

Diss. Nr. 5418

Verhalten katalytischer Reaktoren bei instationären
Druck- und Gasgeschwindigkeitsschwankungen

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N
H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

A L F O N S B A I K E R

Dipl. Ing. Chem. ETH

geboren am 14. April 1945

von Zürich

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Richarz, Referent

Prof. Dr. G. Gut, Korreferent

1974

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten katalytischer Reaktoren, bei instationärer Strömungs- und Druckpulsation untersucht. In der nachstehenden Uebersicht, werden die einzelnen Schritte der Arbeit, und deren Resultate nochmals kurz betrachtet.

I. Globale Kinetik der Aethylenhydrierung an porösem Nickelkontakt.

Im Temperaturbereich 40° - 200° C wurde die katalytische Hydrierung von Aethylen an einem Nickelkatalysator im Differential-Kreislaufreaktor untersucht.

Es zeigte sich, dass die Reaktion bei Temperaturen unter 110° durch die chemische Reaktion (mittlere Aktivierungsenergie $E = 5,5$ kcal/mol), jedoch bei höheren Temperaturen stark durch die Porendiffusion (mittlere Aktivierungsenergie $E = 2,7$ kcal/mol) kontrolliert wird.

Die globale Reaktionsordnung lag zwischen 1 und 2, und war wie die Aktivierungsenergie temperaturabhängig. Bei steigendem Totaldruck nahm die globale Reaktionsgeschwindigkeit leicht zu, was auf die gesteigerte Adsorption der Edukte zurückgeführt werden kann.

II Globale Kinetik der Aethylenhydrierung an nicht-porösem Platin-Kontakt

Im Temperaturbereich 20° - 200° C wurde die Hydrierung des Aethylens an einem elektrolytisch vermohrten und mit H_2 aktivierten Platinkontakt

untersucht. Bei niedriger Reaktionstemperatur ($T < 40^{\circ} \text{C}$) verlief die Reaktion streng nach 1. Ordnung ($E \sim 5.2$). Bei höherer Temperatur wurde die Reaktion zunehmend durch den Stofftransport kontrolliert. Die Reaktion war im Bereich 0.1-1 atü nur schwach druckabhängig.

Bei den Versuchen mit nichtaktiviertem Platinkontakt trat im gesamten Temperaturbereich keine Stofftransportkontrolle auf.

III Ueberprüfung der Möglichkeit, den Stofftransport in den Katalysatorporen durch Druckpulsation zu beschleunigen

Die Druckgradienten, welche für eine wirksame Konvektionsströmung in den Katalysatorporen vorhanden sein müssten, wurden mit einem idealisierten Modell näherungsweise berechnet. Die Berechnungen zeigten, dass die Beschleunigung des Stofftransportes in den Poren durch eine, dem Diffusionsstrom überlagerte Konvektionsströmung aus den folgenden Gründen, kaum in Betracht kommt:

- 1) Bei den üblichen mittleren Porendurchmessern (ca. 100-1000 Å) müssen sehr grosse Druckgradienten (mehrere at) wirksam sein, um in den Poren eine Konvektionsströmung zu erzeugen, die grösser ist, als der übliche Diffusionsfluss.
- 2) Ein höheres Mass an Konvektion in den Poren (grössere Porendurchmesser), müsste zwangsläufig durch den Nachteil der pro Katalysatorgewicht kleineren wirksamen Oberfläche

erkauft werden.

IV Instationäre Versuche

Differential-Kreislaufreaktor:

Es wurden mehrere instationäre Versuchsreihen im Differential-Kreislaufreaktor durchgeführt. Dabei wurden die folgenden Versuchsparameter variiert: Pulsart, Pulsfrequenz, Druckamplitude, Umwälzung, Temperatur und Katalysatorstruktur.

Sämtliche durchgeführten Versuche zeigten eine relativ starke Abnahme des Umsatzes bei instationärer Betriebsart. Das obige Resultat lässt sich folgendermassen erklären.

Der Stofftransport in den Katalysatorporen wurde durch die instationären Druckpulse nicht merkbar beschleunigt. Hingegen machten sich beim jeweiligen Ausströmvorgang (siehe Fig. 53), in welchem die Gasgeschwindigkeit exponentiell auf einen minimalen Wert absank, starke Gasfilmdiffusionseinflüsse bemerkbar, so dass die Reaktion während des Zeitintervalles der Ausströmphase durch den Gasfilmwiderstand kontrolliert wurde. Somit wurde der mittlere Stofftransportwiderstand durch die instationäre Betriebