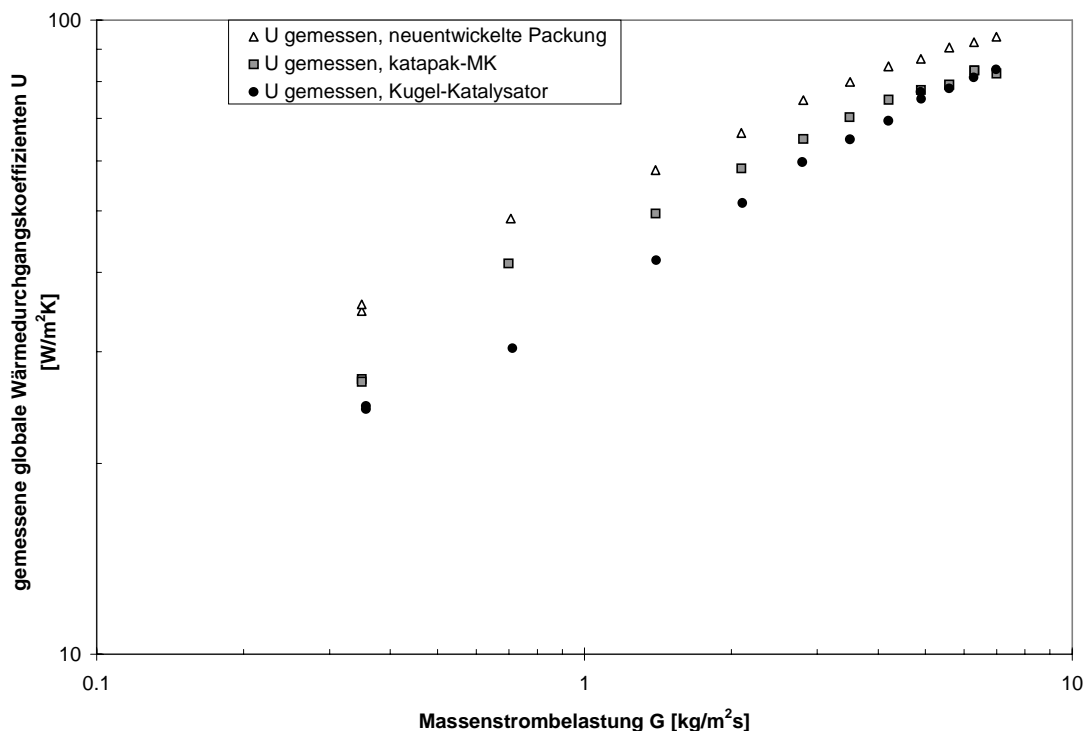


Abb. 3.15 Gemessene globale Wärmedurchgangskoeffizienten (unkorrigiert)

### Vergleichsexperiment zur Bestimmung des äußeren Wärmetransportwiderstandes

Da bei der Beheizung durch anliegende Metallblöcke ein Wärmetransportwiderstand zwischen diesen und dem Reaktorrohr vorliegen kann, war es notwendig, in einem Vergleichsexperiment den äußeren Wärmeübergangskoeffizienten zu bestimmen. Hierzu wurden die verschiedenen Katalysatorträger bei kleineren Durchflüssen (0.5 - 10 NI/min Stickstoff) in einem Rohr mit minimalem äußeren Wärmeübergangswiderstand getestet. Der hohe äußere Wärmeübergangskoeffizient wurde dadurch erreicht, daß ein sehr dünnwandiges Aluminiumrohr ( $s_{\text{Wand}} = 0.5 \text{ mm}$ ) in der isothermen Zone eines fluidisierten Sandbad beheizt wurde. Die Heiztemperatur von  $90^\circ\text{C}$  und der wegen der kleineren Durchflüsse geringe Druckabfall ermöglichten es, für die Stickstoffzuleitung und -abfuhr Teflonadapter zu verwenden und so den störenden Einfluß größerer thermisch träger Flansche etc. zu vermeiden. Abb. 3.16 zeigt schematisch den Aufbau dieses Vergleichsexperimentes.

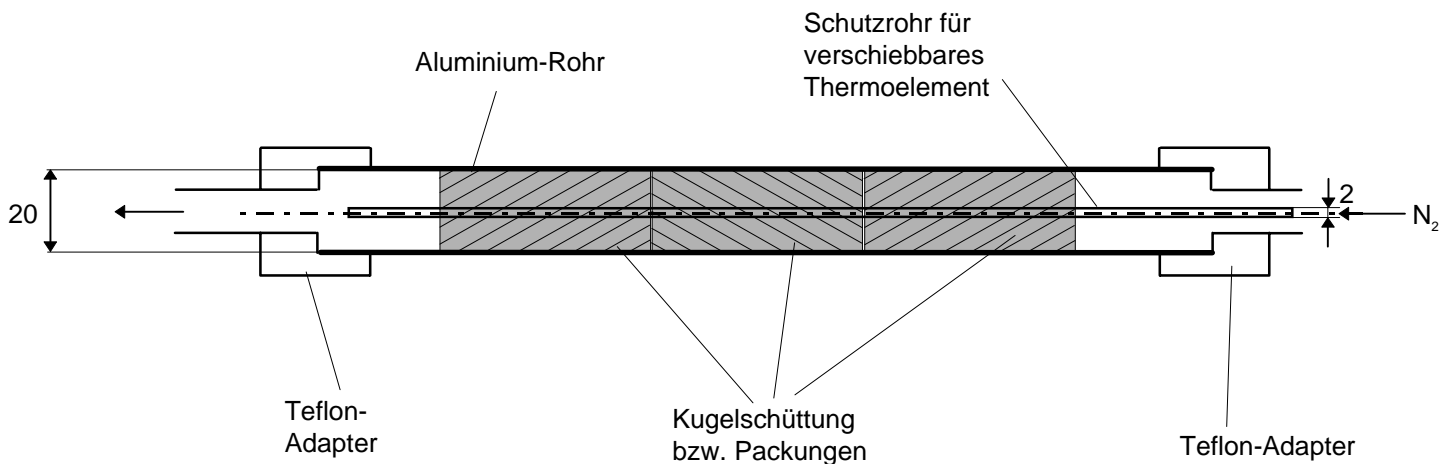


Abb. 3.16 Aufbau des Vergleichsexperiments zur Ermittlung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten

Die Auswertung der gemessenen Temperaturprofile wurde wie beim ersten Wärmeübergangsexperiment vorgenommen. In Abb. 3.17 sind die Ergebnisse der beiden Experimente in einem Diagramm gezeigt. Wie man deutlich erkennen kann, stimmen die ermittelten globalen Wärmedurchgangskoeffizienten der beiden Experimente bei gleichen Massenflußdichten nicht überein.

Da die im Aluminiumrohr gemessenen Wärmedurchgangskoeffizienten  $U$  wegen des vernachlässigbaren äußeren Transportwiderstandes im Sandbad praktisch den inneren Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_{\text{innen}}$  entsprechen, kennzeichnet dieser Versatz genau den äußeren Wärmetransportwiderstand am Reaktorrohr. Dieser setzt sich wiederum aus dem Wärmeübergangs-

koeffizienten zwischen Metallblöcken und Reaktorwand und dem Wärmeleitungs-widerstand der Reaktorwand zusammen:

$$U^{-1} = (\alpha_{\text{außen}}^{-1} + s_{\text{Wand}} \cdot \lambda_{\text{Wand}}^{-1} + \alpha_{\text{innen}}^{-1}) \quad (3.2)$$

Durch Vergleichen findet man, daß die im Reaktorrohr gemessenen globalen Wärmedurchgangskoeffizienten  $U$  mit einem äußeren Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_{\text{außen}}$  von  $165 \text{ W/m}^2\text{K}$  korrigiert werden müssen, um die inneren Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_{\text{innen}}$  zu erhalten, die alleine den Unterschied im Wärmeübergangsverhalten der verschiedenen Katalysatorträger ausmachen. Das Ergebnis ist in Abb. 3.18 dargestellt.

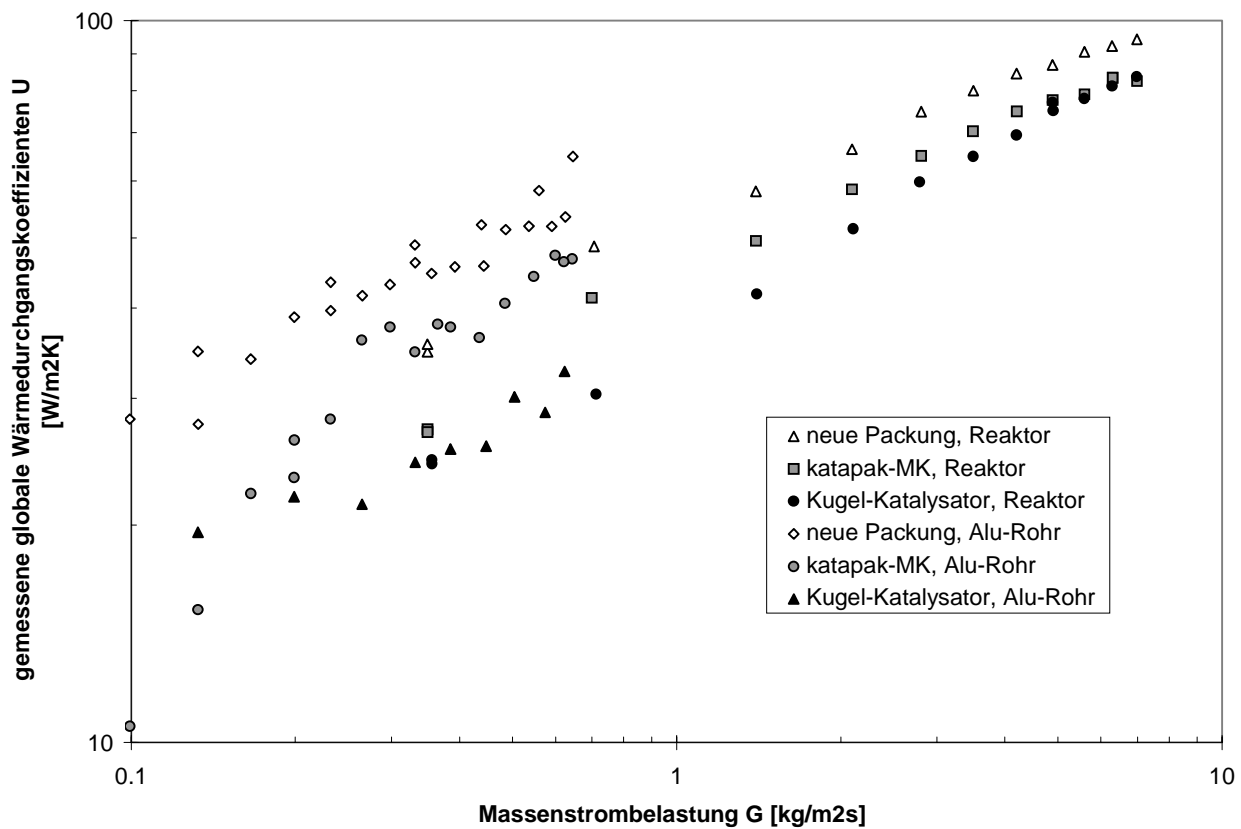


Abb. 3.17 Vergleich der gemessenen globalen Wärmedurchgangskoeffizienten  $U$  aus beiden Experimenten

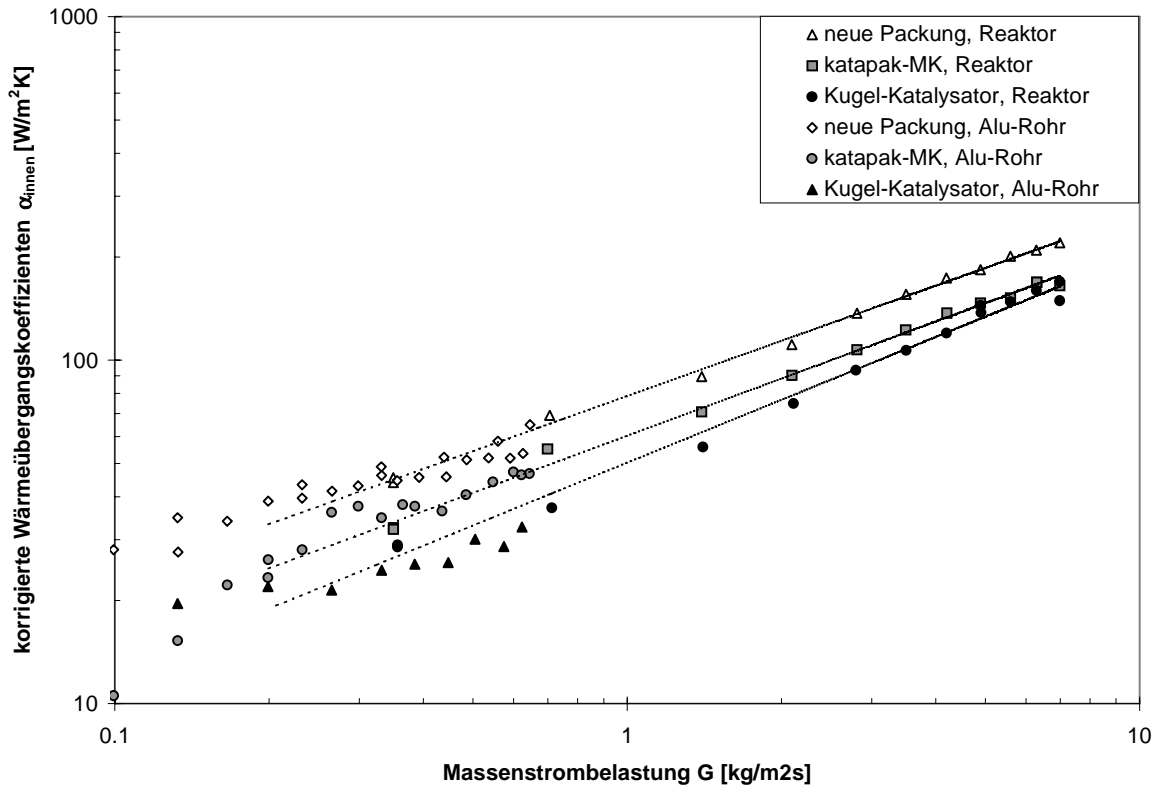


Abb. 3.18 Vergleich der korrigierten Wärmeübergangskoeffizienten am Reaktorrohr und der gemessenen innenseitigen Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_{\text{innen}}$  aus dem Vergleichsexperiment

### Nusselt-Reynolds-Prandtl-Analogie

Um die so gewonnenen Ergebnisse in polytropen Experimenten mit chemischer Reaktion verwenden zu können, wurde das Wärmeübertragungsverhalten dieser drei Katalysatorträger einer genaueren Analyse unterzogen.

Gesucht wurde eine Nusseltzahl-Reynoldszahl-Prandtlzahl-Beziehung, die es erlaubt, ein mit einem Medium und in einem bestimmten Temperatur- und Druckbereich gemessenes Wärmetransportverhalten auf andere Medien und Temperaturbereiche zu übertragen, wobei sich allerdings der Rohrdurchmesser nicht ändern darf. Solche Beziehungen haben die Form:

$$\text{Nu} = C \cdot \text{Re}_p^x \cdot \text{Pr}^y \quad (3.3)$$

mit:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha_{\text{innen}} \cdot d_p}{\lambda_{\text{Fluid}}} \quad (3.4)$$

$$\text{Pr} = \frac{c_p \cdot \eta}{\lambda_{\text{Fluid}}} \quad (3.5)$$

$$\text{Re}_p = \frac{G \cdot d_p}{\eta} \quad (3.6)$$

Hierin ist C eine Konstante. Der Exponent der Reynoldszahl findet sich in der Geraden in Abb. 3.18, derjenige der Prandtl-Zahl ist üblicherweise  $\frac{1}{3}$  [73]. Daher kann man für Rohre mit einem Innendurchmesser von 19 mm für diese Katalysatorträger folgende Nusseltzahl-Reynoldszahl-Prandtlzahl-Beziehung aufstellen:

Kugel-Katalysator MM30S:  $\text{Nu} = 0.223 \cdot \text{Re}_p^{0.6109} \cdot \text{Pr}^{0.333}$

katapak-MK<sup>®</sup>:  $\text{Nu} = 0.339 \cdot \text{Re}_p^{0.5523} \cdot \text{Pr}^{0.333}$

neuentwickelte Packung:  $\text{Nu} = 0.480 \cdot \text{Re}_p^{0.5334} \cdot \text{Pr}^{0.333}$

Es sei darauf hingewiesen, daß die Exponenten der Reynoldszahlen so genau angegeben werden müssen, weil Rundungen wegen der Exponentialfunktion zu nicht zu vernachlässigenden Fehlern führen. Die Exponenten für die neuentwickelte Packung und die katapak-MK<sup>®</sup> sind recht ähnlich, wie aufgrund der Strömungsuntersuchungen erwartet wurde. Daher läßt sich das Wärmeübergangsverhaltens direkt anhand der beiden Konstanten C miteinander vergleichen. Man findet einen deutlichen Vorteil der neuen Mischer um etwa 25% - 30%. Allerdings wird dieser Vorteil mehr oder weniger durch die äußeren Wärmeübergangskoeffizienten vermindert; im Extremfall, wenn der äußere Transportwiderstand der limitierende Faktor ist, kann er fast verschwinden.

### Druckabfall

Abb. 3.19 zeigt die gemessenen Druckabfälle. Diese müssen jedoch noch um den Druckabfall der Sandbetten, Siebe und Wattepackungen korrigiert werden, da es nicht möglich war, den Druck direkt im Bereich der Kugelschüttung bzw. der Packung zu messen. Wegen der Kompressibilität des Mediums (Luft) und der Tatsache, daß diese Sandbetten etc. für die Vergleichsmessung neu gepackt wurden, ist diese Korrektur mit einem relativ großen systematischen Fehler behaftet. Die erhaltenen spezifischen Druckabfälle können daher nur für den Vergleich der Katalysatorträger untereinander, aber nicht zur Prüfung anderer Experimentergebnisse verwendet werden.

Unter Beachtung dieser Einschränkung findet man, daß die beiden Packungen etwa den gleichen Druckabfall aufweisen, der aber nur  $\frac{1}{5}$  desjenigen der Kugelschüttung beträgt, was auf das größere Lückenvolumen zurückzuführen ist (Abb. 3.20). Der Einsatz statischer Mischer als Katalysatorträger ist besonders dann von Vorteil, wenn sehr große Gasmengen durch

die Reaktoren gefahren werden, wobei dieser Vorteil noch wächst, wenn Gase im Kreislauf geführt werden. Zusätzlich ermöglichen die neuentwickelten Strukturen, den Wärmeübergang noch einmal zu verbessern, ohne höhere Druckabfälle in Kauf nehmen zu müssen.

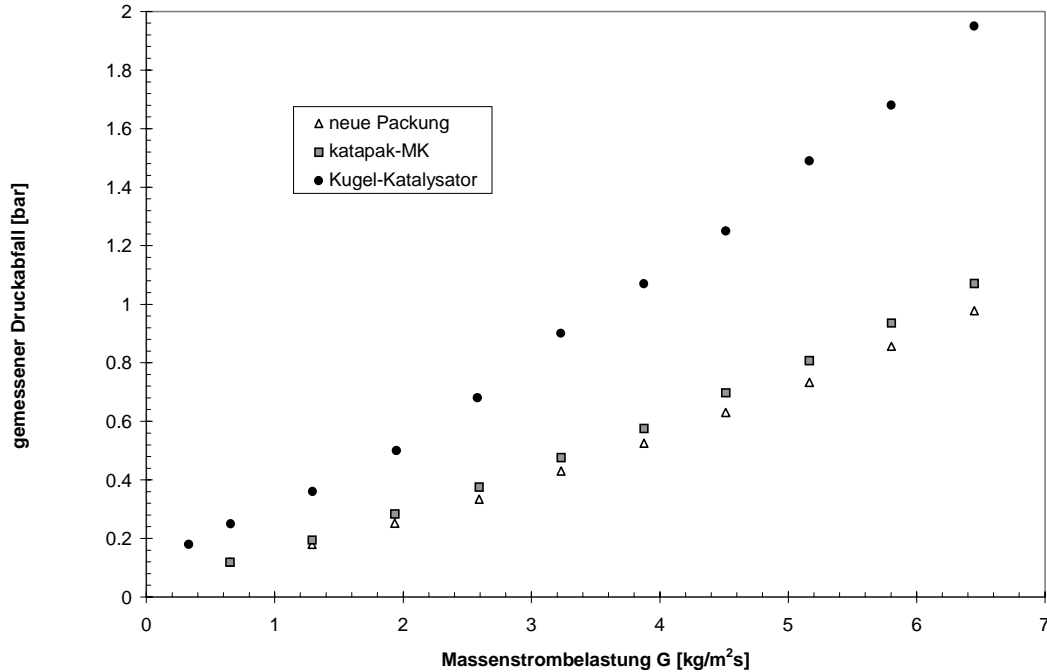


Abb. 3.19 gemessene Druckabfälle (unkorrigierte Rohdaten)

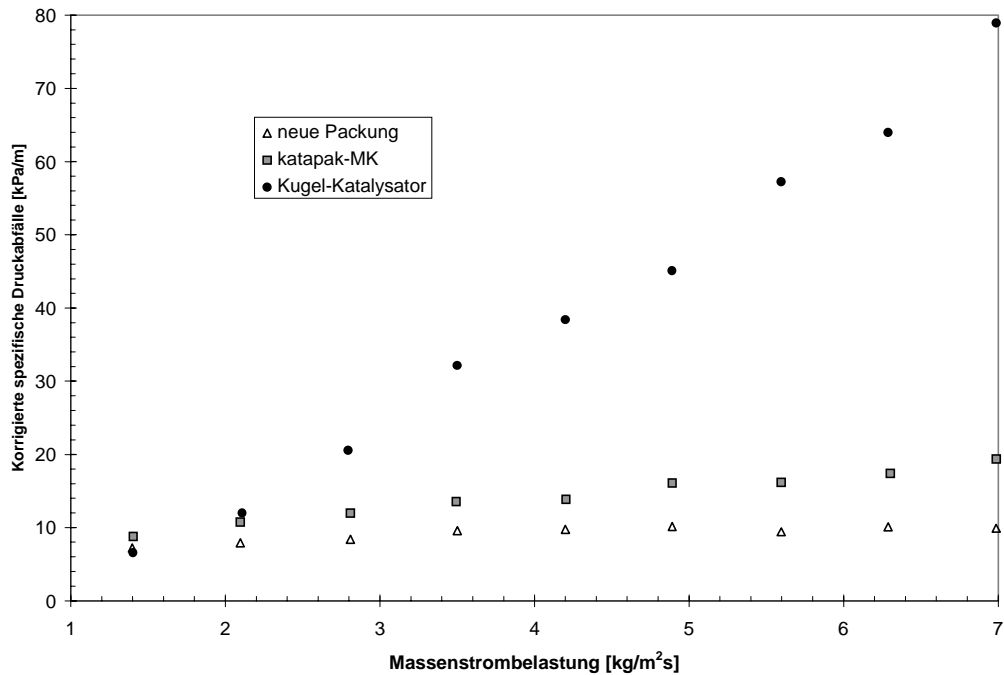


Abb. 3.20 Spezifische Druckabfälle (korrigiert)

## 4. Die Dehydrierung von Methylcyclohexan als Beispielreaktion - Kinetik und Katalysatorherstellung

Wie im ersten Kapitel erwähnt, ist die Dehydrierung von Methylcyclohexan (MCH) der zweite Schritt in einem Kreisprozeß zur chemischen Speicherung von Wasserstoff durch Hydrierung von Toluol. Die reversible Umsetzung gemäß der Formel:



findet an Katalysatoren (meist Edelmetalle auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Support) statt und ist stark endotherm; die molare Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen beträgt  $\Delta H_r^{298\text{K}} = 205 \text{ kJ/mol}$ . Wegen dieser starken Wärmetönung eignet sich die Dehydrierung von MCH sehr gut als Beispiel-Reaktionssystem, um das Wärmeübertragungsverhalten von Katalysatorträgern bei gleichzeitiger chemischer Reaktion zu untersuchen. Als endotherme Reaktion hat die Dehydrierung von MCH zudem den Vorteil, relativ sicher durchführbar zu sein, da sich zu geringer Wärmetransport nur im Einfrieren der Reaktion, nicht aber im Durchgehen des Reaktors auswirkt.

Daher wurde Dehydrierung von MCH als Beispielreaktion gewählt. In diesem Kapitel werden die verschiedenen aus der Literatur bekannten Untersuchungen zur Kinetik dieses Reaktionssystems, eigene Experimente zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, Untersuchungen zur Katalysatorherstellung und die kinetischen Experimente mit ihrer Auswertung wiedergegeben.

### 4.1 Kinetische Untersuchungen in der Literatur

In der Literatur wird schon seit Jahren über die Dehydrierung von Methylcyclohexan bzw. auch über die Rückreaktion (Hydrierung von Toluol) veröffentlicht, teils wegen der Bedeutung bei der Treibstoffherstellung [79] oder für chemische Energiespeicherung [7, 29, 35, 80-82], teils, weil dieses Reaktionssystem als Beispielreaktion zur Untersuchung von Katalysatoren genutzt wird [83, 84].

Dabei werden sehr unterschiedliche Katalysatoren verwendet: sehr oft Platin auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [29, 35, 80, 81, 85], aber auch Platin auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [86], Nickel oder Molybdän auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [87]; desweiteren bimetallische Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wie Platin/Zinn [35, 88], Platin/Iridium und Platin/Rhenium [79, 89]; ferner Rhodium/Nickel auf Zeolith [90] und gallium- und zinkhaltige Zeolithe [91]. Für die Edelmetall-Katalysatoren werden mehrere Varianten der Katalysatorherstellung, insbesondere der Verwendung von organometallischen Komplexen, diskutiert [90, 92, 93].

Einige Autoren [94, 95] untersuchen verschiedene mögliche Reaktionsmechanismen und finden recht komplizierte Modelle, die z.T. auf der Annahme beruhen, daß mehr als ein aktives Zentrum in den Reaktionsablauf involviert ist. Ein Großteil der kinetischen Untersuchungen in der Literatur verwendet jedoch für die Edelmetall-Katalysatoren single-site-Ansätze in ähnlichen Formen, die auf einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz beruhen und das thermodynamische Gleichgewicht berücksichtigen:

$$r = \frac{k \cdot p_{\text{MCH}} \cdot \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{Tol}}}{K_{\text{eq}} \cdot p_{\text{MCH}}}\right)}{\left(1 + K_{\text{MCH}} p_{\text{MCH}} + K_{\text{Tol}} p_{\text{Tol}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}\right)} \quad (4.2)$$

Hierbei setzen die Autoren die verschiedenen Adsorptionskonstanten  $K_i$  im Nenner zu Null, je nachdem, welche Spezies in ihren Experimenten die Reaktionsgeschwindigkeit durch Adsorption auf den katalytisch aktiven Zentren beeinflusst. Dabei fanden sie sowohl Inhibierung durch Toluol [95-97] als auch Inhibierung durch MCH [98, 99], wobei keine Abhängigkeit vom Typ der verwendeten Katalysatoren festzustellen ist. Teilweise wurde auch die Gleichgewichtslage nicht gesondert berücksichtigt. Dies und die großen Unterschiede zwischen den Katalysatoren sind wohl auch der Grund dafür, daß sehr verschiedene Aktivierungsenergien gefunden werden, beginnend bei etwa 27 kJ/mol [98] bis 220 kJ/mol [100].

## 4.2 Die Gleichgewichtskonstante des MCH/Toluol - Systems

Sowohl für die Auswertung kinetischer Experimente als auch für die Auslegung von Reaktoren muß die Gleichgewichtslimitierung der MCH-Dehydrierung unbedingt beachtet werden, d.h. es ist wichtig, den Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{eq}}$  genau zu kennen. Daher sollen in den folgenden beiden Abschnitten sowohl die theoretischen Möglichkeiten, diesen Wert zu berechnen, als auch seine experimentelle Festlegung dargestellt werden.

### Theoretische Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Die Gleichgewichtslage ist thermodynamisch durch die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}G^0$  bestimmt [101]:

$$\ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_{\text{R}}G^0}{RT} \quad (4.3)$$

Die Gleichgewichtskonstante läßt sich somit prinzipiell aus Tabellenwerten für  $\Delta_{\text{R}}G^0$  bei den jeweiligen Temperaturen oder mittels Näherungsverfahren aus



Tabellenwerten für die Enthalpie und Entropie bei Standard-Bedingungen und den temperaturabhängigen Werten für die Wärmekapazität berechnen [102, 103]:

$$\lg K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_{\text{R}}H_{298}^0}{2.303 \cdot RT} + \frac{\Delta_{\text{R}}S_{298}^0}{2.303 \cdot R} + \frac{1}{2.303 \cdot RT} \cdot \int_{298\text{K}}^T \Delta_{\text{R}}c_p d \ln T dT \quad (4.4)$$

Verwendet man Tabellenwerte für  $\Delta_{\text{R}}G^0$  bei den jeweiligen Temperaturen, wirken sich kleine Fehler in den Tabellenwerten sehr stark auf das Endergebnis aus, da  $\Delta_{\text{R}}G^0$  eine (kleine) Differenz zweier sehr großer Werte ist ( $G_{\text{Wasserstoff}}^0$  ist null):

$$\Delta_{\text{R}}G^0 = \sum v_i G^0 = G_{\text{Toluol}}^0 - G_{\text{MCH}}^0 \quad (4.5)$$

Hierdurch werden kleine relative Fehler in den Tabellenwerten zu einem um etwa eine Größenordnung größeren relativen Fehler für  $\Delta_{\text{R}}G^0$ , der sich durch die exponentielle Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von  $\Delta_{\text{R}}G^0$  nochmals vergrößert.

Geht man bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von den Tabellenwerten bei Standardbedingungen aus, ergibt sich das Problem, die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität (Doppelintegral in Gl. 4.4) möglichst genau abzuschätzen, da sie für MCH und Toluol nicht exakt bekannt ist. Hierfür können die Ulichschen Näherungsverfahren [102] verwendet werden, denen allerdings unterschiedliche Annahmen zugrunde liegen.

Für die erste Ulichsche Näherung setzt man  $\Delta_{\text{R}}c_p$  zu null, was allerdings in diesem Fall nicht zulässig ist, da die Wärmekapazitäten von Edukt und Produkten nicht gleich sind. Die zweite Ulichsche Näherung geht davon aus, daß die Differenz der Wärmekapazitäten konstant, also temperaturunabhängig ist:

$$\Delta_{\text{R}}c_p = \sum v_i c_{p,i,298\text{K}} \quad (4.6)$$

Dadurch vereinfacht sich das Doppelintegral aus Gl. 4.4 zu einer Funktion der Temperatur, die als Ulichsche Funktion bezeichnet wird und deren Werte tabelliert sind.

Die dritte Ulichsche Näherung beruht darauf, die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität durch eine Funktion auszudrücken (gewichtete Mittelwerte für verschiedene Temperaturbereiche), wodurch das Doppelintegral exakt gelöst werden kann.

Die vierte Ulichsche Näherung, die auch Tjomkin-Schwarzman-Verfahren genannt wird, verwendet als Näherung für die einzelnen Wärmekapazitäten ein Polynom in T und löst damit das Doppelintegral ebenfalls exakt.

Sowohl die dritte und auch die vierte Näherung sind allerdings wiederum von der Qualität der Tabellenwerte in den verschiedenen Temperaturbereichen bzw. des Polynoms abhängig. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Werte für  $K_{eq}$  bei 650 K, die sich aufgrund der verschiedenen Verfahren mit tabellierten Werten, z.T. mit Annahmen bezüglich der Fehlergröße, berechnen lassen:

Berechnungsverfahren	Quelle für tabellierte Werte bzw. Polynome	Wert bzw. Wertebereich für $K_{eq, 650 K}$
1. Ulich'sche Näherung	[104]	$0.69 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
1. Ulich'sche Näherung	[105]	$0.59 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
2. Ulich'sche Näherung	[104]	$3.78 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
Tjomkin-Schwarzman	Polynome für $c_{p, \text{MCH}}$ und $c_{p, \text{Toluol}}$ aus [104]; $c_{p, \text{H}_2}$ aus [62]	$2.28 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
Tjomkin-Schwarzman	Polynome für $c_{p, \text{MCH}}$ und $c_{p, \text{Toluol}}$ aus [104]; $c_{p, \text{H}_2}$ aus [106]	$2.89 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
tabellierte $G_{650 K}^0$ -Werte	[104]	$2.24 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
tabellierte $G_{650 K}^0$ -Werte	[104] mit Annahme $\pm 0.2\%$ Fehler in den Werten	$1.74 \cdot 10^9$ bis $2.47 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
tabellierte $G_{650 K}^0$ -Werte	[104] mit Annahme $\pm 0.5\%$ Fehler in den Werten	$1.34 \cdot 10^9$ bis $3.21 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
tabellierte $G_{650 K}^0$ -Werte	[104] mit Annahme $\pm 1.0\%$ Fehler in den Werten	$0.87 \cdot 10^9$ bis $4.96 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$

Tab. 4.1 Übersicht über thermodynamisch berechnete Werte für die Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}$

In einem ähnlichen Bereich liegen die Werte der Gleichgewichtskonstanten, die andere Autoren aus thermodynamischen Tabellenwerten berechnet und veröffentlicht haben:

Autoren	Wert für $K_{eq, 650 K}$
Sultan und Shaw [107] nach API 1973	$2.03 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
Faith, nach [96]	$2.12 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
Quartararo, Mignard und Kasztelan [87] nach Stull	$2.09 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$ - $2.82 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
Rimensberger [96] nach API 198	$2.49 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$
Jothimurgesan, Bhatia und Srivastava [97] nach API 1953	$3.45 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$ - $3.78 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$

Tab. 4.2 Übersicht über veröffentlichte thermodynamische berechnete Werte für  $K_{eq}$

Aufgrund der Unsicherheit bei der thermodynamischen Berechnung der Gleichgewichtskonstanten liegt es nahe, experimentell bestimmte Werte zu verwenden. So veröffentlichten Akyurtlu und Stewart [108] einen Wert der Gleichgewichtskonstante von  $K_{\text{eq}}(T = 650 \text{ K}) = 4.61 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$ , den sie aus einer Anpassung der Gleichgewichtskonstanten und drei bzw. sechs weiteren kinetischen Parametern an ihre experimentellen Daten erhalten hatten.

Rimensberger [96], der Umsätze erreichte, die über dem von ihm aus thermodynamischen Tabellenwerten berechneten Gleichgewicht lagen, unternahm daher ein Kontrollexperiment, um diesen Wert zu überprüfen. Er bestimmte in einem mikrokontinuierlichen Reaktor für drei Feedzusammensetzungen die Temperatur, bei der sich kein Umsatz zeigte. Daraus ergab sich mit einer gewissen Streuung eine Gleichgewichtskonstante, die im Bereich des von [108] bestimmten Wertes lag. Daher übernahmen er und weitere Autoren [8, 29, 35, 80, 93, 100] diesen Wert für die Gleichgewichtskonstante.

Allerdings berichten sowohl Müller [93] als auch Tschudin [35] über Unstimmigkeiten, die auch bei kinetischen Experimenten für diese Arbeit auftraten. Bei Anpassung von kinetischen Parametern (Aktivierungsenergie, Vorfaktor) an experimentelle Daten zeigten alle Meßpunkte, bei denen mit nennenswerter Inertgasverdünnung gearbeitet wurde, eine in die gleiche Richtung abweichende Aktivität, so daß sich sozusagen eine theoretisch nicht mögliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Grad der Verdünnung ergab.

Diese Abweichungen ließen sich nicht mittels Verwendung anderer kinetischer Ansätze (Absorptionen auf der Katalysatoroberfläche o.ä.), wohl aber durch eine parallele Anpassung der Gleichgewichtskonstanten und der kinetischen Parameter an die Daten klären. Daher wurde ein isothermes Experiment vorgenommen, um die Gleichgewichtskonstante genau zu bestimmen, da eine rein numerische Anpassung nicht sicher genug erschien.

### **Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten**

Die Grundidee für das Experiment besteht darin, in einem möglichst isothermen Reaktor die Verweilzeit solange zu erhöhen (respektive die Raumgeschwindigkeit solange zu verringern), bis sich keine weitere Umsatzsteigerung mehr beobachten läßt, also das Gleichgewicht erreicht ist. Um den notwendigen sehr guten Wärmeübergang zu ermöglichen, bestand der Versuchsreaktor aus drei in Reihe geschalteten, innenseitig mit Katalysator beschichteten Wandreaktoren, die in einem fluidisierten Sandbad beheizt werden konnten. Die Umsätze wurden mittels GC-FID durch einfachen Vergleich der Flächen unter den Peaks im Chromatogramm bestimmt. Dies ist bei diesem System wegen der extrem hohen Selektivität und der Ähnlichkeit der beiden Substanzen möglich (gleiche Anzahl Kohlenstoffatome!). Bei

verschiedenen Temperaturen (305 - 370°C), Drücken zwischen 707 kPa und 742 kPa sowie H<sub>2</sub>-Überschüssen zwischen 17 und 27 wurde die Verweilzeit immer weiter erhöht (von 20 s auf etwa 66 s, was einem MCH-Feed von 1.26 ml/h - 0.44 ml/h entspricht), bis sich keine Umsatzsteigerung mehr ergab, also das Gleichgewicht im Reaktor erreicht war. Durch den hohen Wasserstoff-Überschuß war es möglich, die Experimente in einem Temperaturbereich durchzuführen, die sie relativ unabhängig von Meßfehlern bei der Bestimmung der Temperatur und der Veränderung des Wasserstoffstromes durch Reaktion machten.

Um trotzdem auftretende Fehler, etwa durch zu geringen Stofftransport o.ä., sicher auszuschließen bzw. die Größe des Fehlers sichtbar zu machen, wurde die Gleichgewichtslage in einem zweiten, unabhängigen Experiment von der Toluol-Seite her, also durch Hydrierung von Toluol bestimmt. Im Gegensatz zum ersten Experiment erwartet man hierbei durch die Gleichgewichtslage bei höheren Temperaturen geringere Umsätze, was den Einfluß von Stofftransportlimitierungen sichtbar machen würde. H<sub>2</sub>-Überschüsse, Druck- und Temperaturbereich waren ähnlich wie beim ersten Experiment, der Toluol-Feed variierte zwischen 1.56 ml/h und 0.9 ml/h. Die vollen Datensätze finden sich in Anhang.

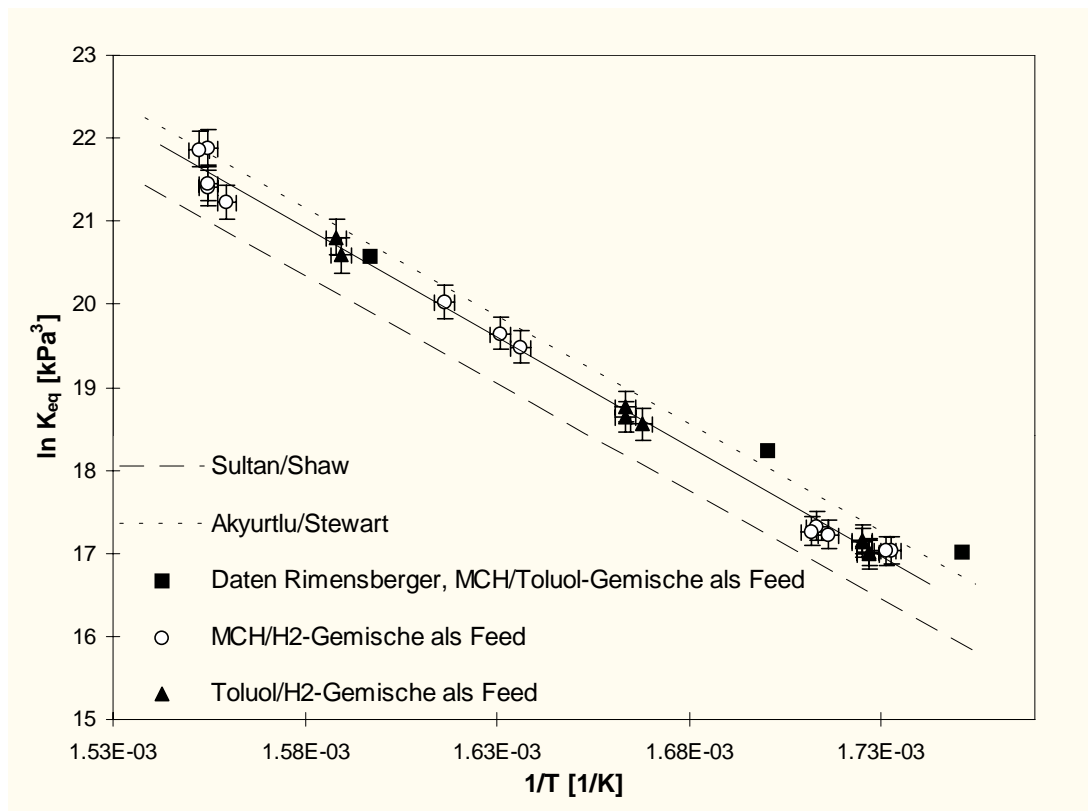


Abb. 4.1 Übersicht über veröffentlichte und eigene experimentelle Datenpunkte

Die Abb. 4.1 zeigt in einem Arrheniusdiagramm die Datenpunkte dieser beiden Experimente, die von Stewart et al. [108] ( $K_{\text{eq}, (T = 650 \text{ K})} = 4.61 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$ ) und Sultan et al. [107] ( $K_{\text{eq}, (T = 650 \text{ K})} = 2.03 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$ ) bestimmten Geraden sowie die drei experimentellen Datenpunkte von Rimensberger [96], die diesen veranlaßt hatten, die von Stewart bestimmten Werte zu übernehmen.

Zur exakten Regression wurden die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_r$  und die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{eq}, (T = 610 \text{ K})}$  mit Hilfe eines Programmes (Simusolv [109]) aus den Datenpunkten des ersten Experiments bestimmt, entsprechend folgender Gleichung:

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{eq}, (T=610\text{K})} \cdot e^{\left[ \frac{-\Delta H_r}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{610\text{K}} \right) \right]} \quad (4.7)$$

Simusolv führt eine nicht lineare Regressionsanalyse durch und optimiert eine Zielfunktion ("objective function"), um den Parametersatz zu finden, der die Meßpunkte am besten beschreibt. Die Referenztemperatur von 610 K wurde eingeführt, um die Korrelation zwischen beiden Parametern zu minimieren, die andernfalls aufträte, da die Meßwerte sehr weit vom Nullpunkt entfernt liegen [110].

$K_{\text{eq}, (T = 610 \text{ K})}$  hat demnach den Wert  $2.60 \cdot 10^8 \pm 3.7 \cdot 10^6 \text{ kPa}^3$ , und  $\Delta H_r$  beträgt  $217.6 \pm 1.8 \text{ kJ/mol}$ . Die Korrelation zwischen diesen beiden Parametern ist mit 0.529 relativ schwach:

	$K_{\text{eq}, (T = 650 \text{ K})}$	$\Delta H_r$
$K_{\text{eq}, (T = 650 \text{ K})}$	1.0	
$\Delta H_r$	0.529	1.0

Tab. 4.3 Korrelationsmatrix

Auf 650 K umgerechnet, entspricht  $K_{\text{eq}, (T = 650 \text{ K})}$  danach einem Wert von  $3.645 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$ . Dieser Wert wird bestätigt durch die gleichartige Auswertung der Datenpunkte aus dem zweiten Experiment.  $K_{\text{eq}, (T = 650 \text{ K})}$  hat demnach den Wert  $3.54 \cdot 10^9 \pm 2.33 \cdot 10^8 \text{ kPa}^3$ . Eine Anpassung der beiden Parameter an den gesamten Datensatz ergab schließlich einen Wert von  $K_{\text{eq}, (T = 650 \text{ K})} = 3.60 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$  mit einer Standardabweichung von  $5.12 \cdot 10^7 \text{ kPa}^3$ . Die Qualität der Parameteranpassungen kann man in Abb. 4.2 an der deutlich ausgeprägten Spitze erkennen.

Eine anschließende statistische Berechnung mit Hilfe der Student- (T-) Verteilung ergab als Grenzen des 95%-Vertrauensintervalls  $3.31 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$  und  $3.75 \cdot 10^9 \text{ kPa}^3$ . Mittels F-Tests konnte gezeigt werden, daß sowohl die Unter-

schiede in den Werten der Parameteranpassungen als auch in ihrer Varianz auf die experimentelle Streuung zurückzuführen sind.

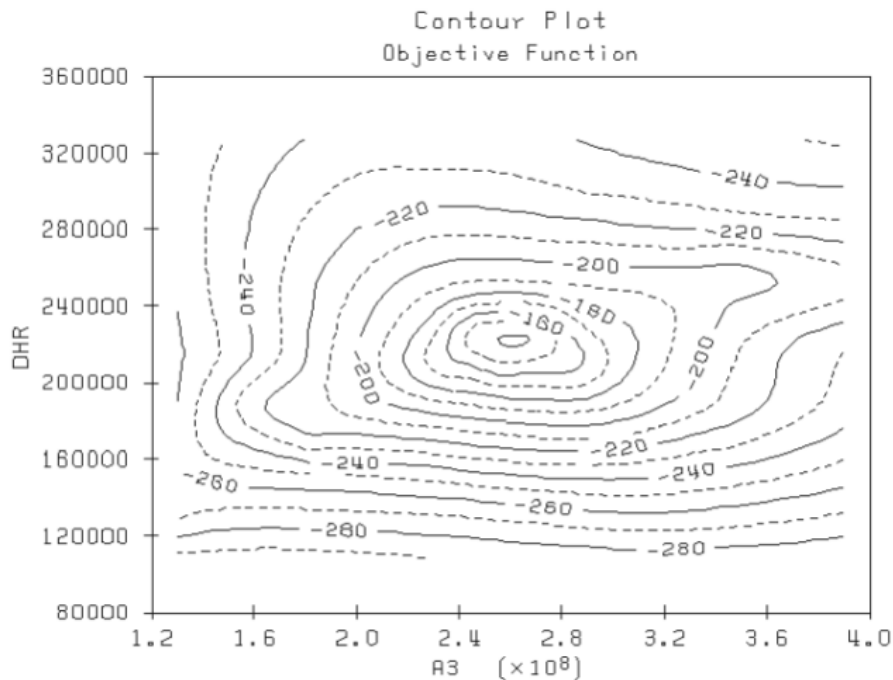


Abb. 4.2 Konturendarstellung der Zielfunktion zur Bestimmung der beiden Parameter der Gleichgewichtskonstanten

### 4.3 Katalysatorherstellung

Um die vorgesehenen Experimente zur Untersuchung des Wärmeübergangs bei gleichzeitiger chemischer Reaktion sowohl mit katapak<sup>®</sup>-Mischern als auch mit den optimierten Packungen mit geschlossenen Kanälen vorzubereiten, wurden mehrere Varianten der Katalysatorherstellung auf Alumina-beschichteten Blechen getestet. Ziel war die Herstellung einer Katalysatorschicht auf den verschiedenen Packungen mit genügend großer Aktivität, um ausreichend Umsatz und die Ausbildung von Temperaturspitzen (cold-spots) sicherzustellen.

Generell eignen sich verschiedene Katalysatoren (Pt, Pt/Re, Pt/Sn auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) für diese Reaktion; jedoch zeigte sich, daß das System Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Selektivität von über 99% zu Toluol aufweist [35]. Daher wurde nur die Platinierung der Bleche, aus denen beide Packungstypen gefertigt werden, untersucht. Sie bestehen aus 0.07 mm Fecralloyblech, das beidseitig mit etwa 100  $\mu\text{m}$   $\gamma$ -Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) beschichtet ist. Zum Vergleich wurde auch ein herkömmlicher, kommerzieller Träger ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln,  $d = 1.5 - 2 \text{ mm}$ ) platinieren.

Zur Imprägnierung wurden die verschiedenen Proben in unterschiedlich verdünnte Platinsalz-(Tetra-Amino-Platin-Hydroxid)-Lösungen getaucht, bei 50°C im Trockenschrank getrocknet, unter Luft bei 600°C kalziniert (T-Rampe 30 K/min) und im Liner eines Gaschromatographen bei 400°C unter reinem Wasserstoff reduziert. Anschließend wurde jeweils direkt mit Mikropuls-Einspritzungen (1 µl MCH, 116 ml/min Wasserstoff als Trägergas) begonnen, um bei unterschiedlichen Temperaturen die Aktivität der so entstandenen Katalysatoren zu untersuchen. Als Vergleich wurde auch ein kommerzieller Katalysator (0.5 Gew.-% Pt auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugeln, d = 1.5 - 2 mm) getestet. Die Umsätze wurden wiederum mittels GC-FID ermittelt. Zusätzlich wurde mit den besten Varianten noch ein Dauertest (40 Einspritzungen in Folge) unternommen.

Folgende Imprägnierungsvarianten wurden durchgeführt:

*Blech 3:* Eintauchen in 1:1 mit Wasser verdünnte Pt-Salz-Lösung, Kalzinierung bei 600°C (T-Sprung), Reduktion bei 400°C unter Wasserstoff;

*Blech 4:* Eintauchen in 1:1 mit Wasser verdünnte Pt-Salz-Lösung, Kalzinierung bei 600°C, erneutes Eintauchen in 1:1 mit Wasser verdünnte Pt-Salz-Lösung, Kalzinierung bei 600°C, schließlich Reduktion bei 400°C unter Wasserstoff;

*Blech 5:* Eintauchen in 1:1 mit Wasser verdünnte Pt-Salz-Lösung, Kalzinierung bei 600°C (Rampe von 30 K/min), Reduktion bei 400°C unter Wasserstoff;

*Blech 6:* Eintauchen in 1:3 mit Wasser verdünnte Pt-Salz-Lösung, Kalzinierung bei 600°C (T-Sprung), Reduktion bei 400°C unter Wasserstoff;

*Blech 7:* Eintauchen in 1:3 mit Wasser verdünnte Pt-Salz-Lösung, Kalzinierung bei 600°C (Rampe von 30 K/min), Reduktion bei 400°C unter Wasserstoff;

*Blech 8:* Eintauchen in 1:9 mit Wasser verdünnte Pt-Salz-Lösung, Kalzinierung bei 600°C (Rampe von 10 K/min), Reduktion bei 400°C unter Wasserstoff;

*Kommerzieller Träger:* Eintauchen in 1:3 mit Wasser verdünnte Pt-Salz-Lösung, Kalzinierung bei 600°C (Rampe von 30 K/min), Reduktion bei 400°C unter Wasserstoff.

In Tab. 4.4 werden die erreichten Pt-Gehalte gezeigt, in Abb. 4.3 die im Mikropuls-Versuch erzielten Umsätze. Wie man sieht, gibt es bezüglich der Aktivität eine Spitzengruppe mit den Proben Blech 3, 5, 6, 7 und 8. Der Vergleich zwischen Blech 3 und 5 bzw. 6 und 7 erweist keinen Unterschied zwischen der T-Rampe und dem durch das Anschalten des Ofens erzeugten T-Sprung. Der im Vergleich zu den anderen Blechen niedrigere Umsatz der Probe 4 zeigt, daß eine Doppelplatinierung ein Nachteil ist. Der kommerzielle Katalysator weist ebenfalls eine geringere Aktivität auf, während die Imprägnierung des "nackten" Trägermaterials des kommerziellen Katalysators nach derselben Methode wie bei Blech 7 eine ähnlich aktive Probe ergibt.

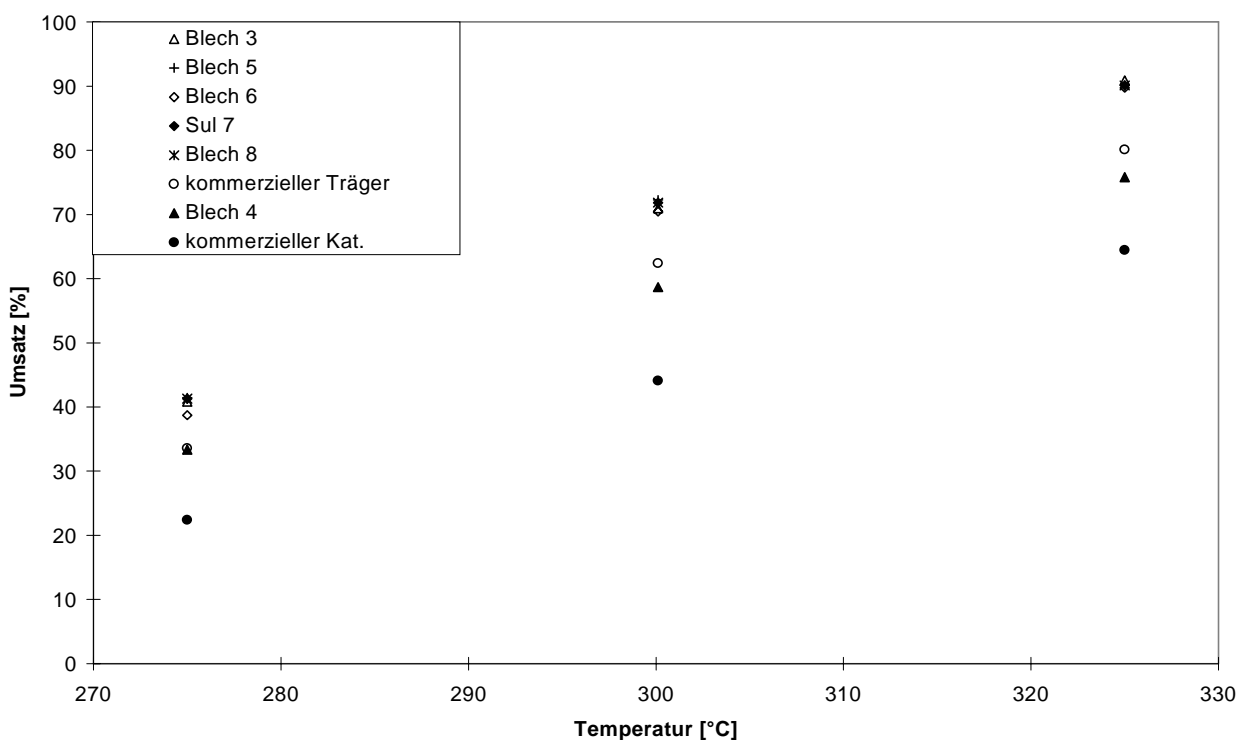


Abb. 4.3 Katalysatorvarianten im Mikropuls-Reaktor; normierte Umsätze bei Einspritzung von  $1 \mu\text{l}$  MCH bei  $116 \text{ ml/min}$   $\text{H}_2$ -Trägergasfluß und  $1.5 \text{ bar}_{\text{abs}}$  Säulenvordruck



Probe	Trägermaterial	Probengröße	BET [m <sup>2</sup> /g]	Pt-Gehalt [Gew.-% Pt]	Pt-Gehalt [mg Pt/ml V <sub>R</sub> ]	Abnahme der Aktivität nach Dauertest [%]
Blech 3	Alumina/ Fecralloy	3 x 15 mm	200.3	25.2	16.7	
Blech 4	Alumina/ Fecralloy	3 x 15 mm	200.3	54.4	35.9	
Blech 5	Alumina/ Fecralloy	3 x 15 mm	200.3	24.9	16.5	- 5.1 %
Blech 6	Alumina/ Fecralloy	3 x 15 mm	200.3	16.8	11.1	
Blech 7	Alumina/ Fecralloy	3 x 15 mm	200.3	18.8	12.4	- 6.44 %
Blech 8	Alumina/ Fecralloy	3 x 15 mm	200.3	8.6	5.7	- 11 %
Komm. Träger	Alumina	d = 1.6 mm	179	3.8	22.6	
komm. Kat.	Alumina	d = 1.6 mm	179	0.5	3.0	- 7 %

Tab. 4.4 Katalysatorproben

Die Aktivität der Spitzengruppe verdankt sich offensichtlich den recht hohen Platingehalten. Bezieht man den Pt-Gehalt jedoch auf das Reaktorvolumen, kommt die Probe Blech 8 dem kommerziellen Katalysator schon recht nahe. Es zeigt sich, daß sich mit dieser Methode der Imprägnierung auch bei deutlicher Verdünnung der Platinsalz-Lösung ein genügend aktiver Katalysator herstellen läßt.

#### 4.4 Kinetische Experimente und Auswertung

Mit dem im letzten Abschnitt vorgestellten Verfahren zur Katalysatorimprägnierung (Eintauchen in verdünnte Tetra - Amino - Platin - Hydroxid -Lösung, Trocknung, Kalzinierung unter Luft bei 600°C und Reduktion bei 400°C unter reinem Wasserstoff) wurden einige mit Alumina beschichtete Bleche (geliefert von Fa. Sulzer) behandelt, um Material für kinetische Messungen zu erhalten. Der Platingehalt dieser Proben wurde auf etwa 6 Gew.-% bestimmt, die BET-Oberfläche liegt bei etwa 200 m<sup>2</sup>/g.

Mit diesen Blechen wurden ein Experiment zur Bestimmung der kinetischen Parameter und anschließend ein Dauertest vorgenommen, um die Eignung des Beschichtungskatalysators für die Dauerexperimente zur Untersuchung des Wärmeübergangs bei gleichzeitiger Reaktion festzustellen. Abschließend wurden die veröffentlichten kinetischen Experimente [93, 100] für den kommerziellen Kugelkatalysator, der als Vergleich (base case) dient, mit der in Abschnitt 4.2 Neubestimmten Gleichgewichtskonstante nochmals ausgewertet.

### Experimente zur Festlegung der kinetischen Parameter

Sechs kleinere Blechstücke (Gesamtgewicht 718 mg) wurden für diese Experimente über den Querschnitt verteilt in einen mit Sand gefüllten Reaktor ( $d_i = 22$  mm, Länge des gesamten Sandbettes etwa 140 mm, Länge der beschichteten Bleche etwa 15 mm, Korngröße 250 - 500  $\mu\text{m}$ ) eingebracht, wobei mittels eines verschiebbaren Thermoelements in einem Schutzrohr das axiale Temperaturprofil in der Reaktormitte gemessen werden konnte (siehe Abb. 4.4). Der Reaktor wurde zur Beheizung in die isotherme Zone eines fluidisierten Sandbades eingebracht.

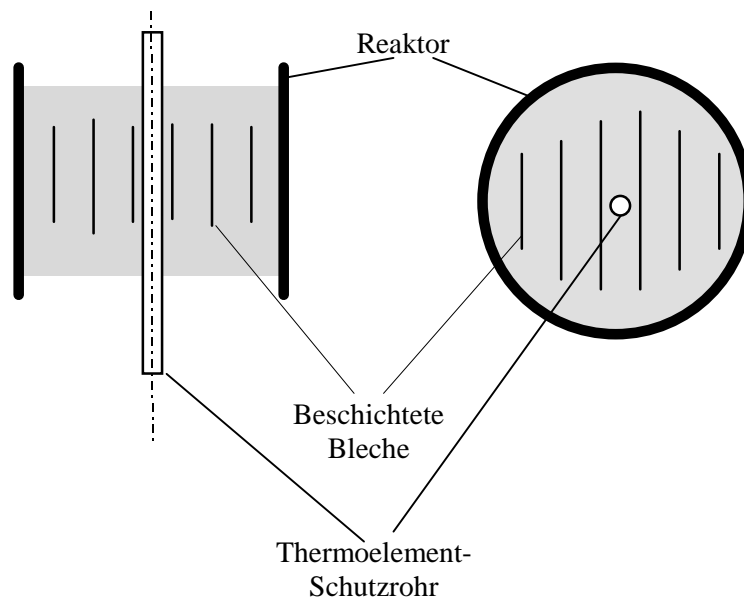


Abb. 4.4 Experimentaufbau für die kinetischen Messungen

Starke Feedverdünnung durch Wasserstoff und Stickstoff (1 Teil MCH auf 2 - 15 Teile  $\text{H}_2$  und etwa 40 - 45 Teile  $\text{N}_2$ ) ermöglichte eine einigermaßen isotherme Fahrweise ( $\pm 2$  K); das Sandbett sicherte die gleichmäßige Feedverteilung und die Vermeidung von Stofftransport-Limitierungen. Bei Temperaturen zwischen 282°C und 325°C, gewichtsbezogenen Raumgeschwindigkeiten (WHSV) zwischen 3 - 7.5  $\text{h}^{-1}$  und Drücken um 7.7 bar<sub>abs.</sub> ergaben sich mittels GC-FID auswertbare Umsätze zwischen 4% und 35%. Die Massenbilanzen konnten mit 94.9% - 105.8% für Kohlenstoff und 99.4% - 104.3% für Wasserstoff angesichts der sehr großen Stickstoffströme zufriedenstellend geschlossen werden. Eine mögliche Stofftransportlimitierung konnte ausgeschlossen werden, da die Damköhlerzahl  $Da_{II}$ , die das Verhältnis von gemessener Reaktionsrate zum Stofftransport durch Diffusion beschreibt, mit maximal 0.008 für alle Meßpunkte deutlich kleiner war als der Grenzwert von 0.1, ab dem mit Stofftransporteinfluß gerechnet werden muß. Die genauen Daten befinden sich im Anhang.

## Auswertung

In der Auswertung mit Simusolv® [109] wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung der Reaktion untersucht: ein einfaches Modell erster Ordnung bezüglich Methylcyclohexan, das die in Abschnitt 4.2 bestimmte Gleichgewichtslimitierung der reversiblen Reaktion berücksichtigt, und drei weitere Modelle, die zusätzlich noch Inhibierung durch Adsorption von Spezies an der Katalysatoroberfläche einschließen:

$$r = k \cdot p_{\text{MCH}} \cdot \left( 1 - \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{Tol}}}{K_{\text{eq}} \cdot p_{\text{MCH}}} \right) \quad (4.8)$$

bzw.

$$r = \frac{k \cdot p_{\text{MCH}}}{1 + K_i \cdot p_i} \cdot \left( 1 - \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{Tol}}}{K_{\text{eq}} \cdot p_{\text{MCH}}} \right) \quad (4.9)$$

mit  $k = A1 \cdot e^{\left[ \frac{-E1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{610\text{K}} \right) \right]}$ ;  $K_i = A2_i \cdot e^{\left[ \frac{-E2_i}{RT} \right]}$ ;  $i = \text{H}_2, \text{MCH}, \text{Toluol}$

Wiederum wurde eine Referenztemperatur eingeführt, um die Korrelation zu minimieren. Die bei der Auswertung gefundenen Parameterabschätzungen sind mitsamt den Standardabweichungen und den Korrelationsmatrizen in Tab. 4.5 dargestellt.

Modell	A1(T=300°C) [mol/s g <sub>kat</sub> kPa]	E1 [kJ/mol]	A2 <sub>i</sub> [kPa <sup>-1</sup> ]	E2 <sub>i</sub> [kJ/mol]	Korrelationsmatrix
ohne Ads.	1.52·10 <sup>-7</sup> ± 3.98·10 <sup>-9</sup>	149.3 ± 5.6			1 -0.290 1
i = H <sub>2</sub>	1.52·10 <sup>-7</sup>	149.3	0.0	180.0	nicht berechenbar
i = MCH	2.34·10 <sup>-7</sup> ± 1.44·10 <sup>-7</sup>	186.2 ± 41.0	3.22·10 <sup>-2</sup> ± 5.90·10 <sup>-2</sup>	119.8 ± 58.5	1 -0.379 1 0.999 -0.344 1 0.861 0.127 0.877 1
i = Toluol	1.59·10 <sup>-7</sup> ± 1.43·10 <sup>-8</sup>	161.7 ± 18.3	1.21·10 <sup>-2</sup> ± 5.34·10 <sup>-2</sup>	233.9 ± 436.3	1 -0.973 1 0.940 -0.873 1 0.882 -0.779 0.875 1

Tab. 4.5 Parameterschätzungen und Korrelationsmatrizen (Pt-imprägnierte Bleche)

Da die Auswertung für die Toluol- und MCH-Inhibierung keine überzeugenden Parametersätze ergab (starke Korrelation und Standardabweichungen in der gleichen Größenordnung wie der Parameter) und die Wasserstoffinhibierung sogar gleich null setzt und auch die Residuen keinen anderen Schluß zulassen, wird für die Reaktorsimulation das erste Modell mit den beiden

zugehörigen Parametern gewählt. Unter der Annahme der Gleichgewichts-limitierung und erster Reaktionsordnung für Methylcyclohexan erhält man daher Werte für Vorfaktor und Aktivierungsenergie bei 300°C von:

$$k_{0, T=300^{\circ}\text{C}} = 1.523 \cdot 10^{-7} \pm 3.9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/s g}_{\text{kat}} \text{ kPa} \quad (4.10)$$

$$E_A = 149.3 \text{ kJ/mol} \pm 5.6 \text{ kJ/mol} \quad (4.11)$$

Es zeigte sich, daß die experimentellen Punkte soweit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind, daß der Wert der Gleichgewichtskonstanten keinen Einfluß auf die kinetischen Parameter hat. Die gute Qualität der Anpassung kann man aus den Plots für die Objective function (Abb. 4.5) bzw. das Vertrauensintervall (Abb. 4.6) und dem Vergleich zwischen gemessenem und vorhergesagtem Umsatz ("parity plot", Abb. 4.7) ersehen.

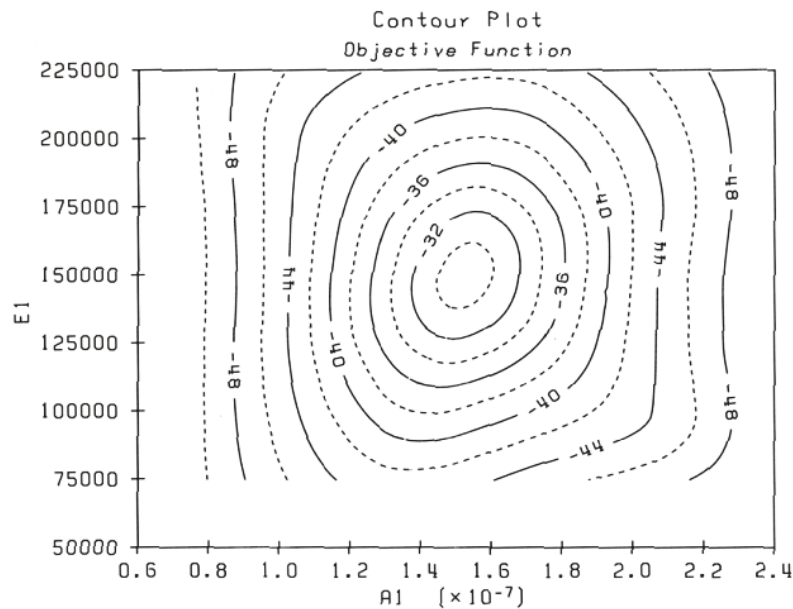


Abb. 4.5 Konturendarstellung der Zielfunktion zur Bestimmung der beiden kinetischen Parameter (Pt-imprägnierte Bleche)

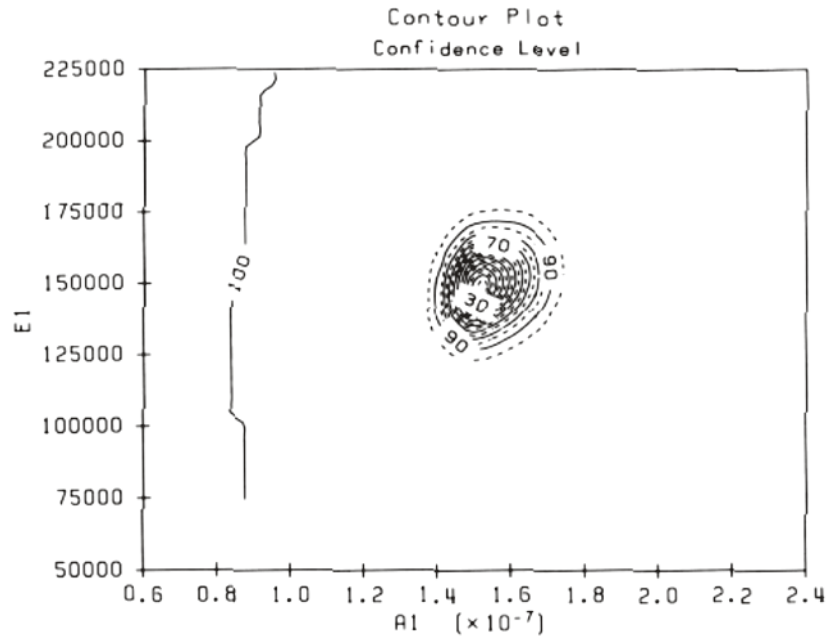


Abb. 4.6 Konturendarstellung des Vertrauensintervalls der beiden kinetischen Parameter (Pt-impregnirte Bleche)

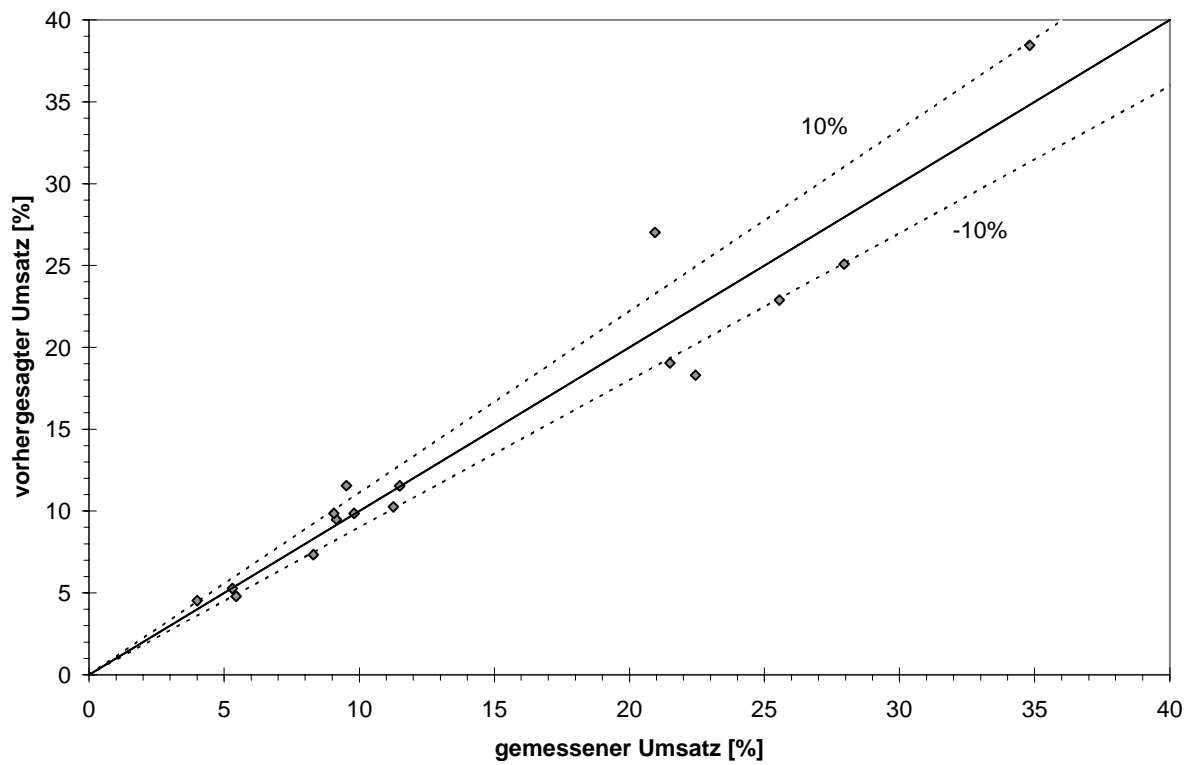


Abb. 4.7 Vergleich zwischen gemessenen und vorhergesagtem Umsatz (Pt-impregnirte Bleche)

## Dauertest

Um die Tauglichkeit des Beschichtungskatalysators für die Dauexperimente zur Untersuchung des Wärmeübergangs bei gleichzeitiger Reaktion zu prüfen, wurden die beschichteten Bleche im Anschluß an die kinetischen Experimente einem Dauertest unterzogen. Der Feed bestand aus 9.13 ml/h MCH und 60 Nml/min Stickstoff, was einer massenbezogenen Raumgeschwindigkeit (WHSV) von  $10 \text{ h}^{-1}$  und einem  $\text{N}_2/\text{MCH}$ -Verhältnis von etwa 2.25 entspricht. Während der ersten Nacht wurden Heizung und MCH-Feed abgestellt und am darauffolgenden Morgen wieder angestellt, der Stickstoffstrom wurde dagegen aufrecht erhalten. Dabei kam es zu einer Deaktivierung von etwa 13%, weshalb in der folgenden Nacht der Feed und die Heizung nicht verändert wurden. Im weiteren Verlauf ergab sich keine nennenswerte Deaktivierung mehr, wie in Abb. 4.8 zu sehen ist.

Da die mit Katalysator beschichteten Blechstücke schon für die kinetischen Experimente über 70 Stunden beansprucht worden war und der Katalysator auch im Dauertest bei sehr hohen Umsätzen ohne Wasserstoff im Feed abgesehen von der Sondersituation in der ersten Nacht keine deutliche Deaktivierung zeigte, wurde er als geeignet für die Dauexperimente zur Untersuchung des Wärmeübergangs bei gleichzeitiger Reaktion betrachtet.

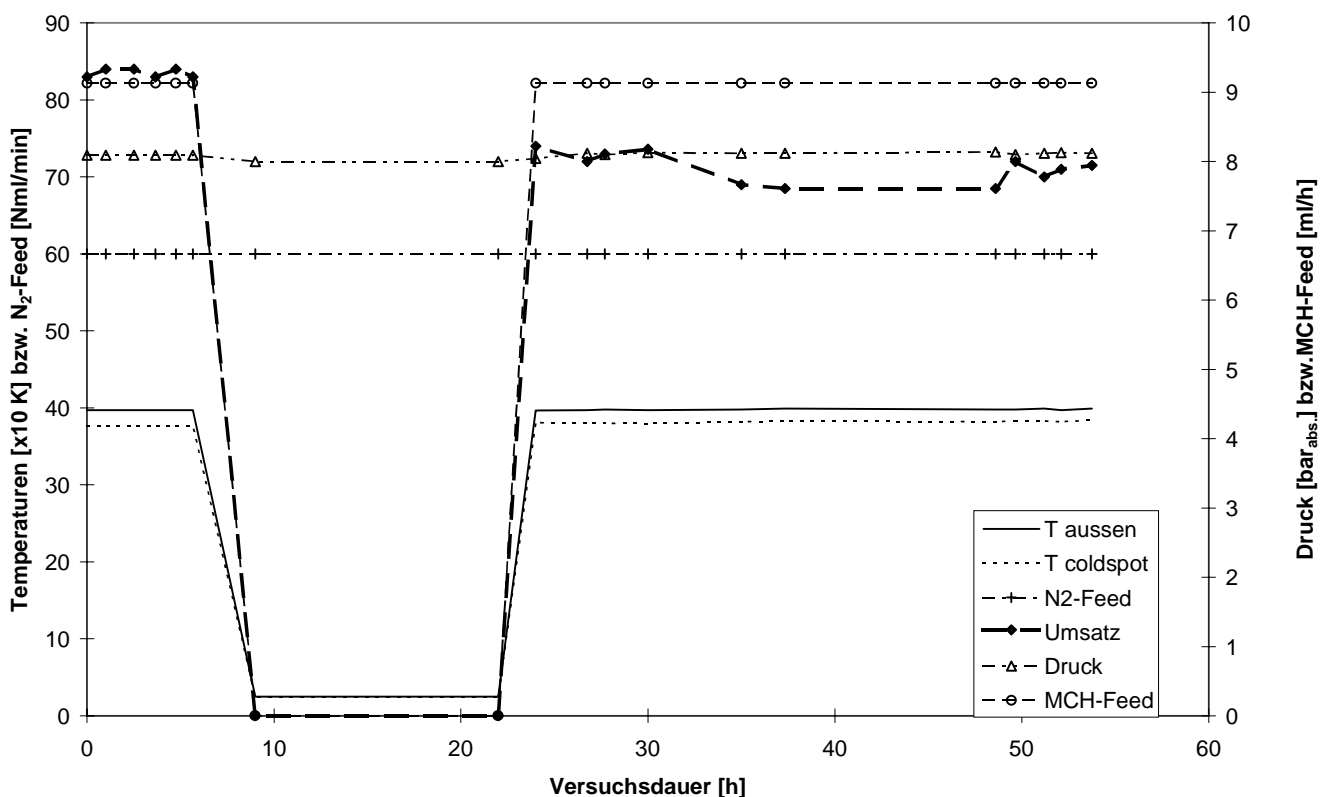


Abb. 4.8 Betriebsparameter während des Dauertests (Pt-impregnierte Bleche)

## Neuauswertung MM30S

Durch die Neubestimmung der Gleichgewichtskonstanten war es notwendig, die kinetischen Parameter für den kommerziellen Kugelkatalysator, der als base-case dient, aus den Experimenten von Müller [93] und Manser [100] nochmals zu bestimmen. Dabei ergaben sich unter der Annahme der Gleichgewichtslimitierung und erster Reaktionsordnung für Methylcyclohexan folgende Parameter (Tab. 4.6):

Quelle	Anzahl Meßpunkte	A1(T=352°C) [mol/s g <sub>kat</sub> kPa]	E1 [kJ/mol]	Korrelationsmatrix
Daten von Manser	12	$1.02 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2.86 \cdot 10^{-6}$	222.6 $\pm 24.0$	1 0.979 1
Daten von Müller	19	$1.31 \cdot 10^{-5}$ $\pm 4.95 \cdot 10^{-7}$	215.1 $\pm 11.0$	1 0.341 1

Tab. 4.6 Parameterschätzungen für den kommerziellen Kugelkatalysator

Da beide Parameterschätzungen zu einem ähnlichen Ergebnis kommen, aber die auf Müllers [93] Meßpunkten basierende Parameterbestimmung die deutlich kleineren Standardabweichungen sowie eine geringe Korrelation aufweist, wurden für die nachfolgenden Reaktorsimulationen die aufgrund Müllers Arbeit bestimmten Parameter verwendet. Die Qualität dieser Parameterschätzung läßt sich am Vergleich zwischen gemessenen und vorhergesagtem Umsatz (Abb. 4.9) ersehen.

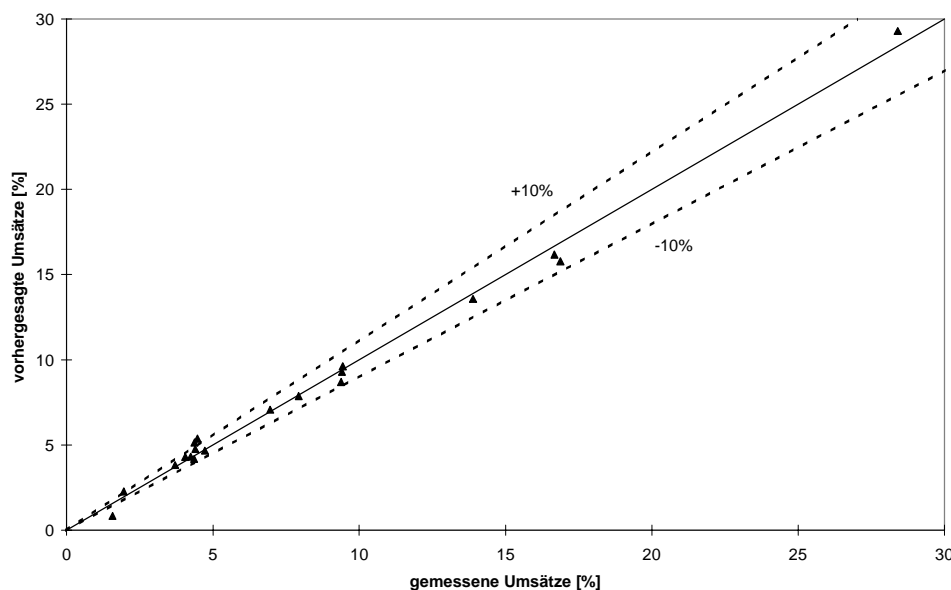


Abb. 4.9 Vergleich zwischen gemessenen und vorhergesagtem Umsatz für den kommerziellen Kugelkatalysator (Daten aus [93])





## 5. Das Verhalten verschiedener Katalysatorträger im polytropen Reaktorbetrieb mit chemischer Reaktion

Um das Verhalten der beiden Typen von strukturierten Katalysatorträgern (offene gekreuzte Wellstrukturen und die in dieser Arbeit neu entwickelte Packung mit geschlossenen Kanälen) zu testen, wurden Dauerexperimente im polytropen Reaktorbetrieb mit chemischer Reaktion vorgenommen. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Gültigkeit der im 3. Kapitel gefundenen Wärmeübergangs-Analogie. Ferner wurde das Problem möglicher Stofftransportlimitierungen betrachtet. Als Reaktionssystem wurde die im vierten Kapitel beschriebene Dehydrierung von Methylcyclohexan eingesetzt.

Im folgenden werden diese Experimente, deren Ergebnisse und die anschließende Modellbildung vorgestellt. Abschließend werden die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Katalysatorträger für endo- und exotherme Prozesse anhand von Simulationen auf der Basis des gefundenen Modells untersucht.

### 5.1 Versuchsaufbau

Für diese Experimente wurden jeweils sieben Packungsabschnitte (Länge 50 mm, Durchmesser 18.8 mm) beider Katalysatorträgertypen nach dem in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren mit Platin imprägniert. Ebenso wie die Blechstücke, mit denen die Kinetik (Abschnitt 4.4) bestimmt und der Dauertest durchgeführt wurde, wurden die Packungsabschnitte in verdünnte Platinsalz-Lösung getaucht, getrocknet und unter Luft bei 600°C kalziniert.

Diese Packungsabschnitte wurden dann in den Reaktor eingesetzt, der schon für die Experimente zur Bestimmung des Wärmeübergangs verwendet wurde, und zwar in der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Weise, jeweils um 90° verdreht und mit Sieben, Watte und Sandbetten an Reaktoreingang und -ausgang. Die Beheizung und Temperaturmessung waren ebenso identisch.

Elektronische Durchflußregler für Wasserstoff und Stickstoff, eine elektronisch gesteuerte Pumpe für Methylcyclohexan, Massendurchflußsensoren und Waagen unter Feed- und Kondensat-Tank ermöglichten einen weitgehend automatischen Betrieb und die Aufstellung exakter Massenbilanzen. Der Reaktionsumsatz wurde durch ständige GC-FID-Analysen verfolgt und durch zusätzliche Probennahme aus dem Kondensator überprüft. Abb. 5.1 zeigt den Aufbau der Versuchsanlage.

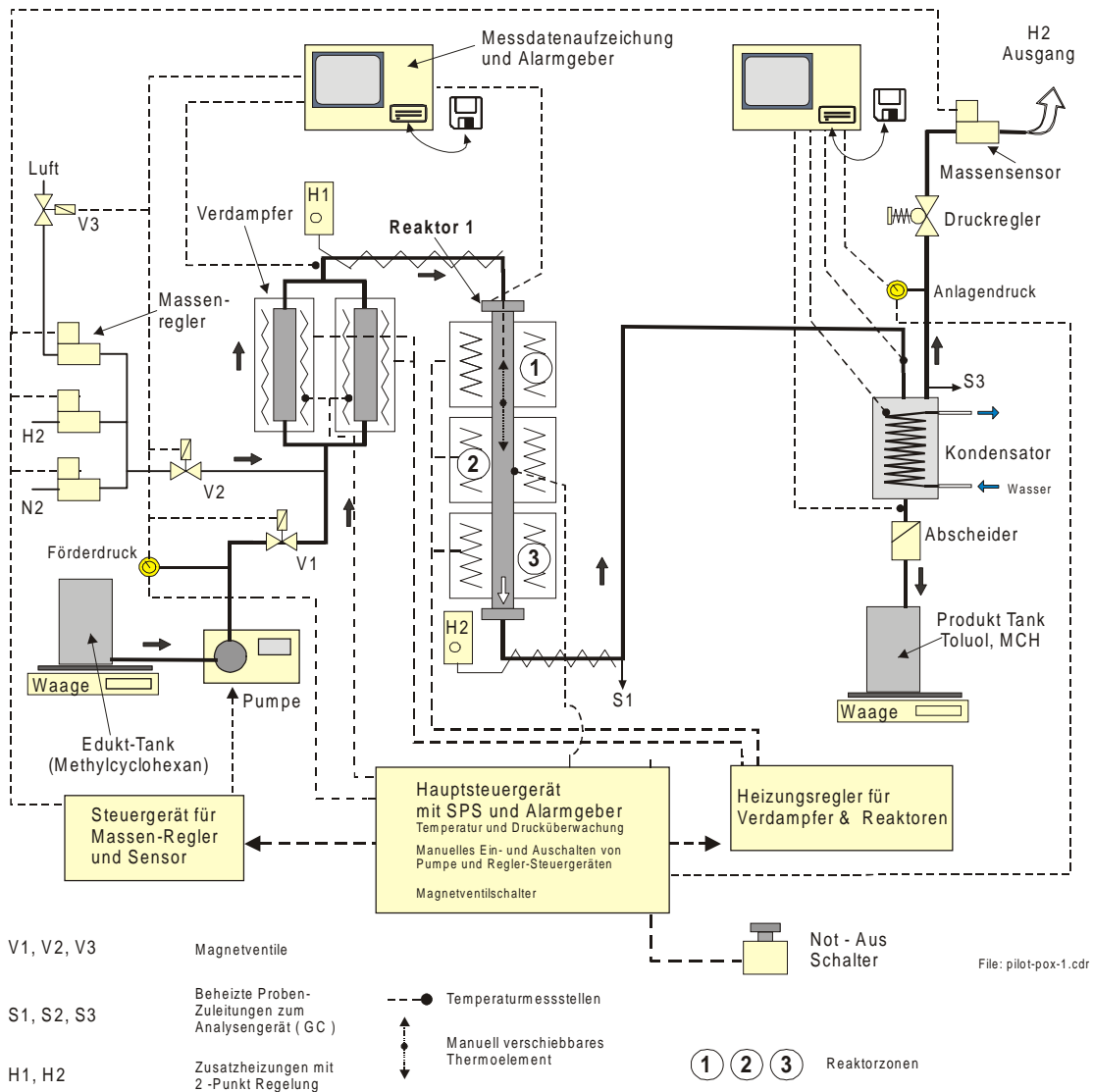


Abb. 5.1 Aufbau der Versuchsanlage für die Dehydrierung von MCH mittels strukturierter Katalysatorträger

## 5.2 Versuchsbedingungen

Die Versuchsbedingungen wurden an schon vorhandene Experimente mit dem kommerziellen Kugelskatalysator MM30S angelehnt [8], um strukturierte Katalysatorträger mit herkömmlichen Festbetten vergleichen zu können. Allerdings wurde nur ein Reaktor betrieben, da sich das Zusammenspiel von Wärmeübergangsverhalten und chemischer Reaktion direkt am Reaktor-anfang (hot spot bzw. cold-spot) am deutlichsten bemerkbar macht.

Nach erfolgreichem Drucktest (60 h unter Stickstoff bei 10 bar<sub>abs.</sub>) wurde das Platin auf den Packungen während zweieinhalb bzw. drei Stunden in situ mit reinem Wasserstoff bei 400°C reduziert und der Katalysator so aktiviert. Darauf wurde der Reaktor unter N<sub>2</sub> ausgeheizt und vorsichtig angefahren, um die

Pumpe, die Analytik, den Druckregler etc. einzustellen und anschließend die ersten Punkte zu messen (2 l/h Pumpenleistung, 8 bar<sub>abs.</sub>, 400°C). Über die nächste Nacht wurde die Anlage unter Stickstoff gestellt und dann während anderthalb Tagen durchgeföhren, wobei nach entsprechend langen stationären Zuständen die Temperatur unter Rein-Wasserstoff auf 425°C und später auf 450°C angehoben wurde. Beim Experiment mit den katapak-MK<sup>®</sup> ergab sich leider eine so starke Deaktivierung, daß eine erneute Reduzierung des Katalysators und die Zugabe von Wasserstoff in den Feed erforderlich wurde. Tab. 5.1 gibt einen Überblick über die gefahrenen Betriebszustände:

	Feed	Druck/Temperatur	H <sub>2</sub> -Zugabe	Dauer [h]
MM30S	2 l/h	8 bar/400°C; 10 bar/450°C	kein H <sub>2</sub>	70
neue Packung	2 l/h	8 bar/400°C, 425°C, 450°C	kein H <sub>2</sub>	50
katapak-MK <sup>®</sup>	2 l/h	8 bar/400°C, 425°C, 450°C	12.8 mol-% H <sub>2</sub>	50

Tab. 5.1 Betriebszustände für die Dehydrierungsversuche

### 5.3 Ergebnisse

Der Verlauf der Experimente war durch die ständige, leichte Deaktivierung des Katalysators auf beiden Packungen geprägt, wobei diese im Fall der katapak-MK<sup>®</sup> viel deutlicher war als beim Experiment mit der neuen Packung. Durch diese Deaktivierung änderten sich der Reaktionsumsatz und das Temperaturprofil im Reaktor ständig; während der Umsatz sank, stieg der cold-spot an. Zusätzlich kam es bei der katapak-MK<sup>®</sup> während des Dauerbetriebs zu einer Totaldeaktivierung des Katalysators vom Reaktor Anfang her, so daß die axiale Position des cold-spot trotz der Wasserstoffzugabe immer weiter zum Reaktorende verschoben wurde. Teilweise deaktivierten die einzelnen Packungselemente auch unterschiedlich stark. Dies ist in den Abbildungen Abb. 5.2 und Abb. 5.3 sehr gut zu sehen. Abbildung Abb. 5.4 zeigt in einer Übersicht die zeitlichen Veränderungen aller wichtigen Betriebsparameter.

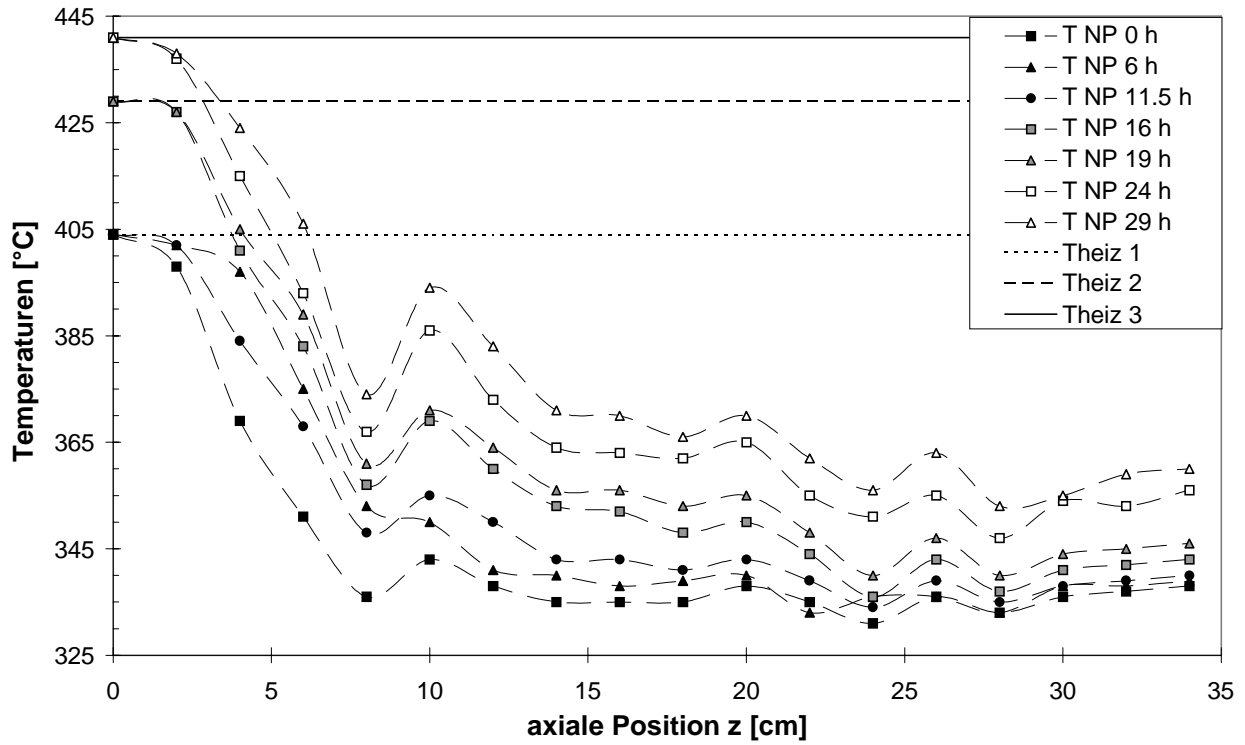


Abb. 5.2 Zeitliche Veränderung der axialen Temperaturprofile für die neuentwickelte Packung

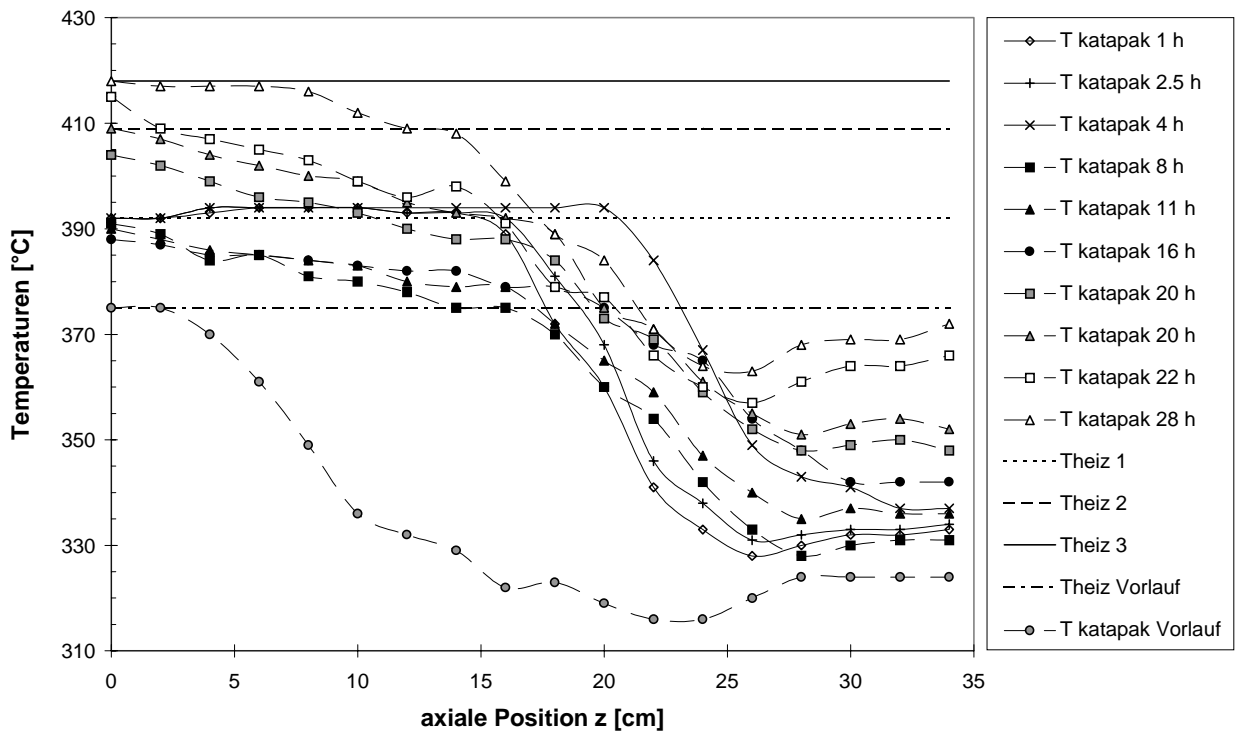


Abb. 5.3 Zeitliche Veränderung der axialen Temperaturprofile für die katapak-MK®

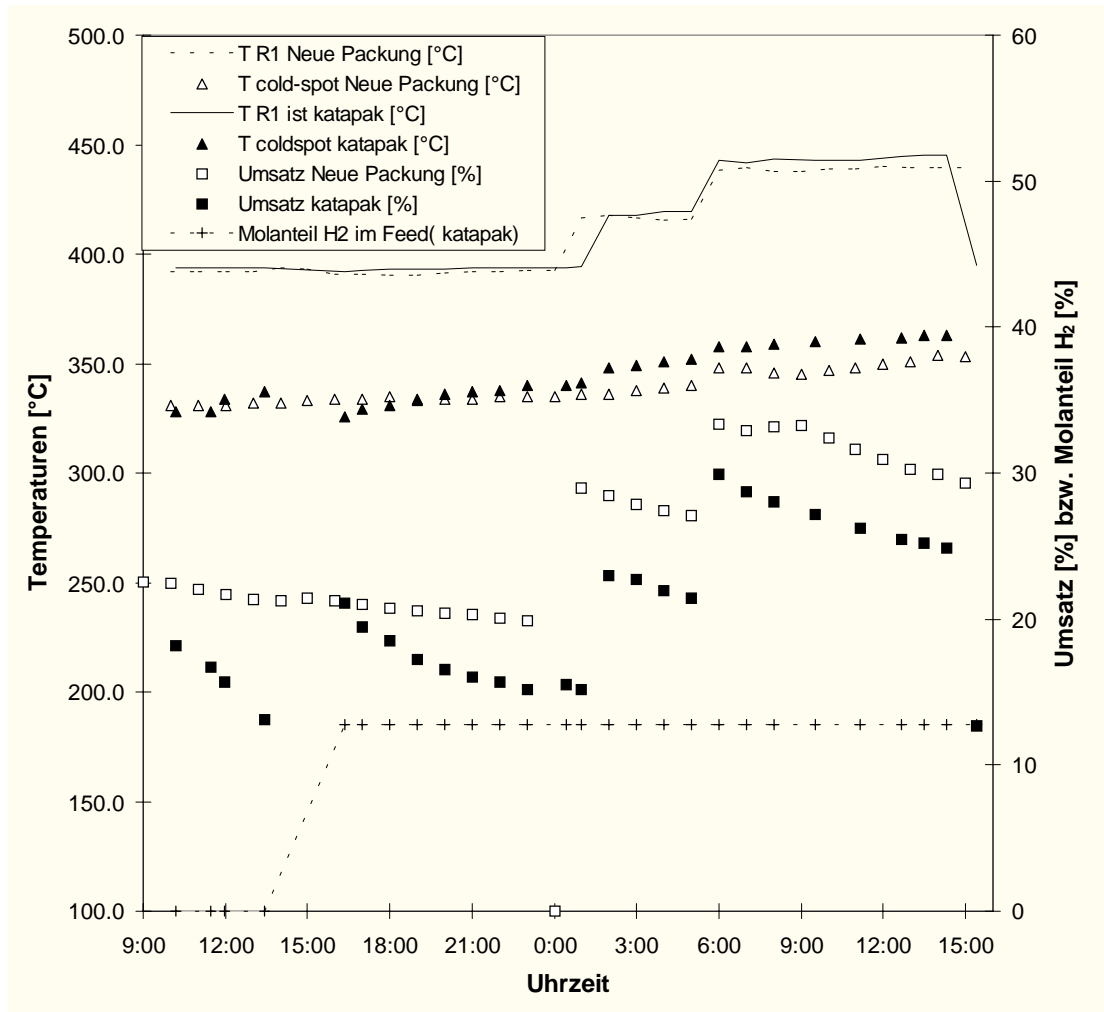


Abb. 5.4 Zeitliche Veränderungen der Betriebsparameter

Für diese Experimente konnten die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Massen-Bilanzen mit 96% bis 105% zufriedenstellend geschlossen werden. Die Selektivität lag praktisch immer bei über 99%, so daß die Bildung von Nebenprodukten keine Rolle spielte. Die beiden folgenden Tabellen (Tab. 5.2 und Tab. 5.3) zeigen die erreichten Umsätze und die sich daraus ergebenden Raum-Zeit-Ausbeuten für die beiden strukturierten Katalysatorträger und zum Vergleich auch für den kommerziellen Kugelkatalysator [8]. Wegen der Deaktivierung sind jeweils die minimalen und maximalen Werte angegeben.

Umsätze [%]	400°C 8 bar <sub>abs.</sub>	425°C 8 bar <sub>abs.</sub>	450°C 8 bar <sub>abs.</sub>	450°C 10 bar <sub>abs.</sub>
MM30S [Lit.]	45 - 47			66
katapak-MK®	15 - 21	21 - 23	25 - 30	
neue Packung	20 - 26	27 - 28	30 - 32	

Tab. 5.2 Erreichte Umsätze

H <sub>2</sub> -Produktion [l <sub>H<sub>2</sub></sub> / Reaktorvol. · h <sup>-1</sup> ]	400°C 8 bar <sub>abs.</sub>	425°C 8 bar <sub>abs.</sub>	450°C 8 bar <sub>abs.</sub>	450°C 10 bar <sub>abs.</sub>
MM30S [Lit.]	6066			8238
katapak-MK®	1575 - 2215	2166 - 2387	2510 - 3051	
neue Packung	2168 - 2908	2953 - 3163	3273 - 3716	

Tab. 5.3 Erreichte Raum-Zeit-Ausbeuten

Wie man sieht, erreichen beide Strukturen weder die Umsätze noch die Raum-Zeit-Ausbeuten des kommerziellen Katalysators, obwohl die in den kinetischen Messungen gezeigte hohe Aktivität dies hatte erwarten lassen. Hierfür gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Eine Messung des Platin-Gehaltes ergab, daß trotz gleichen Vorgehens, also Verwendung der gleichen Platin-Salz-Lösung, nur eine Beladung von 3 Gew.-% Pt auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erreicht wurde gegenüber 6 Gew.-% bei dem für die kinetischen Messungen verwendeten Blech. Desweiteren ist die Alumina-Schicht auf dem geraden Blechstücken recht gleichmäßig und dünn, während jeweils der Grund der "Täler" in den gewellten Strukturen bis zu einem gewissen Grad mit Alumina "aufgefüllt" war, wie dies auch in den Ecken quadratischer Monolith-Kanäle zu beobachten ist. Dies könnte den Anteil inerter Masse erhöht und so die Aktivität pro Katalysatormasse verringert haben. Zudem wies der Katalysator nach der Reaktion eine um etwa ein Drittel auf 133 m<sup>2</sup>/g verringerte BET-Oberfläche auf. Dies könnte durch eine zu hohe Temperatur während der Kalzinierung verursacht worden sein. Die Durchmesser der statischen Mischer sind nicht viel kleiner als der innere Durchmesser des Ofens, so daß sie ohne Schiffchen in den Ofen eingesetzt wurden und direkten Kontakt mit der Wand hatten. Wärme wurde also nicht nur durch Strahlung, sondern auch durch Leitung übertragen. Zudem war wahrscheinlich der Luftaustausch geringer war als im Fall der Blechstückchen für die kinetischen Experimente, die flach auf einem Keramik-Schiffchen im Ofenrohr lagen. Es könnte daher sein, daß die effektive Temperatur im Fall der Blechstückchen gerade niedrig genug war, um eine Verringerung der BET-Oberfläche zu vermeiden.

Vergleicht man jedoch die beiden Packungen miteinander, findet man, daß bei gleichen Umsätzen der cold-spot für die katapak-MK<sup>®</sup> immer tiefer liegt als bei der neuentwickelten Packung bzw. daß umgekehrt bei gleichem cold-spot die neuentwickelte Packung deutlich höheren Umsatz schafft, und dies, obwohl die Wasserstoffzugabe im Feed wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit die Wärmeübertragung im Experiment mit der katapak-MK<sup>®</sup> deutlich erhöht hat. Dies belegt die Überlegenheit der neuentwickelten Packung, die schon mit den im dritten Kapitel beschriebenen Experimenten gezeigt wurde.

Zusätzlich ist es möglich, eine erste einfache, allerdings auch recht grobe Abschätzung des globalen Wärmedurchgangskoeffizienten vorzunehmen. Dazu betrachtet man das gesamte Katalysatorbett als black-box, berechnet die mittlere Temperaturdifferenz zwischen Reaktormitte und Heiztemperatur und erhält mit bekanntem Umsatz, mit dem Temperaturunterschied zwischen Ein- und Ausgang und mit der Reaktionsenthalpie den übertragenen Wärmestrom. Hieraus läßt sich der mittlere Wärmeübergangskoeffizient leicht abschätzen. Mit den in Abb. 5.5 gezeigten Temperaturprofilen und den bekannten Umsätzen ergab sich der vorhergesagte Vorteil der neuentwickelten Packung gegenüber katapak-MK<sup>®</sup> und dem Kugelkatalysator (Tab. 5.4):

	Umsätze [%]	mittlerer Wärmedurchgangskoeffizient [W/m <sup>2</sup> K]
MM30S	45	122
katapak-MK <sup>®</sup>	22	132
neue Packung	24	145

*Tab. 5.4 Abschätzung der mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten*

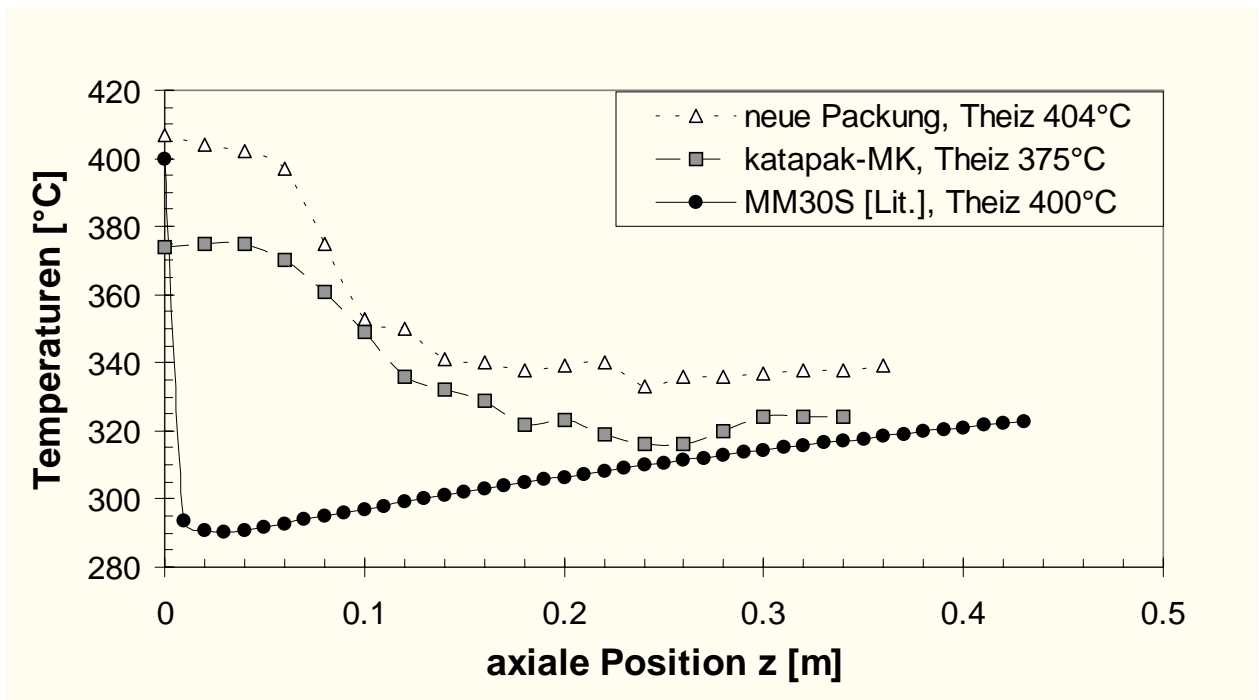


Abb. 5.5 Axiale Temperaturprofile zur Abschätzung des mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten

## 5.4 Modellbildung

Um die bei der Auswertung der Wärmeübergangsexperimente (drittes Kapitel) gefundenen Analogien auch für den Fall des Reaktorbetriebs mit chemischer Reaktion zu validieren und das Zusammenspiel von Reaktion und Wärmeübergang im Reaktor besser verstehen zu können, wurde mit diesen Analogien und der im vierten Kapitel beschriebenen Kinetik ein Modell aufgestellt, mittels einer Software [111] programmiert und schließlich mit den Experimenten verglichen.

### Modellauswahl

Bei der Modellierung von chemischen Reaktoren, insbesondere von Gas/Feststoff-Reaktoren, ist es notwendig, ein Optimum zwischen Genauigkeit und Komplexität des Modells zu finden. Üblicherweise kann man unter Aufstellung einiger (zu überprüfender) Annahmen ein Modell mit relativ wenigen Parametern erhalten. Dies ist von Vorteil, da unter Umständen einige der Parameter bestenfalls empirisch abzuschätzen sind und daher die Aussagefähigkeit des Modells mit der Anzahl der Parameter abnimmt.

Wenn zwischen Fluid und Feststoff weder nennenswerte Temperatur- noch Konzentrationsdifferenzen bestehen, kann man den Reaktor als eine pseudo-



homogene Phase annehmen, weshalb die Energie- und Materialbilanzen nur für eine Phase berechnet werden müssen und mithin die Übergangskoeffizienten als Parameter wegfallen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn die Damköhlerzahl zweiter Art, die das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Stoffübergang darstellt, und die Damköhlerzahl dritter Art, die das Verhältnis zwischen Wärmeerzeugung und Wärmeübergang darstellt, klein genug sind [112]. Es muß gelten:

$$Da_{II} = \frac{r_{P,eff} \cdot d_p^2}{c_g \cdot k_g} \leq 0.1 \quad (5.1)$$

$$Da_{III} = \left| \frac{r_{P,eff} \cdot \Delta H_R \cdot d_p}{h \cdot T_g} \right| \leq \frac{0.3 \cdot R \cdot T_g}{E} \quad (5.2)$$

Desweiteren muß die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch zu geringe Diffusion in den Poren des Katalysators untersucht werden. Solche Stofftransportlimitierung kann ausgeschlossen werden, wenn das folgende Kornausnutzungskriterium erfüllt wird [113]:

$$r_{obs} \cdot d_p^2 / (D_e \cdot C_A) < 1 \quad (5.3)$$

Wenn diese Annahmen erfüllt sind und radiale Gradienten vernachlässigt werden, kann man ein pseudohomogenes Modell erster Ordnung aufstellen, zu dessen Lösung die folgenden Bilanzgleichungen simultan gelöst und über die Reaktorlänge  $z$  integriert werden müssen:

$$\dot{n}_i \cdot \frac{dX}{dz} = v_i r \cdot A_{quer} \quad (5.4)$$

$$G \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dz} = v \cdot r \cdot \Delta H_R + \frac{4 \cdot U}{d_i} \cdot (T_{wand} - T) \quad (5.5)$$

mit den Randbedingungen  $X_{(z=0)} = 0.0$ ,  $T_{(z=0)} = T_0$

Unter Umständen treten im Reaktor axiale Rückvermischung oder Wärmeleitung in axialer Richtung auf, die die Temperatur- und Konzentrationsgradienten einebnen können. Die Einführung von axialen Dispersionstermen, die dies berücksichtigen, führt zu Bilanzgleichungen, die mathematisch gesehen Differentialgleichungen zweiter Ordnung sind:

$$\frac{G}{\rho} \cdot \frac{dc}{dz} = -r \cdot \varepsilon + D_{ax} \cdot \varepsilon \cdot \frac{d^2c}{dz^2} \quad (5.6)$$

$$G \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dz} = v \cdot r \cdot \Delta H_R + \frac{4 \cdot U}{d_i} \cdot (T_{wand} - T) + \lambda_{ax} \cdot \frac{d^2T}{dz^2} \quad (5.7)$$

wobei für  $z = 0$  gilt:  $G/\rho(c_0 - c) = -\varepsilon D_{ax} \frac{dc}{dz}$ ,  $G c_p (T_0 - T) = -\lambda_{ax} \frac{dT}{dz}$ .

Bei der Lösung von Differentialgleichungen zweiter Ordnung reagieren allerdings die numerischen Methoden sehr empfindlich auf die Vorfaktoren ( $D_{ax}$ ,  $\lambda_{ax}$ ) vor den zweiten Ableitungen. Für die Lösung der Stoffbilanz ergibt dies nicht immer Probleme, bei der Wärmebilanz zeigt sich jedoch oft, daß die Simulation nur für einen sehr kleinen Bereich von Werten für  $\lambda_{ax}$  überhaupt physikalisch sinnvolle Lösungen liefert, ansonsten jedoch Pole und Schwingungen erzeugt.

Eine ausführliche Diskussion der Frage optimaler Modelle für beheizte oder gekühlte Festbettreaktoren kann in [114] gefunden werden. Ergänzend hierzu gibt [115] eine gute Übersicht über die in der Literatur angegebenen Korrelationen zur Berechnung bzw. Abschätzung von Modellparametern bei der Simulation von Festbettreaktoren und vergleicht diese Korrelationen mit eigenen und in der Literatur angegebenen experimentellen Daten.

### Modell-Parameter und Simulation

Zur Simulation der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente mit den katalytisch beschichteten Strukturen und dem in [8] angegebenen Experiment mit dem kommerziellen Kugelkatalysator MM30S wurde ein pseudohomogenes Modell gewählt, da die oben genannten Kriterien (5.1 - 5.3) bis auf eine Ausnahme erfüllt wurden. In dieses Modell wurden die gemessenen bzw. neu bestimmten Kinetiken, die Katalysatorschüttdichten, der äußere Wärmeübergangskoeffizient von  $165 \text{ W/m}^2\text{K}$  und die ermittelten Nu-Re-Pr-Beziehungen zur Bestimmung des inneren Wärmeübergangskoeffizienten eingefügt. Eine Korrektur wurde nicht vorgenommen, da sowohl [116] als auch [68] keinen und [117] nur einen schwachen Unterschied zwischen dem Wärmeübergangsverhalten von Festbettreaktoren mit und ohne chemische Reaktion fanden. Allerdings wurde ein Term eingefügt, der den Wärmetransport durch Strahlung zwischen elektrischer Heizung und dem Katalysatorbett berücksichtigt:

$$\dot{Q}_{\text{Strahlung}} = \left[ (T_{\text{heiz}})^4 - (T_{\text{reaktor}})^4 \right] \cdot \sigma \cdot \varphi \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot d_t \cdot l_t \cdot \pi \quad (5.8)$$

Dabei ist die Einstrahlzahl  $\varphi$  gleich eins, da die beiden strahlenden Flächen zwei ineinander liegende Zylinder mit fast gleichem Radius sind. Das Produkt der Emissivitäten  $\varepsilon_1 \varepsilon_2$  ist hier nach [62] etwa 0.35. Damit ergibt sich für die Wärmebilanz:

$$G \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dz} = v \cdot r \cdot \Delta H_R + \frac{4 \cdot U}{d_i} \cdot (T_{\text{wand}} - T) + \dot{Q}_{\text{Strahlung}} \quad (5.9)$$

Radiale Gradienten wurden bei den Modellen analog zur Auswertung der Wärmeübergangs-Experimente nicht berücksichtigt, da [8] bei der Auswertung der Experimente mit dem Kugelkatalysator fand, daß sie vernachlässigbar sind. Die katalytisch beschichteten Strukturen haben prinzipiell kleinere radiale Gradienten und wiesen in den Experimente geringere Umsätze auf.

Um die im Vergleich zum MM30S-Festbett relativ flachen axialen Temperaturprofile bei den statischen Mischern beschreiben zu können, wurde einerseits axiale Dispersion durch Wärmeleitung im metallischen Trägermaterial (nach Gleichung 5.7), andererseits eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransportprobleme (Filmdiffusion) untersucht.

Dabei ergab sich, daß die Wärmeleitung im Trägermaterial (ca. 20 W/m K) viel zu klein ist, um einen Einfluß zu haben. Sie würde sich erst ab einigen hundert W/m K bemerkbar machen. Limitierung durch Porendiffusion war bei diesen Experimenten sehr unwahrscheinlich, da bei beiden Packungen (katapak-MK<sup>®</sup> wie neue Packung) die Aluminaschicht nur etwa 100 µm stark ist und [8] in seiner Modellierung für den Kugelkatalysator praktisch keine Porendiffusionslimitierung fand.

Eine Abschätzung der bimolekularen Diffusionskoeffizienten mit den Lennard-Jones-Potentialen von Wasserstoff und Benzol [112] ergab, daß im Anfangsbereich der Reaktoren, insbesondere, wenn erst wenig Wasserstoff gebildet ist, die Diffusion so langsam erfolgt, daß sich die relativ zum Festbett langen Diffusionswege in Damköhlerzahlen  $Da_{II}$  von bis zu 24 niederschlagen. Dem wurde im Modell Rechnung getragen, indem der Reaktionsgeschwindigkeit ein Faktor zugeordnet ist, der normalerweise gleich eins ist, aber bei Damköhlerzahlen  $Da_{II} > 0.1$  gleich  $0.1/Da_{II}$  ist. Auf diese Weise wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Modell durch die Diffusion kontrolliert.

Desweiteren war es notwendig, zur Abbildung der geringeren Aktivität des Katalysators der kinetisch bestimmten Aktivität im Modell einen über die Reaktorlänge konstanten Faktor beizugeben. Dies ermöglicht allerdings nur die Beschreibung von Zuständen, in denen die Deaktivierung nicht zu weit fortgeschritten war, da dann am Reaktor Anfang Zonen ohne Aktivität entstanden waren, die praktisch nicht mehr sinnvoll zu modellieren sind. Dieser Faktor wird u.a. auch dadurch gerechtfertigt, daß kinetische Experimente mit den neuen Mischern nach Abschluß der Dauerversuche zwar die gleiche Aktivierungsenergie, aber eine deutlich niedrigere Aktivität als die katalytisch beschichteten Blechstücke ergaben. Dieser Faktor ist der einzige Parameter, der beim Vergleich von Simulation und Experiment angepaßt werden mußte.

Wie die folgenden Abbildungen (Abb. 5.6 - Abb. 5.8) zeigen, ist es möglich, diejenigen experimentellen Datenpunkte mit MM30S und der neuen Packung, die keine Deaktivierung aufweisen, sinnvoll zu simulieren. Hingegen beschreibt die Simulation wegen der Deaktivierung das Verhalten der neu entwickelten Packung bei höheren Temperaturen nicht mehr exakt, jedoch wird das Temperaturniveau im wesentlichen wiedergegeben. Bei der katapak-MK<sup>®</sup> ist wegen der Deaktivierung sogar nur eine ungefähre Simulation des Vorlaufs möglich. Dennoch kann man sagen, daß die gefundenen NU-Re-Pr-Beziehungen auch bei gleichzeitiger Reaktion und Verwendung von Reaktionsmedien mit anderen Eigenschaften angewandt werden können, um das Verhalten von Festbettreaktoren bei unterschiedlichen Betriebszuständen abschätzen zu können.

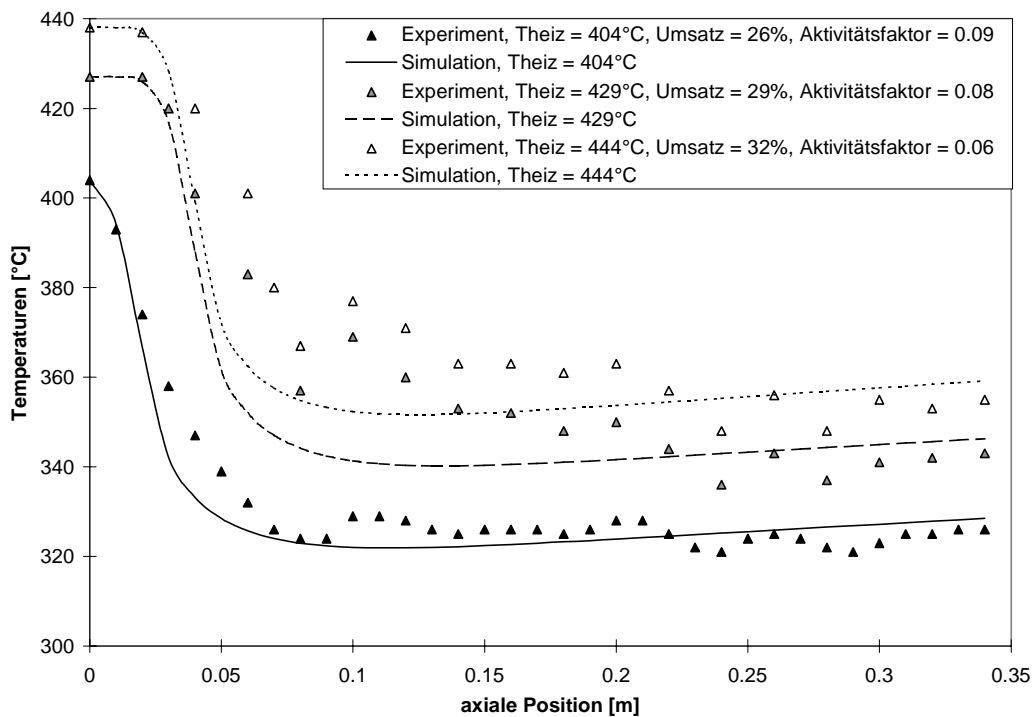


Abb. 5.6 Vergleich Experiment und Simulation für die neuentwickelte Packung

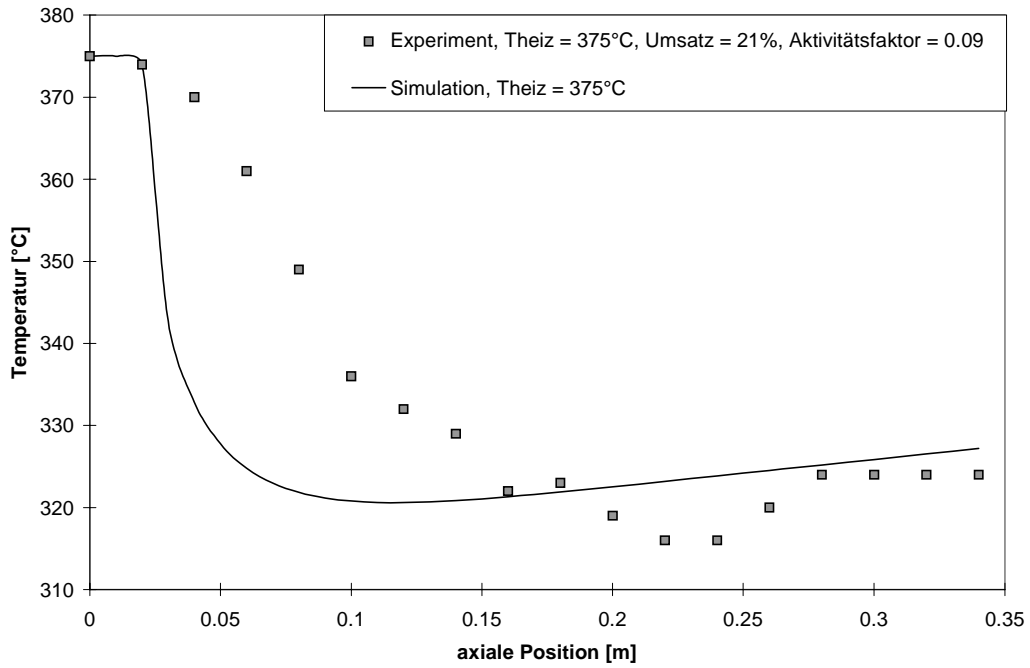


Abb. 5.7 Vergleich Experiment und Simulation für die katapak-MK®

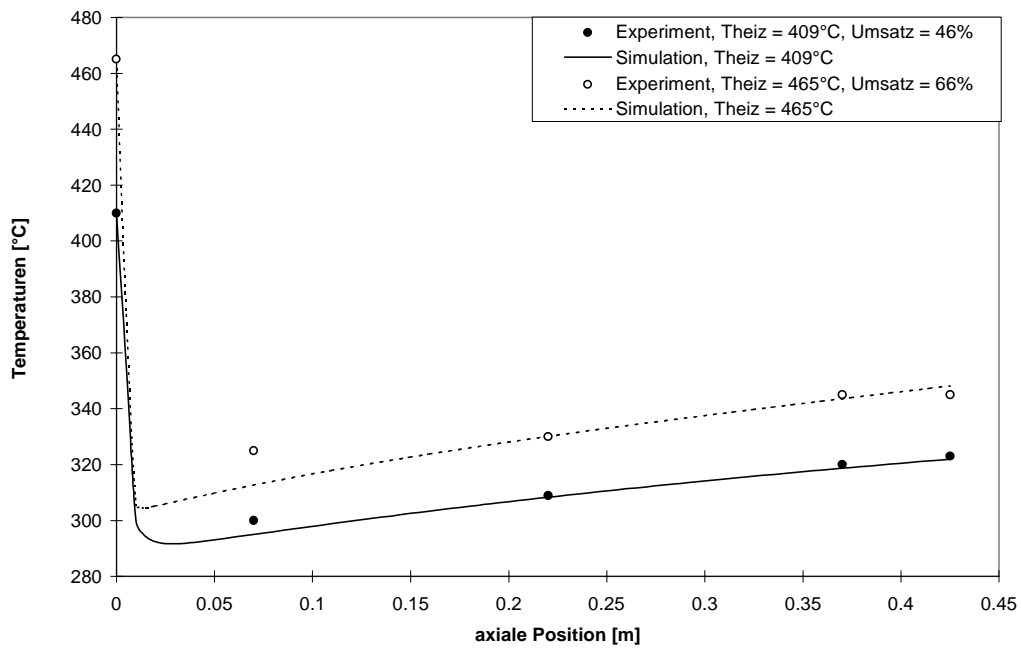


Abb. 5.8 Vergleich Experiment und Simulation für den kommerziellen Kugelkatalysator MM30S (Daten aus [8], Kinetik in dieser Arbeit neu ausgewertet)

## Sensitivitätsanalyse

Um die Gültigkeit der Simulationen zu testen, wurde zusätzlich noch eine Sensitivitätsanalyse vorgenommen. Dabei wurde für die neuentwickelte Packung der Einfluß einer Verdoppelung und Halbierung des Aktivitätsfaktors auf Umsatz und Temperaturprofil untersucht, da dieser Faktor ja angepaßt worden war. Zusätzlich wurde eine je 50%ige Erhöhung und Verringerung des innenseitigen Wärmeübergangs  $\alpha_{\text{innen}}$  getestet, da es in der Literatur unterschiedliche Aussagen über die Gültigkeit solcher Wärmeübergangsanalogien für den polytropen Reaktorbetrieb gibt, die ohne chemische Reaktion gemessen wurden. Allerdings fand [117] auch nur eine etwa 20% Erhöhung des Wärmeübergangs durch die chemische Reaktion, so daß die maximal zu erwartenden Abweichungen auf jeden Fall kleiner wären als die in der Simulation vorgenommenen. In Anhang 8.7 wird das Zusammenspiel der verschiedenen Wärmeübergangs- und -durchgangskoeffizienten und ihre axiale Veränderung für den hier gewählten Standardfall (neu entwickelte Packung, Heiztemperatur 404°C) genauer dargestellt.

Wie man auf den folgenden Abbildungen (Abb. 5.9 - Abb. 5.11) gut erkennen kann, haben die Variationen sowohl des Aktivitätsfaktors als auch des Wärmeübergangs einen recht großen Einfluß auf das Temperaturprofil und den simulierten Umsatz. Daher kann man selbst mit einer kombinierten Variation beider Parameter nur entweder das Temperaturprofil oder nur den Umsatz den experimentellen Meßdaten angleichen. Dies zeigt deutlich sowohl die Richtigkeit der Wärmeübergangsanalogien als auch des angepaßten Aktivitätsfaktors.

Kapitel 5 - Chemische Reaktion und Wärmeübergang

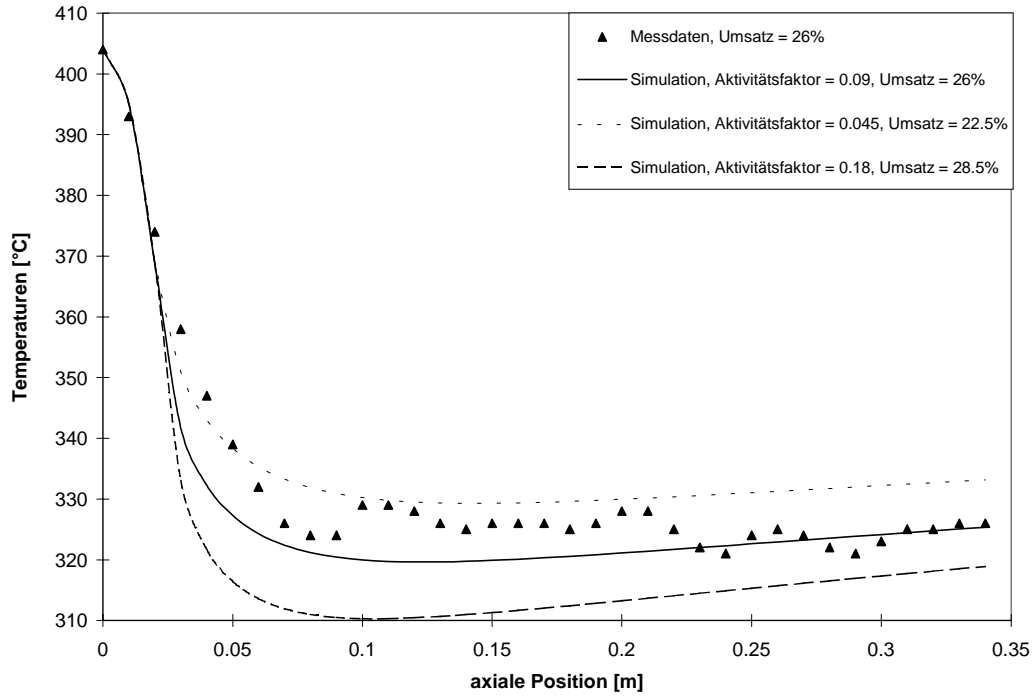


Abb. 5.9 Variation der Aktivität bei sonst gleichen Parameterwerten (innenseitiger Wärmeübergang  $\alpha_{innen}$  zwischen 240 und 450 W/m<sup>2</sup>K)

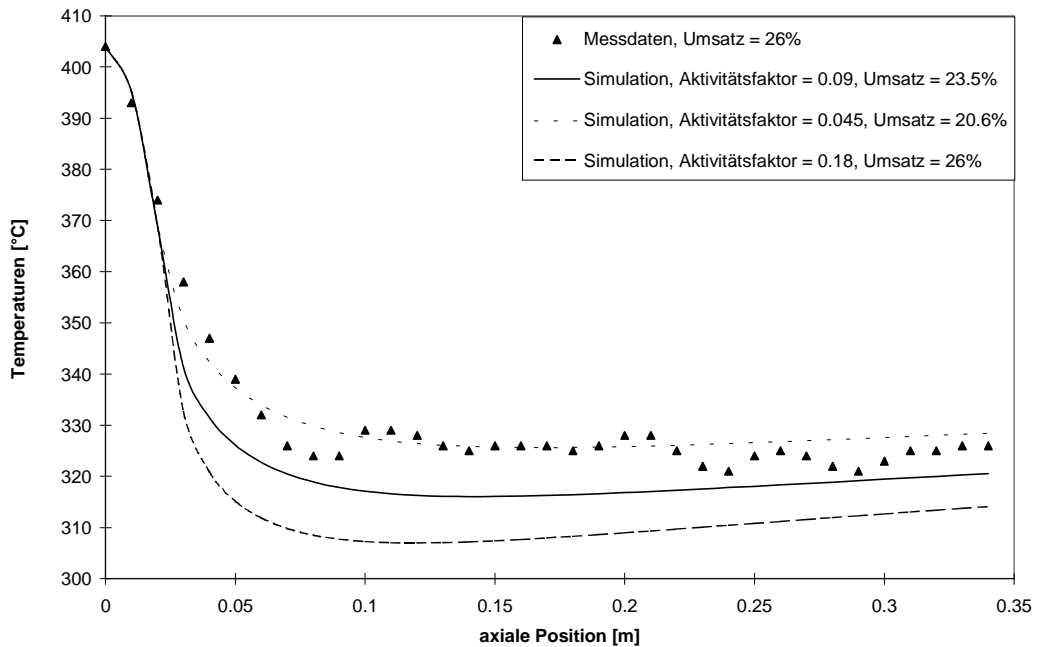


Abb. 5.10 Variation der Aktivität bei um 50% verringertem innenseitigen Wärmeübergang ( $\alpha_{innen}$  zwischen 120 und 225 W/m<sup>2</sup>K)

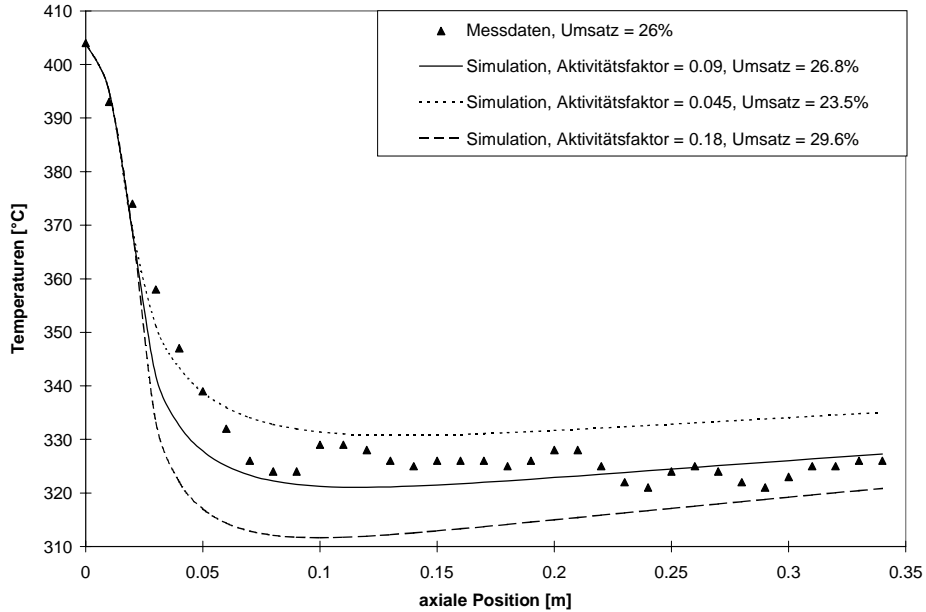


Abb. 5.11 Variation der Aktivität bei um 50% erhöhten innenseitigen Wärmeübergang ( $\alpha_{\text{innen}}$  zwischen 360 und 675 W/m<sup>2</sup>K)

## 5.5 Simulationen

Leider war es wegen der unterschiedlichen Katalysatoren nicht möglich, experimentell das Verhalten der verschiedenen Katalysatorträger bei gleicher massebezogener Aktivität zu untersuchen und so direkt die verschiedenen Raum-Zeit-Ausbeuten zu vergleichen. Daher soll dies anhand der im letzten Abschnitt entwickelten Modelle in der Simulation geschehen.

Um den großen Einfluß des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten zu zeigen, erhält dieser in der Simulation einmal den Wert von 165 W/m<sup>2</sup>K, was demjenigen der Beheizung durch Metallblöcke entspricht, sowie je einmal 500 W/m<sup>2</sup>K und 2500 W/m<sup>2</sup>K. Die Reaktorgröße entspricht dabei immer der des Experimentreaktors, also 19 mm Innendurchmesser und 350 mm Bettlänge. Im folgenden wird noch einmal eine Übersicht über die Katalysatorträger und ihre Wärmeübergangsanalogien gegeben:

Typ	Lieferant	Abmessungen	Schüttdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Lückenvolumen $\epsilon$
Neue Packung	Sulzer/ Eigenbau	Lagenhöhe = 1.7 mm	485	0.86
katapak <sup>®</sup>	Sulzer	Lagenhöhe = 1.7 mm	405	0.89
MM30S	UOP	$d_p = 1.8$ mm	526	0.46

Tab. 5.5 Übersicht Katalysatorträger



Katalysatorträger	Wärmeübergangscharakteristiken
neue Packung	$Nu = 0.480 \cdot Re_p^{0.5334} \cdot Pr^{0.333}$
katapak-MK®	$Nu = 0.339 \cdot Re_p^{0.5523} \cdot Pr^{0.333}$
MM30S	$Nu = 0.223 \cdot Re_p^{0.6109} \cdot Pr^{0.333}$

Tab. 5.6 Wärmeübergangscharakteristiken

### Beispiel endotherme Reaktion

Zunächst wird das unterschiedliche Verhalten der Katalysatorträger bei einer endothermen Reaktion untersucht, nämlich der Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol. Als Vergleichspunkt dient wie bei der Sensitivitätsanalyse im letzten Abschnitt das Experiment mit der neuen Packung bei 404°C Heiztemperatur. Daher hat die Aktivität bei 300°C einen Wert von  $1.523 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s kg}_{\text{kat}} \cdot \text{kPa}$ , die Aktivierungsenergie beträgt 149.3 kJ/mol. Die verschiedenen Festbetten in der Simulation weisen also die gleiche Kinetik, aber die spezifischen Wärmeübergangs-Eigenschaften und Schüttdichten der einzelnen Katalysatorträger auf.

Die Ergebnisse dieser Simulationen in den nachfolgenden Tabellen (Tab. 5.7 bis Tab. 5.9) zeigen die Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute vom äußeren Wärmeübergangskoeffizienten. Bildet er einen "Flaschenhals", unterscheiden sich die verschiedenen Katalysatorträger nicht sehr. Ist die äußere Beheizung dagegen sehr effektiv, kommen die Vorteile der neuentwickelten Packungen voll zum Tragen; gegenüber dem Kugelkatalysator und den katapak-MK® kann eine um etwa 13% größere Raum-Zeit-Ausbeute erreicht werden.

Typ	$U_{\text{max}}$ [W/m <sup>2</sup> K]	$T_{\text{coldspot}}$ [°C]	$T_{\text{Reaktorende}}$ [°C]	Umsatz [%]
Neue Packung	123	318	324	26
katapak-MK®	118	319	325	24.5
Kugelkatalysator	109	316	321	26

 Tab. 5.7 Temperaturprofile und Umsätze bei  $\alpha_{\text{Außenseite}} = 165 \text{ W/m}^2\text{K}$ ,  $T_{\text{wand}} = 404^\circ\text{C}$

Typ	$U_{\max}$ [W/m <sup>2</sup> K]	$T_{\text{coldspot}}$ [°C]	$T_{\text{Reaktorende}}$ [°C]	Umsatz [%]
Neue Packung	250	327	339	35
katapak-MK <sup>®</sup>	215	328	337	31
MM30S	202	323	334	33

Tab. 5.8 Temperaturprofile und Umsätze bei  $\alpha_{\text{Außenseite}} = 500 \text{ W/m}^2\text{K}$ ,  $T_{\text{wand}} = 404^\circ\text{C}$

Typ	$U_{\max}$ [W/m <sup>2</sup> K]	$T_{\text{coldspot}}$ [°C]	$T_{\text{Reaktorende}}$ [°C]	Umsatz [%]
Neue Packung	442	333	351	44
katapak-MK <sup>®</sup>	348	333	347	38
MM30S	310	327	344	39

Tab. 5.9 Temperaturprofile und Umsätze bei  $\alpha_{\text{Außenseite}} = 2500 \text{ W/m}^2\text{K}$ ,  $T_{\text{wand}} = 404^\circ\text{C}$

### Beispiel exotherme Reaktion

Da sich das unterschiedliche Wärmeübergangsverhalten der Katalysatorträger bei exothermen Reaktionen viel stärker bemerkbar macht, soll in der Simulation auch die Tauglichkeit zur Vermeidung eines Durchgehens des Reaktors getestet werden. Als Beispielreaktion dient dabei die Umsetzung von Methanol mit Chlorwasserstoff zu Methylchlorid und Wasser an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die Reaktionsenthalpie beträgt  $-34.7 \text{ kJ/mol}$ , die Nebenreaktionen und Porendiffusionslimitierung werden hier vernachlässigt. Das Gleichgewicht liegt zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  zu 99% bzw. 96% auf der Seite der Produkte [118].

Dies ist sehr wichtig, da es drei verschiedene mögliche Gründe für das Nicht-Weiteransteigen einer Temperaturspitze gibt: erstens Eduktverarmung, zweitens Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts und schließlich die Einstellung des thermischen Gleichgewichts. Aber nur im letzten Fall, wenn also der Wärmetransport durch die Reaktorwand und die Wärmeproduktion durch die Reaktion gleich groß werden müssen, kann man die Höhe der Temperaturspitze durch ein verbessertes Wärmeübergangsverhalten des Katalysatorträgers maßgeblich beeinflussen.

Die Reaktorgröße ist dieselbe wie in der Beispielsimulation der endothermen Reaktion (also 19 mm Innendurchmesser und 350 mm Bettlänge), der Feed beträgt immer 743 g/h Methanol und die äquimolare Menge Chlorwasserstoff (847.5g/h). Die Kinetik ist [119] entnommen:

$$r = \frac{k \cdot \left( p_{\text{HCl}} - \frac{p_{\text{MeCl}}^2}{p_{\text{MeOH}} \cdot K} \right)}{1 + \frac{K_{\text{Cl}} \cdot p_{\text{MeCl}}^2}{p_{\text{MeOH}} \cdot K}} \quad (5.10)$$

mit:

$$k = 3.071 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}} \cdot e^{\left( \frac{-54.4 \text{ kJ/mol}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{553 \text{ K}} \right) \right)}$$

$$K_{\text{Cl}} = 151 \cdot 10^2 \frac{1}{\text{kPa}} \cdot e^{\left( \frac{90.6 \text{ kJ/mol}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{553 \text{ K}} \right) \right)}$$

$$K = 1.64 \cdot 10^5 \cdot e^{\left( \frac{34.7 \text{ kJ/mol}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{553 \text{ K}} \right) \right)}$$

Da stark exotherme Reaktionen meistens sehr intensiv, also mit einem hohen äußeren Wärmeübergangskoeffizienten, gekühlt werden, wird diesmal das Temperaturniveau der Kühlung bei einem konstantem Wärmeübergangskoeffizienten von  $2500 \text{ W/m}^2\text{K}$  variiert. Auf diese Weise kann gezeigt werden, daß ein besserer Wärmeübergang an der Innenseite des Reaktors es bei festgelegter Hot-Spot-Temperatur ermöglichen kann, das Gesamttemperaturniveau zu erhöhen und somit die Raum-Zeit-Ausbeute zu steigern. Zur besseren Vergleichbarkeit wird zudem die Katalysatormasse im Reaktor für alle drei Trägertypen auf  $85 \text{ kg/m}^3$  gesetzt, was etwa der Alumina-Menge auf den beiden Packungen entspricht. Für den Kugelkatalysator bedeutet dies eine Verdünnung mit Glaskugeln von etwa 1: 5.2. Die oben angegebene Feed-Menge entspricht also einer Raumgeschwindigkeit von  $90.6 \text{ g}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{h}$ .

Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in den nachfolgenden Tabellen (Tab. 5.10 bis Tab. 5.12) angegeben. Zunächst wurde ein Temperaturniveau von  $200^\circ\text{C}$  angenommen:

Typ	$T_{\text{Kühlung}} [^\circ\text{C}]$	$T_{\text{hot-spot}} [^\circ\text{C}]$	$T_{\text{Reaktorende}} [^\circ\text{C}]$	Umsatz [%]
Neue Packung	200	220	217.7	26.4
katapak-MK®	200	227	225.7	29.3
Kugelkatalysator	200	233.1	232.5	31.7

Tab. 5.10 Temperaturprofile und Umsätze bei einheitlicher Kühltemperatur von  $200^\circ\text{C}$

Wie erwartet, sind die Höhen der Temperaturspitzen umgekehrt proportional zum Wärmeübergang. Wegen der höheren Temperaturen sind auch die Umsätze entsprechend höher. Um ein thermisches Durchgehen des Reaktors

("run-away") zu vermeiden, darf jedoch ein bestimmtes Temperaturniveau nirgends im Reaktor überschritten werden. Bei den Katalysatorträgern mit höheren Temperaturspitzen bedeutet dies, daß die Kühltemperatur gesenkt werden muß, was den Umsatz verringert (Tab. 5.11). Bei Einhaltung dieses Minimalkriteriums erreichen die neuentwickelten Packungen eine leicht höhere Raumzeitausbeute (+ 6%).

Typ	$T_{\text{Kühlung}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{hot-spot}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Reaktorende}} [^{\circ}\text{C}]$	Umsatz [%]
Neue Packung	200	220	217.7	26.5
katapak-MK <sup>®</sup>	196.3	220	219	25.4
Kugelskatalysator	194	220	220	24.8

Tab. 5.11 Temperaturprofile und Umsätze bei festgelegter Maximaltemperatur von 220°C

Zusätzlich kann es noch wichtig sein, die Temperaturspreizung im Reaktor zu minimieren, um die Selektivität und die Katalysatorstandzeit zu optimieren. Dies bedeutet eine noch weitere Absenkung der Kühltemperatur für alle Katalysatorträger mit schlechterem Wärmeübergang und damit eine erhebliche Verringerung des Umsatzes (Tab. 5.12). Bei Einhaltung dieses strengen Kriteriums erreichen die neuentwickelten Packungen eine um bis zu 35% höhere Raumzeitausbeute.

Typ	$T_{\text{Kühlung}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{hot-spot}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Reaktorende}} [^{\circ}\text{C}]$	Umsatz [%]
Neue Packung	200	220	217.7	26.5
katapak-MK <sup>®</sup>	191	211	211	20.8
MM30S	188	208	208	19.5

Tab. 5.12 Temperaturprofile und Umsätze bei festgelegter maximaler Temperaturspreizung von 20 K

Diese Aussagen hängen natürlich von vielen individuellen Parametern ab und ändern sich mit der Art des Katalysators, Bettlänge etc. Insbesondere ist zu beachten, daß bei der Bestimmung der Wärmeübergangsanalogien radiale Gradienten vernachlässigt wurden. Diese haben aber einen starken Einfluß auf die Ausbildung von Temperaturspitzen. Da jedoch aufgrund der Literaturdaten für beide Strukturen geringere radiale Gradienten erwartet werden können als für den Kugelskatalysator, verändert dies die obigen Erkenntnisse eher zugunsten der Strukturen. Daher bleibt festzuhalten, daß strukturierte Katalysatorträger und darunter besonders die neuentwickelten Packungen nicht nur den Druckabfall erheblich verringern, sondern auch den Wärme-

übergang vergrößern und so den polytropen Reaktorbetrieb sowohl für endo- als auch für exotherme Reaktionssysteme verbessern können. Damit ist ein erhebliches Potential für die Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute gegeben.



## 6. Ausblick

Statische Mischer kommen immer dann als Katalysatorträger in Frage, wenn der Druckabfall in einem Festbettreaktor möglichst gering gehalten werden soll. In dieser Arbeit konnte zudem gezeigt werden, daß die neu entwickelten Packungen durch die konsequente radiale Ausrichtung der Strömung den Wärmetransport durch die Reaktorwand und so den Spielraum für einen sicheren Reaktorbetrieb und höhere Raum-Zeit-Ausbeuten vergrößern.

Interessant wäre weitergehend eine genauere Untersuchung des Wärme- und Stoffübergangs zwischen Fluid-Strömung und Katalysatoroberfläche und seines Einflusses auf das Reaktorverhalten. Die zu erwartende Ausbildung laminarer Grenzschichten im Inneren der neu entwickelten Packung ( $Re < 600$ ) läßt im wesentlichen nur diffusiven Transport zu, während sowohl die offenen Wellstrukturen als auch herkömmliche Schüttungen von Katalysatorpartikeln konvektiven Transport aufweisen. Einerseits mag ein schlechterer Stoffübergang die Wirkung einer Katalysatorverdünnung haben und so die Ausbildung von positiven oder negativen Temperaturspitzen abschwächen. Andererseits kann eine zu geringe Wärmeabfuhr von der Katalysatoroberfläche im Fall exothermer Reaktionen zu einer Übertemperatur und damit in der Folge, nach einem lokalen Überschreiten der Zündtemperatur, zu einem Run-away führen. Eine solche Untersuchung könnte beispielsweise die Methodik von [58] aufnehmen, den Übergang eines Stoffes von der Strömung auf die Oberflächen mittels einer farbgebenden Reaktion kenntlich zu machen und daraus lokale Sherwood-Zahlen zu bestimmen.

Ein weiterer Parameter, der in dieser Arbeit nicht untersucht werden konnte, ist der Winkel, mit dem die Kanäle der neu entwickelten Packung gegen die Hauptströmungsrichtung verdreht sind. Allerdings dürfte das Optimum in dieser Arbeit mit  $45^\circ$  in etwa getroffen worden sein, da der Druckabfall mit zunehmenden Winkel immer stärker zunimmt.

Ein letzter spannender, aber sehr wichtiger Punkt ist das Verhältnis von Reaktorrohr-Durchmesser zur Lagenhöhe der statischen Mischer. Bei den offenen Wellstrukturen und herkömmlichen Schüttungen von Katalysatorpartikeln nehmen nur die Strömungsanteile in Wandnähe zur Störung der Grenzschicht an der Rohrwand teil, im Fall der neu entwickelten Packungen jedoch der gesamte Fluidstrom. Daher sollte sich der Unterschied im Wärmeübertragungsverhalten bei konstanter Lagenhöhe mit steigendem Rohrdurchmesser zugunsten der neu entwickelten Packungen verschieben. Allerdings dürfte auch der Druckabfall der neu entwickelten Packungen schneller mit steigendem Rohrdurchmesser wachsen als derjenige der offenen Wellstrukturen. Zudem wird die relative Verweilzeit in den

geschlossenen Kanälen immer länger, so daß die oben erwähnten Einflüsse laminarer Grenzschichten immer größer werden können. Diese drei gegenläufigen Aspekte dürften zu einem bezüglich der Raum-Zeit-Ausbeute optimalen Verhältnis von Reaktor-Durchmesser zur Lagenhöhe der statischen Mischer führen, das nur durch Experimente mit verschiedenen Rohrdurchmessern zu bestimmen ist.



## 7. Symbolliste

$A$	Wärmeübertragungsfläche [ $\text{m}^2$ ]
$A_{\text{quer}}$	Querschnittsfläche des Reaktors [ $\text{m}^2$ ]
$C, c_g$	Konzentration in der Gasphase [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]
$c_p$	Wärmekapazität [ $\text{J}/\text{kg K}$ ]
$D_{\text{ax}}$	axialer Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_e$	effektiver Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$d, d_i$	Rohrinnendurchmesser [ $\text{m}$ ]
$d_p, d_{\text{hydr}}$	Partikeldurchmesser [ $\text{m}$ ]
$E, E_A$	Aktivierungsenergie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
$G$	Massenstrom pro Leerrohr-Querschnittsfläche [ $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$ ]
$h_{\text{Lage}}$	Lagenhöhe der Mischer [ $\text{m}$ ]
$k_g$	Stoffübergangskoeffizient [ $\text{m}/\text{s}$ ]
$k_{\text{part}}, h$	Wärmeübergangskoeffizient [ $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ]
$k, k_0$	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient [ $\text{mol}/\text{kg s kPa}$ ]
$K_i$	Adsorptionskoeffizienten [ $\text{kPa}^{-1}$ ]
$K_{\text{eq}}$	Gleichgewichtskonstante [ $\text{kPa}^3$ ]
$l_t$	Rohrlänge [ $\text{m}$ ]
$\dot{n}_i$	Molenstrom im Reaktoreingang [ $\text{mol}/\text{s}$ ]
$p_i$	Partialdrücke [ $\text{kPa}$ ]
$\dot{Q}, \dot{q}$	Wärmeströme [ $\text{W}$ ]
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit [ $\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}$ ]
$r_{p,\text{eff}}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit [ $\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}$ ]
$R$	molare Gaskonstante ( $8.31441\text{J}/\text{mol K}$ )

Symbolliste

$s_{\text{Wand}}$	Wanddicke [m]
T	Temperatur [°C]
U	globaler Wärmedurchgangskoeffizienten [ $\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$ ],
V	Reaktorvolumen [ $\text{m}^3$ ]
X	Verhältnis des umgesetzten Molenstroms zum Eingangsmolenstrom [mol/mol]
z	Reaktorlänge [m]
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient [ $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ]
$\Delta H_{\text{R}}$	Reaktionsenthalpie [J/mol]
$\varepsilon$	Lückengrad
$\varepsilon_1, \varepsilon_2$	Emissivität [-]
$\eta$	dynamische Viskosität [Pa s]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit des Mediums [ $\text{W}/\text{mK}$ ]
$\lambda_{\text{ax}}$	axiale Wärmeleitung [ $\text{W}/\text{m K}$ ]
$\nu$	stoechiometrischer Koeffizient [-]
$\varphi$	Einstrahlzahl [-]
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/\text{m}^2\text{K}^4$ )

## 8. Anhang

## 8.1 Temperaturprofile aus den Wärmeübergangsmessungen im Reaktorrohr

	Luftstrom [Nl/min]	T [°C]	axiale Position z [cm]																								
			4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	
neue Packung	70	120	26	36	43	49	59	62	65	68	73	76	79	83	85	87	91	94	96	98	100	102	102	103	103		
neue Packung	50.1	120	29	40	48	56	66	70	74	77	82	85	88	92	94	96	99	102	104	105	107	109					
neue Packung	10.1	120	60	78	90	99	106	109	111	112	114	116	117	118													
neue Packung	90	120	24	31	38	42	53	55	58	61	65	69	71	75	78	80	83	86	88	91	92	95					
neue Packung	30	120	34	48	59	68	79	84	88	91	95	98	101	105	107	108	110	111	112	114							
neue Packung	100	120	23	30	37	41	51	53	55	58	62	66	68	72	74	76	80	83	85	88	89	92	93	94			
neue Packung	20	120	41	59	71	80	90	95	98	101	104	107	109	112													
neue Packung	5	120	85	100	107	112	115																				
neue Packung	5	120	85	94	100	104	107	110	112	114	115	116															
neue Packung	40.2	120	30	43	53	60	72	76	80	84	88	91	94	98	100	102	105	107	108	109	111	112					
neue Packung	60.1	120	26	36	45	51	63	66	69	73	77	81	83	87	90	92	95	98	100	102	103	105					
neue Packung	80.1	120	24	32	40	45	55	58	61	64	68	72	75	78	81	83	87	90	92	94	96	98					
katapak-MK	30	120	36	51	59	68	74	79	84	87	92	95	98	101	103	105	107	109	110	111	113						
katapak-MK	100	120	24	33	36	43	47	49	53	55	60	62	65	69	71	74	76	79	82	84	88						
katapak-MK	50	120	31	43	48	57	62	66	71	74	79	82	85	89	91	94	96	98	101	102	105						
katapak-MK	10	120	63	77	88	95	100	104	109	112																	
katapak-MK	70	120	28	39	43	51	55	58	62	65	71	73	76	80	82	85	87	90	93	94	98						
katapak-MK	5	120	84	90	95	99	102	106	108	110	111	113	114														
katapak-MK	5	120	84	95	102	108	111	114																			
katapak-MK	20	120	45	60	68	78	84	89	93	96	101	103	106	108	110	112											
katapak-MK	90.2	120	26	35	39	46	50	53	56	59	64	66	69	73	75	78	80	83	86	88	91						
katapak-MK	90.2	120	26	35	39	46	50	53	56	59	64	66	69	73	75	78	80	83	86	88	91						
katapak-MK	80.1	120	27	36	46	48	52	55	59	61	67	69	72	76	78	81	83	86	89	91	94						
katapak-MK	40.2	120	30	45	52	60	66	70	75	78	83	87	90	94	96	98	101	103	105	106	108						
katapak-MK	60.15	120	27	39	44	51	57	60	65	68	73	76	79	83	86	88	91	93	96	98	101						
Kugelkat.	100	120	25	29	34	38	43	47	53	57	60	64	67	70	71	73	75	77	79	81	83	85	86	88	90		
Kugelkat.	50.1	120	34	41	48	54	60	67	72	76	79	83	86	88	91	93	94	96	98								
Kugelkat.	10.2	120	39	47	57	69	78	86	92	98	102	105	107	109													
Kugelkat.	30.2	120	34	40	50	57	65	72	78	83	87	91	93	96	98	101	102	104	105	107							
Kugelkat.	70	120	29	35	40	45	51	56	62	67	70	74	78	81	82	85	86	89	91	93							
Kugelkat.	70.2	120	26	31	38	43	49	54	60	65	68	72	75	79	81	83	85	87	89	91							
Kugelkat.	90	120	26	30	36	40	45	50	55	59	63	66	69	73	74	77	79	81	83	85							
Kugelkat.	80.1	120	27	32	37	42	47	52	57	62	66	69	72	76	77	80	82	84	86	88							
Kugelkat.	5.1	120	63	69	75	81	87	92	96	100	103	106	108	110	111	112	113										
Kugelkat.	5.1	120	63	75	87	96	103	108	111	113	115																
Kugelkat.	20.1	120	44	54	62	71	77	83	89	93	96	99	102	105	106	107	109	110									
Kugelkat.	40	120	33	40	48	54	61	67	73	78	82	86	89	92	94	96	98	100	102	103							
Kugelkat.	60.1	120	30	36	42	48	53	59	64	70	73	77	80	83	85	87	89	91	93	95							
Kugelkat.	100	120	27	31	35	39	44	48	53	57	61	64	67	70	72	74	75	78	80	81							

## 8.2 Temperaturprofile aus den Vergleichs-Wärmeübergangsmessungen im Aluminiumrohr

	N2-Strom																		
	[Nml/min]	T [°C]	T z=0	T z=1	T z=2	T z=3	T z=4	T z=5	T z=6	T z=7	T z=8	T z=9	T z=10	T z=11	T z=12	T z=13	T z=14	T z=15	
katapak-MK	5000	87.5	59	58	57	56	57	60	63	67	72	75	78	79	80	82	83	84	
katapak-MK	4000	88	62	61	59	58	59	62	65	68	72	76	78	80	84	85			
katapak-MK	3000	88.5	66	65	64	65	66	67	70	73	77	78	80.5	83	84	85	86		
katapak-MK	2000	89	70	69	68	69	71	72	73	75	78	81	85	86	86	86	86.5		
katapak-MK	4500	88	57	56	54	56	57	58	61	64	69	73	76	78	80	84	85		
katapak-MK	3500	89.5	61	59	58	57	58	62	66	69.5	75	78	81	83	84	85	85	86	
katapak-MK	2500	89.5	64	63	63	65	66	68	71	73.5	77	81	83	85	86	88			
katapak-MK	1500	89	69	70	72	73	75	77	79	81	83	85	87	88					
katapak-MK	1000	88.5	75	76	77	79	81	82	83	85	86	88							
katapak-MK	5500	89	55	53	50.5	50	51	54	57	62	66	70	74	76	80	82	83	84	
katapak-MK	3005	88	58.5	56	53	54	56	60	64	69	73	77	80	82	84	85	85	86	
katapak-MK	5806	88	51	48	46	47	49	53	57	61	66	70	73	76	78	80	81	83	
katapak-MK	9713	88	42	41	40	41	43	46	49.5	54	58.5	63	66	69	72	74	76	77	
katapak-MK	7311	87	45	43	42	43	45	49	52	57	62	66	68.5	71	74	76	78	79	
katapak-MK	8257	88	44.5	43	42	42	45	47	52	57	61	64	68	71	74	76.5	78	79	
katapak-MK	6563	88	47	45	43	45	47	51	55	60	64	68	71	74	77	78.5	79.5	80	
katapak-MK	9042	88	44	42	41	42	44	47	51	55	60	64	67	70	73	75	77	79	
katapak-MK	9373	88	42	42	40	42	43	46	50	55	59	63	66	69	72	74.5	76	78	
neue Packung	3003	89	55	58	65	73	78	81.5	84	85.5	87	87	87.5						
neue Packung	2003	89	63	65	72	78	82	84	86	86	86	86							
neue Packung	1000	89	73	77	82	85	86.5												
neue Packung	4002	90	51	53	60	68	75	78	81	84	85	86	87						
neue Packung	4998	90	47	50	56	64	71	75	79	82	84	85	86						
neue Packung	4500	88	46	49	56	65	71	74	78	81	82	84	85	86					
neue Packung	3500	88	52	54	61	69	74	78	81	83.5	85	86	86.5						
neue Packung	2500	89	58	61	69	75	80	83	85	86	87								
neue Packung	1500	89	67	71	76	82	85	86											
neue Packung	9439	89	39.5	41	48	51	58	63	68	73	76	78	79	81	82	83	83.5	84	
neue Packung	600	89	78	82.3	86														
neue Packung	6620	89	42.5	44	50	58	65	70	74	78	81.5	82	83	84	85	85.5	86	86	
neue Packung	7330	89	42	44	48	56.5	63	68	72	76.5	79	81	82	82.5	84	85	85	86	
neue Packung	8086	89	40	42	48	54	61	67	71	75	78	79	81	82	83.5	84	85	85.5	
neue Packung	8909	89	40	41	45.5	51	58.5	65	70	74	76.5	78	80	81	82	83	84	85	
neue Packung	5362	89	45	47	53	60	68	75	77	80	82	83	84	85	86	87			
neue Packung	5920	89	44	47	52	60	67	72	75	79	81	83	83.5	84	85.5	86			
neue Packung	2000	90	65	67	73	79	84	86	87	88	89								
neue Packung	3500	90	56	62	70	77	81	83	85	86	88	89							
neue Packung	5000	88	45	47	52	60.5	69	73	77	80	82	83	84	85.5	86	86.5	87		
neue Packung	9742	89	41	40.5	44	48	56	63	67	72	75	77	79	80	81.5	82.5	83	84	
neue Packung	8436	90	43	45	51	60	65	70	75	78	80	81.5	83	84	84.5	85	86		
neue Packung	6686	89	42	43	47	55	64	69	73	78	80	81	82	83.5	84	85	86	87	
Kugelkat.	5000	89			47	49	53	57	61	64	67	70	73	75.5	77.5	79	80.5		
Kugelkat.	500	89		74	80	83	85												
Kugelkat.	4000	89			50	52	56	61	65	69	72	75	76.5	79	80	81			
Kugelkat.	1000	89		66	71	77	81	84	85										
Kugelkat.	2000	89		60	64	68	74	78	81	84									
Kugelkat.	3000	89			58	62	66	71	75	78	80	82	83	84					
Kugelkat.	5806	89					50.5	53	57	61	64	67	70	72	74	76.5	78		
Kugelkat.	6752	89					50	53	55.5	59	61.5	65	67	70	72	74	76		
Kugelkat.	9401	89						45	47	50	53	56	59	62	64	67	70		
Kugelkat.	7613	89						49	52	55	58	61	64	67	69.5	72	74		
Kugelkat.	8663	89						47	50	53	56	59	61.5	64	66.5	69	71		

### 8.3 Rohdaten Gleichgewichtskonstante $\text{MCH} \Leftrightarrow 3 \text{H}_2 + \text{Toluol}$

T [°C]	MCH-Feed [ml/h]	Tol.-Feed [ml/h]	H2-Feed [ml/min]	p [kPa]	$p_{\text{MCH},0}$ [kPa]	$p_{\text{Tol},0}$ [kPa]	$p_{\text{H}_2,0}$ [kPa]	% Tol	% MCH
306	0.0	1.56	105.3	0.0	35.49	679.51	7.25	92.75	
306	0.0	1.56	94.7	0.0	39.38	678.62	7.47	92.53	
306.5	0.0	1.56	94.7	0.0	40.70	701.30	7.60	92.40	
306.5	0.0	0.90	64.2	0.0	35.02	706.98	7.61	92.40	
328	0.0	0.90	64.2	0.0	34.55	697.45	27.27	72.73	
328	0.0	0.15	94.7	0.0	3.85	715.15	27.77	72.23	
326.5	0.0	0.14	94.7	0.0	3.87	723.13	23.20	76.80	
356.5	0.0	0.14	94.7	0.0	3.80	720.20	74.50	25.50	
356	0.0	1.00	64.2	0.0	37.46	681.54	73.54	26.46	
338	0.90	0.0	61.9	29.16	0.0	685.84	47.12	52.88	
304	0.90	0.0	61.9	29.20	0.0	686.80	7.17	92.83	
304.5	0.76	0.0	46.7	32.44	0.0	685.56	7.13	92.87	
340	0.67	0.0	46.7	28.94	0.0	691.06	50.70	49.30	
368	0.58	0.0	46.7	25.45	0.0	695.55	82.99	17.01	
370	0.44	0.0	31.4	28.45	0.0	693.55	85.50	14.50	
370	0.64	0.0	46.7	27.48	0.0	687.52	90.62	9.38	
371	1.26	0.0	61.9	39.84	0.0	667.16	91.17	8.83	
370	0.50	0.0	31.4	31.66	0.0	682.34	86.58	13.42	
309.5	0.83	0.0	61.9	27.20	0.0	693.80	8.32	91.68	
310.5	0.63	0.0	46.7	27.26	0.0	695.74	9.06	90.94	
311	0.49	0.0	31.4	31.35	0.0	690.65	8.75	91.25	
345.5	0.93	0.0	61.9	30.22	0.0	690.78	59.86	40.14	

## 8.4 Rohdaten Kinetik der Dehydrierung von MCH

Temp. [°C]	MCH-Feed [ml/h]	H2-Feed [Nml/min]	N2-Feed [Nml/min]	Druck [kPa]	pMCH, 0 [kPa]	pH2, 0 [kPa]	Umsatz [%]
295.5	5.85	259	512.34	759.5	16.48	249.49	9.15
283.5	5.57	259	512.34	757	15.65	248.93	5.44
282.5	5.85	259	512.34	758.5	16.46	249.16	4.00
313	5.98	259	512.34	758	16.80	248.88	25.55
299	5.875	259	512.34	771	16.80	253.25	9.53
325	6.83	259	512.34	770	19.43	252.02	34.82
319	5.85	259	753.34	776	12.89	195.24	27.95
315	5.88	48.43	711.5	774	17.12	48.24	20.95
283	5.9	48.43	711.5	766	17.00	47.73	5.30
294	5.9	48.43	711.5	785	17.43	48.92	9.82
294	5.9	48.43	711.5	785	17.43	48.92	9.06
297	5.81	48.43	711.5	785	17.17	48.93	11.50
296.5	5.91	259	512.34	789	17.29	259.12	11.26
290.5	5.91	259	512.34	785	17.20	257.81	8.30
308.5	5.91	259	512.34	792	17.36	260.11	21.50
306	5.85	48.43	711.5	795	17.50	49.55	22.45

## 8.5 Simusolv-Programm zur Bestimmung kinetischer Parameter

Die Eingangswerte für dieses Programm finden sich in Anhang 8.4; die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 und in den Abbildungen 4.5 bis 4.7 zu sehen.

PROGRAM MCH-Kinetik

' Program for the calculation of the preexponential factor and the activation energy from isothermal experiments '

' written by R.Manser, changed by T. Schildhauer, 28.1.2000 '

INITIAL

' T0e	Reference Temp.for Equil. Constant	K	'
' R	molar Gas Constant	J/mol K	'
' Lifeed	MCH-Feed	ml/h	'
' FH2	H2-Feed	Nml/min	'
' FN2	N2-Feed	Nml/min	'
' Pr	Absolute Pressure	kPa	'
' Tr	Reaction Temperature	K	'
' DHr	Reaction Heat	J/mol	'
' EA	Activation Energy	J/mol	'
' MW	Molar Weight	g/mol	'
' X	mol conv./(total molar flow at t=0)	mol/mol	'
' RG	Rate of Reaction	mol/s cm <sup>3</sup>	'
' T	Independant Variable (Reactor Volume)	cm <sup>3</sup>	'
' YTOL	real conversion of MCH	mol/mol	'



Anhang

CONSTANT T0E=650.0, R=8.31441, Tr=564.15

CONSTANT PR=752.0, FH2=300.0, FN2=100.0, LIF=6.5

CONSTANT A1=1.343e-7, E1=137110.0

$$K1 = A1 * \exp(-(1.0/TR - 1.0/573.15) * E1/R)$$

CONSTANT A2=1.343e-2, E2=337110.0

$$K2 = A2 * \exp(-(1.0/TR - 1.0/573.15) * E2/R)$$

CONSTANT A3=3.6E+9, DHr=217532.0

$$KEQ = A3 * \exp(-(1.0/TR - 1.0/T0E) * DHr/R)$$

CONSTANT MWMCH=98.188, MWTOL=92.141

$$NH20 = FH2 / 22410 / 60.0$$

$$NMCH0 = LIF * 0.769 / 3600.0 / MWMCH$$

$$NN20 = FN2 / 22410 / 60.0$$

$$TOFEED = NH20 + NMCH0 + NN20$$

' Molar Fractions in the Feed '

$$YMCH0 = NMCH0 / TOFEED$$

$$YN20 = NN20 / TOFEED$$

$$YH20 = 1.0 - YMCH0 - YN20$$

VARIABLE T = 0.0

'mass of catalyst'

CONSTANT TSTOP = 0.7018

CONSTANT Points = 5000.0

```

CINT = TSTOP/Points
ALGORITHM IALG=5
CONSTANT X0=0.0
END $ 'INITIAL'
DYNAMIC
    DERIVATIVE
        TOFLOW=TOFEED*(1.+3.*X)
        PMCH=PR*(YMCH0-X)/(1.+3.*X)
        PTOL=PR*(X)/(1.+3.*X)
        PHYD=PR*(YH20+3.*X)/(1.+3.*X)
        RG=K1*(PMCH-PTOL/KEQ*PHYD*PHYD**2.)
'RG=K1*(PMCH-PTOL/KEQ*PHYD*PHYD**2.)/(1+k2*pTo1)'
        DXDT=RG/TOFEED
        X = INTEG (DXDT,X0)
    END $ 'DERIVATIVE'

' Result of the GC-Analysis '
YTOL = PTOL*100. / (PMCH+PTOL)

' MASS PERCENTAGE '
XWT = 100.0 * YTOL * MWTOL / (YTOL*MWTOL+(1.0-
YTOL)*MWMCH)
TERMT(T.GE.TSTOP)
END $ 'DYNAMIC'
END $ 'PROGRAM'

```

Anhang

Beispiel für ein Programm-Output:

DESCRIPTION	PARAMETER ESTIMATES		STANDARD DEVIATION
	INITIAL	FINAL	
LOG LIKELIHOOD FUNCTION	-33.153	-29.074	
A1	1.34300E-07	1.52279E-07	3.977E-09
E1	1.37110E+05	1.49304E+05	5.608E+03

T	YTOL OBSERVED	YTOL PREDICTED	% ERROR	STANDARDIZED RESIDUAL	RESIDUAL PLOT
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	9.153	9.488	-3.66	-0.304	*
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	5.440	4.805	11.67	1.00	****
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	4.000	4.532	-13.30	-1.01	****
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	25.55	22.88	10.44	0.899	****
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	9.525	11.56	-21.32	-1.51	*****
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	34.82	38.44	-10.39	-0.811	***
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	27.95	25.08	10.28	0.886	****
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	20.95	27.02	-28.99	-1.94	*****
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	5.300	5.277	0.43	3.723E-02	
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	9.815	9.857	-0.43	-3.661E-02	
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	9.057	9.857	-8.83	-0.699	***
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	11.50	11.54	-0.31	-2.626E-02	
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	11.26	10.26	8.89	0.766	***
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	8.300	7.343	11.53	0.994	****
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	21.50	19.04	11.45	0.986	****
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.00	0.000E+00	
0.7018	22.45	18.29	18.53	1.60	*****

STATISTICAL SUMMARY

	MAXIMIZED LOG LIKELIHOOD FUNCTION	WT RESID SUM OF SQUARES	WEIGHTED RESIDUAL SUM	STANDARD ERROR OF ESTIMATE	PERCENTAGE VARIATION EXPLAINED	PERCENTAGE WEIGHTING PARAMETER
YTOL	-29.07	0.216	9.655E-02	0.119	98.514	2.00

CORRELATION MATRIX

	A1	E1
A1	1.000	
E1	-0.2899	1.000

VARIANCE-COVARIANCE MATRIX

	A1	E1
A1	1.5815E-17	
E1	-6.4655E-06	3.1455E+07

## 8.6 Madonna-Programm für die Reaktorsimulation

Die Ergebnisse dieser Simulation finden sich in den Abbildungen 5.6 bis 5.8.

```

{{C) Tilman Schildhauer Juli 2000}
{MCH -> Toluene + 3 H2 }
METHOD stiff          {semi-implizites Verfahren}
{Volumina, Reaktormasse}
rename time=z         {Reaktorlänge wird Integrationsvariable [m]}
rename starttime=zstart
rename stoptime=zend
rename dt=dz
rename dtmax=dzmax
dtout=0.001
dzmax=0.005
zstart=0.0
zend=0.34             {Gesamtlänge [m]}
dz=0.000001          {Schrittweite}
dtube=0.01867         {innerer Rohrdurchmesser [m] abzüglich Schutzrohr}
R=8.31441             {Gaskonstante J/mol K}
P=805.0               {Reaktordruck in kPa}
dp=0.0017             {Partikeldurchmesser in m}
a=2300.               {spezifische geom. Oberfläche in m2/m3}
diffH2=1.5e-5+.5e-5*(T-300.0)/100 {Diffusionskoeffizient Wasserstoff [m2/s]}
diffMCH=1.9e-7+.7e-7*(T-300.0)/100 {Diffusionskoeffizient MCH [m2/s]}
knudsen=2.0e-6
init T=404.0          {Eingangstemp. [°C]}
init T' = 0.0
TSandb=392.0          {Wandtemp. [°C]}
n=0.1                 {Aktivitätsfaktor}
lambdatraeger=18.0    {Wärmeleitfähigkeit des Trägers}
Uaussen=165.          {äusserer WÜ-Koeffizient in W/m2 K}
rhokat= 485.0         {Katalysatordichte [kg/m3]}
Pumpenleistung=2.07 {Eingangsmassenstrom in l/h}
yMCH0=1.0             {Molanteil MCH im Eingang}
yH20=0.0              {Molanteil H2 im Eingang}
mwMCH=98.188          {Molmasse MCH in kg/kmol}
mwTOL=92.141          {Molmasse Toluol in kg/kmol}
mwH2=2.016            {Molmasse H2 in kg/kmol}

{kinet. Parameter, mol/kg s kPa bei 300°C}
k1=1.5227915e-4*EXP(-149300.0/R*(1.0/(T+273.15)-1.0/573.15))*n
{Gleichgewichtskonstante in kPa3}
keq1=3.60e9*exp(-217652.0/R*(1.0/(T+273.15)-1.0/650.0))

{Reaktionsenthalpie J/mol}
H1=217652.0

{Wärmekapazitäten J/kg K bei 300 - 400°C, VDI-Atlas}
cpmassMCH=(T-300.)/100.*348.+2650.

```

## Anhang

$cp_{massTol}=(T-300.)/100.*239.+2047.$   
 $cp_{massH2}=14410.0$   
{Wärmekapazitäten J/mol K bei 300 - 400°C, VDI-Atlas}  
 $cp_{MCH}=cp_{massMCH}*0.098188$   
 $cp_{Tol}=cp_{massTol}*0.092141$   
 $cp_{H2}=29.05$   
 $cp_{mol}=cp_{mass}*mw_{Ge}/1000$

{dyn. Viskositäten Ns/m<sup>2</sup> bzw Pa s bei 300 - 400°C, VDI-Atlas bzw. NSRDS}  
 $visk_{MCH}=(T-300.)/100.*0.182e-5+1.2217e-5$   
 $visk_{Tol}=(T-300.)/100.*0.21e-5+1.33e-5$   
 $visk_{H2}=(T-300.)/100.*0.15e-5+1.39e-5$

{Wärmeleitfähigkeiten W/mK bei 300 - 400°C, VDI-Atlas bzw. NSRDS}  
 $lambda_{MCH}=(T-300.)/100.*0.013+0.0428$   
 $lambda_{Tol}=(T-300.)/100.*0.011+0.037$   
 $lambda_{H2}=(T-300.)/100.*0.036+0.285$

{Molenströme}  
 $Feed= Pumpenleistung*0.769/3600$  {kg/s}  
 $area= dtube*dtube*3.14159/4.0$  {Querschnittsfläche in m<sup>2</sup>}  
 $G = Feed /Area$  {Massenstromdichte in kg/m<sup>2</sup> s}  
 $mw_{Ge0}=y_{H2}*mw_{H2}+y_{MCH0}*mw_{MCH}$  {Molmasse der Mischung am Eingang in kg/kmol}  
 $mw_{Ge}=y_{H2}*mw_{H2}+y_{MCH}*mw_{MCH}+y_{Tol}*mw_{Tol}$  {Molmasse der Mischung am Eingang in kg/kmol}  
 $NGe0= Feed/(mw_{Ge0}/1000.)$  {Molenstrom am Reaktoreingang in mol/s}  
 $init\ NMCH=NGe0*y_{MCH0}$  { jeweils [mol/s] }  
 $Init\ NH2=0.0$   
 $Init\ NTOL= 0.0$   
 $NGe= NMCH+NTOL+NH2$   
 $NGe2=Feed/mw_{Ge}*1000$

{Molenbrüche}  
 $y_{MCH}=NMCH/NGe$   
 $y_{Tol}=NTOL/NGe$   
 $y_{H2}=NH2/NGe$

{Massenanteile}  
 $w_{MCH}=NMCH*0.098188/feed$   
 $w_{Tol}=NTOL*0.092141/feed$   
 $w_{H2}=NH2*0.002016/feed$

{cp-Brechung, J/mol K}  
 $cp=(y_{MCH}*cp_{MCH}+y_{TOL}*cp_{TOL}+y_{H2}*cp_{H2})$   
{cp-Brechung, J/kg K}  
 $cp_{mass}=(w_{MCH}*cp_{massMCH}+w_{TOL}*cp_{massTOL}+w_{H2}*cp_{massH2})$   
{Viskositäts-Brechung, Ns/m<sup>2</sup> (= Pa s)}  
 $visk=(y_{MCH}*visk_{MCH}+y_{TOL}*visk_{TOL}+y_{H2}*visk_{H2})$

Anhang

{Wärmeleitfähigkeits-Brechung, W/mK}  
 $\lambda = (y_{MCH} \cdot \lambda_{MCH} + y_{TOL} \cdot \lambda_{TOL} + y_{H2} \cdot \lambda_{H2})$

{dimensionslose Kennzahlen}  
 $Re_{tube} = G \cdot d_{tube} / \nu$   
 $Re_{Partikel} = G \cdot d_p / \nu$   
 $Pr = c_p \cdot \rho \cdot \nu / \lambda$   
 $Nu = 0.48 \cdot Re_{Partikel}^{0.5334} \cdot (Pr)^{0.3333}$   
 $U_{innen} = (1 / \lambda \cdot d_p / Nu)^{-1}$   
 $U_a = U_{aus} \cdot 1$   
 $U = (1 / U_{innen} + 1 / U_a)^{-1}$   
 $\lambda_{aax} = (0.15 \cdot \lambda_{daer} + 0.85 \cdot \lambda)$

{Partialdruck- und Konzentrationsberechnung}  
 $p_{MCH} = y_{MCH} \cdot P$  {Partialdrücke in kPa}  
 $p_{TOL} = y_{TOL} \cdot P$   
 $p_{H2} = y_{H2} \cdot P$   
 $c_{MCH} = p_{MCH} \cdot 1000 \cdot R \cdot (T + 273.15)$  {Konzentrationen in mol/m<sup>3</sup>}  
 $c_{TOL} = p_{TOL} \cdot 1000 \cdot R \cdot (T + 273.15)$   
 $c_{H2} = p_{H2} \cdot 1000 \cdot R \cdot (T + 273.15)$

{Modell Kinetik  $d(n/t)/dV = R$ ,  $R = k \cdot (y_i \cdot p)^{n_i}$  }  
 $R_1 = \rho_{kat} \cdot k_1 \cdot area \cdot (p_{MCH}) \cdot (1 - (p_{TOL} \cdot (p_{H2} \cdot p_{H2} \cdot p_{H2}) / (k_{eq1} \cdot p_{MCH})))$   
 $Eq = (1 - (p_{TOL} \cdot (p_{H2} \cdot p_{H2} \cdot p_{H2}) / (k_{eq1} \cdot p_{MCH})))$   
 $N_{MCH}' = -R_1 \cdot faktor_{Me}$   
 $N_{TOL}' = R_1 \cdot faktor_{Me}$   
 $N_{H2}' = 3.0 \cdot R_1 \cdot faktor_{Me}$

{Dall: Damköhlerzahl zweiter Art, Stofftransportlimitierung, wenn  $Dall > 1$ !}  
 $diff = (1 - y_{H2}) \cdot diff_{MCH} + y_{H2} \cdot diff_{H2}$   
 $Dall = (R_1) / area \cdot dp / 2 \cdot R \cdot (T + 273.15) / (1000 \cdot p_{MCH}) / diff / a$   
 $faktor_{Me} = \text{if } Dall < 0.1 \text{ then } 1. \text{ else } 0.1 / Dall$   
 $Mears = (R_1) / area \cdot (0.0001) \cdot R \cdot (T + 273.15) / 1000 / p_{MCH} / Knudsen / a$

{Reaktionswärmefluss  $Q = R \cdot dV \cdot H$  [J/s] }  
 $Q_{reakt} = (R_1 \cdot H_1) \cdot dz \cdot faktor_{Me}$   
 {Wärmefluss durch Strahlung, Emissivität 0.526 für ox. Stahl, Einstrahlzahl=1}  
 $Q_{Strahlung} = ((T_{sandb} + 273.15)^4 - (T + 273.15)^4) \cdot 0.35 \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} \cdot d_{tube} \cdot 3.141592654 \cdot dz$   
 $T'' = -(G \cdot c_p \cdot T' + (R_1 \cdot H_1 \cdot faktor_{Me} - (Q_{Strahlung} / 100) / dz)) / area - 4 \cdot U / d_{tube} \cdot (T_{sandb} - T) / \lambda_{aax}$

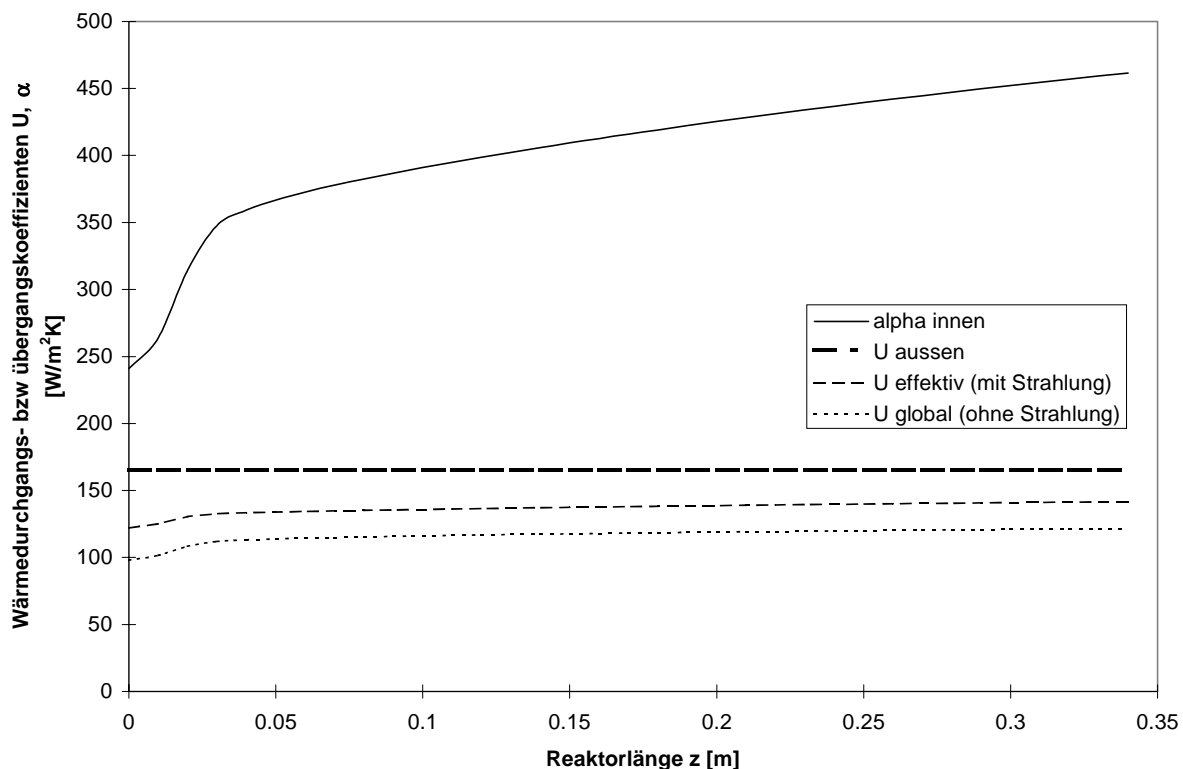
$X_{react} = y_{TOL} / (y_{TOL} + y_{MCH})$  {Umsatz, falls kein Toluol im Feed!!}  
 $U_{eff} = ((Q_{Strahlung} / dz) - 4 \cdot area \cdot U / d_{tube} \cdot (T - T_{sandb})) / (4 \cdot area \cdot U / d_{tube} \cdot (T - T_{sandb})) \cdot U$   
 $J_{molekular} = knudsen / R \cdot (T + 273.15) \cdot (1000 \cdot p_{MCH}) / 0.0001$   
 $D_{pois} = (4.0 \cdot 10^{-7})^2 \cdot P \cdot 1000 / R \cdot (T + 273.15) \cdot 1 \cdot 10^{-6} \cdot R \cdot (T + 273.15) / 8 \cdot \nu / 10$   
 $J_{poiseuille} = D_{pois} / R \cdot (T + 273.15) \cdot (1000 \cdot p_{MCH}) / 0.01 \cdot y_{MCH}$   
 $J_{diff} = J_{poiseuille} + J_{molekular}$

## 8.7 Axiale Veränderung der Wärmedurchgangskoeffizienten

Der Wärmetransport im Reaktormodell beruht auf einer Hintereinanderschaltung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_{\text{außen}}$  und des inneren Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_{\text{innen}}$ , denen der Transport durch Strahlung parallel geschaltet ist.

Der äußere Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_{\text{außen}}$  hat dabei den durch die Vergleichsmessung bestimmten Wert von  $165 \text{ W/m}^2\text{K}$ . Der innere Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_{\text{innen}}$  wird jedoch durch die ermittelten Nu-Pr-Re-Analogien berechnet und ändert sich daher mit der Zusammensetzung der Gasphase. Wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsproduktes Wasserstoffs verdoppelt sich der innenseitige Wärmeübergang über die Reaktorlänge von etwa  $240 \text{ W/m}^2\text{K}$  auf  $450 \text{ W/m}^2\text{K}$ . Da jedoch der äußere Transportwiderstand den "Flaschenhals" bildet, ist die Variation des Wärmedurchgangskoeffizienten  $U_{\text{global}}$  deutlich geringer ( $98 \text{ W/m}^2\text{K}$  bis  $121 \text{ W/m}^2\text{K}$ ).

Der effektive Wärmetransportkoeffizient  $U_{\text{effektiv}}$  liegt wegen der Strahlung um etwa 16% - 20% darüber ( $121 \text{ W/m}^2\text{K}$  bis  $141 \text{ W/m}^2\text{K}$ ).







## 9. Literaturliste

1. Heinloth, K., *Energie und Umwelt - Klimaverträgliche Nutzung von Energie*. 2. Edition ed. 1996, Stuttgart: vdf.
2. ETH, *Strategie Nachhaltigkeit*. Schlussbericht Phase 2 und Arbeitspapiere Phase 3, ed. ETH-Rat. 1997/1998, Zürich.
3. Wokaun, A., *Erneuerbare Energien*. 1999, Stuttgart Leipzig: B.G Teubner.
4. Kesselring, P. *nach Vorlesungskript Einsatzmöglichkeiten der Solarenergie in der chemischen Technik*. 1996. Universität Dortmund.
5. Hoigné, *Umweltchemie I*, . 1991, ETH Zürich: Zürich.
6. Taube, M., *et al.*, *A System of Hydrogen-Powered Vehicles with Liquid Organic Hydrides*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1983. **8**(3): p. 213 - 225.
7. Maria, G., *et al.*, *Modelling and Scale-Up of the Kinetics with Deactivation of Methylcyclohexane Dehydrogenation for Hydrogen Energy Storage*. *Chemical Engineering Science*, 1996. **51**(11): p. 2891 - 2896.
8. Mizsey, P., *et al.*, *Fixed bed reactor modelling and experimental data for catalytic dehydrogenation in seasonal energy storage applications*. *Computers and Chemical Engineering Supplement*, 1999: p. S379 - S382.
9. Newson, E., *et al.* *Seasonal Storage of Hydrogen in Stationary Systems with Liquid Organic Hydrides*. in *Hydrogen Energy Progress XI*. 1996. Stuttgart: International Association for Hydrogen Energy.
10. Scherer, G., *Systems and Economic Analysis of the seasonal Storage of Electricity with Liquid Organic hydrides*, in *Technische Chemie*. 1997, ETH Zürich, Diss. 12440 Zürich.
11. Specht, M. and A. Bandi, *Der "Methanol-Kreislauf" - nachhaltige Bereitstellung flüssiger Kraftstoffe*. *Forschungsverbund Sonnenenergie Themen 98/99*, 1999: p. 65a - 65h.
12. Schulien, S., G. Sandstede, and H.W. Hahn, *Hydrogen and carbon dioxide as raw materials for an ecological energy-technology*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999. **24**: p. 299 - 303.

13. Armbruster, H. *On-board conversion of alcohols to ethers for fumigation in diesel engines.* in *Proceedings ISAF XIII, Stockholm.* 2000.
14. Thomas, C.E., et al., *Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline?* *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000. **25**: p. 551 - 567.
15. Geissler, K., *Wasserstoff aus Methanol für PEM-Brennstoffzellen-Anwendungen*, Dissertation, 2001, EPF Lausanne.
16. Aris, R., *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Prentice Hall, 1969
17. Varma, A., Morbidelli, M., Wu, H., *Parametric Sensitivity in Chemical Systems*, Cambridge University Press, 1999
18. Vesper, G., J. Frauhammer, and U. Friedle, *Syngas formation by direct oxidation of methane Reaction mechanisms and new reactor concepts.* *Catalysis Today*, 2000. **61**: p. 55 - 64.
19. Al-Sherehy, F.A., et al., *Avoidance of flammability and temperature runaway during oxidative dehydrogenation using a distributed feed.* *Chemical Engineering Science*, 1998. **53**: p. 3965 - 3976.
20. Schneider, F.A., *Wärmetransport, Druckabfall und Leervolumenverteilung im radial durchströmten Festbettreaktor*, Dissertation Nr. 8799, 1989, ETH Zürich.
21. Papavassiliou, V. and M.L. Wagner, *Ballast gas for heat transfer control in fixed-bed reactors.* *Chemical Engineering Science*, 1999. **54**: p. 3683 - 3689.
22. Maria, G., et al. *Modelling and Scale-up of the Kinetics with Deactivation of Methylcyclohexane Dehydrogenation for Hydrogen Energy Storage.* in *14th International Symposium on Chemical Reaction Engineering.* 1996. Brugge, Belgium.
23. Danziger, D., *Zur Unterdrückung von Temperaturspitzen in polytropen Festbettreaktoren durch Katalysatorverdünnung.* *Fortschrittberichte.* Vol. Reihe 3, Nr. 103. 1985, Düsseldorf: VDI.
24. Li, H. and V. Kottke, *Effect of the leakage on pressure drop and local heat transfer in shell-and-tube heat exchangers.* *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1998. **41**(2): p. 425 - 433.

25. Stankiewicz, A., *Advances in Modelling and Design of Multitubular Fixed-Bed Reactors Part 1*. Chemical Engineering Technology, 1989. **12**: p. 113 - 130.
26. Stankiewicz, A., *Advances in Modelling and Design of Multitubular Fixed-Bed Reactors Part 2*. Chemical Engineering Technology, 1989. **12**: p. 170 - 175.
27. Alkam, M.K. and M.A. Al-Nimr, *Improving the performance of double-pipe heat exchangers by using porous substrates*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1999. **42**: p. 3609 - 3618.
28. Chikh, S., *et al.*, *Heat transfer enhancement by porous substrate addition on the inner wall of a tubular heat exchanger*. Rev. gen. de therm., Paris, 1997. **36**(1): p. 41 - 50.
29. Cuellar, A., *Heat Transfer and Dehydrogenation in Catalytic Fixed Bed Reactors with Ex Situ Membranes*, in *Technische Chemie*, Dissertation Nr. 11658, 1996, ETH Zürich.
30. Jensen, M.K. and A. Vlakancic, *Experimental investigation of turbulent heat transfer and fluid flow in internally finned tubes*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1999. **42**: p. 1343 - 1351.
31. Fabbri, G., *Heat transfer optimization in corrugated wall channels*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2000. **43**: p. 4299 - 4310.
32. Kilicaslan, I. and H.I. Srac, *Enhancement of heat transfer in compact heat exchanger by different type of rib with holographic interferometry*. Experimental Thermal and Fluid Science, 1998. **17**: p. 339 - 346.
33. Nishimura, T. and S. Matsune, *Vortices and wall shear stresses in assymmetric and symmetric channels with sinusoidal wavy walls*. International Journal of Heat and Fluid Flow, 1998. **19**: p. 583 - 593.
34. Groppi, G., *et al.* *An experimental and theoretical study of CO oxidation on structured catalysts with high thermal conductivity*. in *ECCE 2*. 1999. Montpellier.
35. Tschudin, S.D., *Wandreaktoren für die katalytische Dehydrierung von Methylcyclohexan - Kinetik und Charakterisierung*. Dissertation ETH Zürich, Nr. 12334, 1997.
36. Amon, B., E. Klemm, and G. Emig. *The use of a catalytic wall reactor for studying highly exothermic reactions*. Submitted to *International*

*Symposium Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes*. 1998. Brügge/Belgien.

37. Baron, T., W.R. Manning, and H.F. Johnston, *Reaction Kinetics in a Tubular Reactor*. Chem. Eng. Prog., 1952. **48**(3): p. 123-132.
38. Smith, T.G. and J.J. Carberry, *Design and Optimization of a tube-wall reactor*. Chemical Engineering Science, 1975. **30**: p. 221 - 227.
39. Beretta, A., *et al.*, *Analysis of a catalytic annular reactor for very short contact times*. Chemical Engineering Science, 1999. **54**: p. 765 - 773.
40. Kirillov, V.A., *et al.*, *Catalytic Heat Exchangers - New Type of Reactors for Realization of Highly exothermic Reactions*. submitted to Chemical Engineering Science, 1997.
41. Kohnke, H.-J., *Entwicklung eines Methanolreformers basierend auf dem Plattenkonzept*, . 1995, Universität Gesamthochschule: Kassel.
42. Degnan, T.F. and J. Wei, *The co-current Reactor Heat Exchanger Part I. Theory*. AIChE Journal, 1979. **25**(2): p. 338 - 344.
43. Degnan, T.F. and J. Wei, *The co-current Reactor Heat Exchanger Part II. Experimental Results*. AIChE Journal, 1980. **26**(1): p. 60 - 67.
44. Charlesworth, R., A. Gough, and C. Ramshaw, *Combustion and steam reforming of methane on thin layer catalysts for use in catalytic plate reactors*. Proceedings IMechE, 1995. **C510/099/95**: p. 85 - 89.
45. Zafir, M. and A. Gavriilides, *Modelling of a catalytic plate reactor for dehydrogenation-combustion coupling*. Submitted to Chemical Engineering Science, 2001.
46. Polman, E.A., J.M. Der Kinderen, and F.M.A. Thuis, *Novel compact steam reformer for fuel cells with heat generation by catalytic combustion augmented by induction heating*. Catalysis Today, 1999. **47**: p. 347 - 351.
47. Frauhammer, J., *et al.*, *A new reactor concept for endothermic high-temperature reactions*. Chemical Engineering Science, 1999. **54**: p. 3361 - 3670.
48. Liauw, M. and G. Emig, *Mikrostrukturierter Reaktor*. Homepage, Technische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, 1998.

49. Jannicke, M., *et al.*, *A Microstructured Catalytic Reactor/Heat Exchanger for the Controlled Catalytic Reaction between O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000. **130**: p. 437 - 442.
50. Kolios, G., J. Frauhammer, and G. Eigenberger, *Autothermal fixed-bed reactor concepts*. *Chemical Engineering Science*, 2000. **55**: p. 5945 - 5967.
51. United States Patent 4,789,540 to Johnson Matthey plc, Jenkins, J.W., *Catalytic Hydrogene Generator for the use with Methanol*. 1988.
52. United States Patent 5,762,658 to Johnson Matthey plc, Edwards, N. *et al.*, *Self-sustaining Hydrogen Generator*. 1998.
53. Schüssler, M., ed. *Entwicklung eines kaltstartfähigen Reaktors für die autotherme Reformierung von Methanol*. *Fortschritt-Bericht VDI*, ed. V.V. GmbH. Vol. Reihe 6, Energietechnik. 1998: Düsseldorf.
54. Piga, A. and m.E. Verykios, *An advanced reactor configuration for the partial oxidation of methane to synthesis gas*. *Catalysis Today*, 2000. **60**: p. 63 - 71.
55. Geissler, K. and T. Schildhauer, *Katalytischer Plattenreaktor mit interner Wärmeregeneration*, in *Patent Application No. 1124/200*. 2000: Switzerland.
56. Moise, A. and R.Z. Tudose, *Isothermal air flow through packed beds*. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1998. **18**: p. 134 - 141.
57. Haughey, D.P. and G.S.G. Beveridge, *Structural Properties of Packed Beds - A review*. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1969. **47**(April): p. 130 - 140.
58. Eigenberger, G., *et al.*, *Regelmäßige Katalysatorformträger für technische Synthesen*. *Fortschrittsbericht des VDI, Reihe 15, Nr. 112*, Düsseldorf, 1993.
59. Bey, O. and G. Eigenberger, *Fluid flow through catalyst filled tubes*. *Chemical Engineering Science*, 1997. **52**(8): p. 1365 - 1376.
60. Borkink, J.G.H., C.G. van de Watering, and K.R. Westerterp, *The statistical character of bed scale effective heat transport coefficients for packed beds*. *Trans IChemE*, 1992. **70**(A): p. 610 - 619.
61. Balakotaiah, V., E.L. Christoforatu, and D.H. West, *Transverse concentration and temperature nonuniformities in adiabatic packed-*

- bed catalytic reactors. Chemical Engineering Science*, 1999. **54**: p. 1725 - 1734.
62. (VDI), V.D.I., *VDI-Wärmeatlas*. 6. Auflage ed. 1991, Düsseldorf: VDI-Verlag.
63. Wellauer, T., D.L. Cresswell, and E.J. Newson, *Heat Transfer in Packed Reactor Tubes Suitable for selective Oxidation. ACS Symposium Series, Chemical Reaction Engineering Boston*, 1982. **No. 196**: p. 527 - 542.
64. Gunn, D.J., M. Ahmad, and M.N. Sabri, *Radial Heat Transfer to Fixed Beds of Particles. Chemical Engineering Science*, 1987. **42**: p. 2163 - 2171.
65. Stringaro, J.-P., P. Collins, and O. Bailer, *Open cross-flow-channel catalysts and catalyst supports. In Structured Catalysts and Reactors*, Cybulski, A., Moulijn, J. A. (Eds.): Marcel Dekkers, Inc., New York,, 1998: p. 393 - 416.
66. Winterberg, M., ed. *Modellierung des Wärme- und Stofftransports in durchströmten Festbetten mit homogenen Einphasenmodell. Fortschritt-Bericht VDI*, ed. V.V. GmbH. Vol. 654. 2000: Düsseldorf.
67. Winterberg, M. and E. Tsotsas, *Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles. Chemical Engineering Science*, 2000. **55**: p. 5937 - 5943.
68. Logtenberg, S.A., M. Nijemeisland, and A.G. Dixon, *Computational fluid dynamics simulations of fluid flow and heat transfer at the wall-particle contact points in a fixed-bed reactor. Chemical Engineering Science*, 1999. **54**: p. 2433 - 2439.
69. Smith, J.M., *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill, New York, 1970.
70. Dixon, A.G., W.R. Paterson, and D.L. Cresswell, *Heat Transfer in Packed Beds of Low Tube/Particle Diameter Ratio. A.C.S. Symposium Series*, 1978. **No. 65**: p. 238 - 253.
71. Dixon, A.G. and J.H. van Dongeren, *The influence of the tube and particle diameters at constant ratio on heat transfer in packed beds. Chemical Engineering and Processing*, 1998. **37**(23 - 32).
72. Wagner, R., *Über die Möglichkeit der Vorausberechnung des Betriebsverhaltens von Festbettreaktoren für stark exotherme,*

- heterogen katalytische Gasphasenreaktoren*. Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1991.
73. Kalbitz, H., *Wirkung statischer Mischer auf die Strömung, den Wärmeübergang und den Druckverlust in Rohrwärmeaustauschern*. Dissertation Technische Universität Braunschweig, 1990.
  74. Visser, J.E., et al., *Three-dimensional numerical simulation of flow and heat transfer in the Sulzer SMX static Mixer*. *Chemical Engineering Science*, 1999. **54**: p. 2491 - 2500.
  75. Gaiser, G., *Strömungs- und Transportvorgänge in gewellten Strukturen*. Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1990.
  76. Gaiser, G. and V. Kottke, *Effects of plate width on flow behaviour and local mass transfer in a channel with corrugated walls*. Proc. Flucome 94, Toulouse, 1994. **2**: p. 781-786.
  77. von Scala, C., M. Wehrli, and G. Gaiser, *Heat transfer measurements and simulation of KATAPAK-M<sup>®</sup> catalyst supports*. *Chemical Engineering Science*, 1999. **54**: p. 1375 - 1381.
  78. Schildhauer, T. and E. Newson, *Kolonnenförmiger Reaktor mit Wärmeübertragungsmitteln*. Schweizerische Patentanmeldung, 2001.
  79. Doolittle, W.J., N.D. Skoularikis, and R.W. Coughlin, *Reactions of Methylcyclohexane and n-Heptane over Supported Pt and Pt/Re Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1987. **107**: p. 490 - 502.
  80. Ali, J.K. and A. Baiker, *Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene in a pilot-scale membrane reactor*. *Applied Catalysis A: General*, 1997. **155**: p. 41 - 57.
  81. Manser, R., E.J. Newson, and D.W.T. Rippin. *Design of an On-Board Fixed Bed Dehydrogenation Reactor System for Vehicular Hydrogen Propulsion*. in *AICHE 1991 Spring National Meeting*. 1991. Houston.
  82. Newson, E., et al., *Seasonal Storage of Hydrogen in Stationary Systems with Liquid Organic Hydrides*, PSI Annual Report 1993, Annex V, Paul Scherrer Institut Villigen, p. 2 - 4.
  83. Newton, A. and C.T. Campbell, *Applications of BPTDS in the Kinetics and Mechanisms of HYdrocarbon Conversion: Reactions on Pt(111): Methylcyclohexane Dehydrogenation*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1997. **198**: p. 169 - 187.

84. Rochefort, A., F.L. Peltier, and J.-P. Boitiaux, *The Reconsturction of Supported Platinum Particles Monitored by Methylcyclohexane Dehydrogenation and H<sub>2</sub> TPD*. Journal of Catalysis, 1994. **145**: p. 409 - 415.
85. Wang, J., L. Huang, and Q. Li, *Influence of different diluents in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene*. Applied Catalysis A, 1998. **175**: p. 191 - 199.
86. Rochefort, A., F.L. Peltier, and J.P. Boitiaux, *Particle Size Effect in Supported Platinum: Methylcyclohexane Dehydrogenation*. Journal of Catalysis, 1992. **138**: p. 482 - 490.
87. Quartararo, J., S. Mignard, and S. Kasztelan, *Trends for mono-aromatic compounds hydrogenation over sulfided Ni, Mo and NiMo hydrotreating catalysts*. Catalysis letters, 1999. **61**: p. 167 - 172.
88. Touzani, A., G. Klavana, and G. Bélanger, *A Mathematical Model for the Dehydrogenation of Methylcyclohexane in a Packed Bed Reactor*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1987. **65**(February): p. 56 - 63.
89. Ali, J.K. and D.W.T. Rippin, *Comparing Mono- and Bimetallic Noble-Metal Catalysts in a Catalytic Membrane Reactor for Methylcyclohexane Dehydrogenation*. Ind. Eng. Chem. Res., 1995. **34**: p. 722 - 729.
90. Corma, A., M. Iglesias, and F. Sànchez, *Hydrogenation of aromatics under mild conditions on transition metal complexes in zeolites. A cooperative effect of molecular sieves*. Catalysis Letters, 1995. **32**: p. 313 - 318.
91. Anunziata, O.A., L.B. Pierella, and R.G. Marino, *Methylcyclohexane conversion over ZSM-11 zeolite*. Catalysis Letters, 1995. **32**: p. 93 - 99.
92. Reyes, P., et al., *The effect of the nature of the metal precursor on the resistance to sulphur poisoning of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Bol. Soc. Chil. Quim., 1996. **41**: p. 173 - 179.
93. Müller, S., *Heterogenisierte Platin-(0)-Cluster als Dehydrierungskatalysatoren*. Diss. ETH Zürich No. 11160, 1995.
94. Trimpont, P.A.V., G.B. Marin, and G.F. Froment, *Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation on Sulfided Commercial*



- Platinum/Alumina and Platinum-Rhenium/Alumina Catalysts*. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1986. **25**(4): p. 544-553.
95. Jossens, L.W. and E.E. Petersen, *Fouling of a Platinum Reforming Catalyst Accompanying the dehydrogenation of methylcyclohexane*. Journal of Catalysis, 1982. **73**: p. 377 ff.
96. Rimensberger, T.K., *Kinetische Untersuchungen der Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol im Mikropulsreaktor, im kontinuierlichen Mikroreaktor und im Laborfestbettreaktor*, in *Technische Chemie*. 1987, Dissertation Nr. 8278ETH Zürich: Zürich. p. 1-151.
97. Jothimurugesan, K., S. Bhatia, and R.D. Srivastava, *Kinetics of Dehydrogenation of Methylcyclohexane over a Platinum- Rhenium-Alumina Catalyst in the Presence of Added Hydrogen*. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1985. **24**(4): p. 433 - 438.
98. Ackermann, G.H., *Hydrocarbon Fuels for Advanced systems*. AFAPL-Tr-70-71, part I, 1970.
99. Sinfelt, J.H. and H. Hurwitz, *Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation over Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Phys. Chem., 1960. **64**: p. 1559.
100. Manser, R.H., *Methylcyclohexane Dehydrogenation Kinetics, Reactor Design and Simulation for a Hydrogen Powered Vehicle*, in *Technische Chemie*. 1992, Dissertation Nr. 9996, ETH Zürich, 1992.
101. Barrow, *Physikalische Chemie*. Bohmann Verlag Wien, 1987.
102. Wolf, G. and W. Schneider, *Chemische Thermodynamik*, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978.
103. Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 1987, Weinheim: VCH.
104. Yaws, C.L., *Physical Properties*. 1977, New York: McGraw-Hill.
105. *CRC-Handbook of Chemistry and Physics*. First Student Edition 1988, Boca Raton, Florida: CRC-Press.
106. Perry, R.H. and D.W. Green, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. Seventh Edition 1997, New York: McGraw-Hill.
107. Sultan, O. and M. Shaw, *Study of automotive storage of hydrogen using recyclable liquid chemical carriers*. TEC-75/003, ERDA, Ann Arbor, 1975.

108. Akyurtlu, J. and W.E. Stewart, *Competitive Hydrogenation of Benzene and Toluene and Dehydrogenation of the Corresponding Naphtenes over Platinum Wire*. Journal of Catalysis, 1978. **51**: p. 101 - 107.
109. *Simusolv, Version 3.0-150*, 1993, Dow Chemical Company.
110. Himmelblau, D.M., *Process Analysis by Statistical Methods*. 1970, New York: Wiley & Sons Inc.
111. Macey, R., G. Oster, and T. Zahnley, *madonna*<sup>®</sup>, 1999, Berkeley.
112. Baerns, M., H. Hofmann, and A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*. 1987, New York: Gerog Thieme Verlag Stuttgart.
113. Baiker, A., *Skriptum Reaktionstechnik, ETH Zürich*. 1998.
114. Balakotaiah, V. and S.M.S. Dommitti, *Effective models for packed-bed catalytic reactors*. *Chemical Engineering Science*, 1999. **55**: p. 1621 - 1638.
115. Hein, S., *Modellierung wandgekühlter katalytischer Festbettreaktoren mit Ein- und Zweiphasen-Modellen*. VDI-Fortschrittsbericht Nr. 593, VDI-Verlag Düsseldorf, 1999.
116. Winterberg, M., *et al.*, *On the Invariability of transport Parameters in Packed beds upon catalytic reaction*. *Proceedings of ECCE 2, Montpellier*, 1999.
117. Koning, G.W. and K.R. Westerterp, *Modelling of heat transfer in wall-cooled tubular reactors*. *Chemical Engineering Science*, 1999. **54**: p. 2527 - 2533.
118. Schlosser, E.-G., M. Rossberg, and W. Lendle, *Zur Kinetik der Methylchlorid-Bildung aus Methanol und Chlrowasserstoff an Aluminiumoxid*. *Chemie Ingenieur Technik*, 1970. **42**(19): p. 1215 - 1219.
119. Becerra, A.M., *et al.*, *Kinetics of the Catalytic Hydrochlorination of Methanol to Methyl Chloride*. *Industrial Chemical Engineering Research*, 1992. **31**: p. 1040 - 1045.

## LEBENS LAUF

Geboren am 1. Juli 1971 in Porz am Rhein / jetzt Köln

1981 - 1990 städtisches Kopernikus-Gymnasium Niederkassel-Lülsdorf

1990 - 1997 Studium der Chemietechnik an der Universität Dortmund

1994 - 1995 sechsmonatiger Studienaufenthalt am Institut National des Sciences Appliqués (INSA) in Rouen

1997 - 2001 Dissertation am Paul-Scherrer-Institut Villigen/Würenlingen im Labor für Energie und Stoffkreisläufe

2000 - 2001 Kollegiat am Collegium Helveticum der ETH Zürich

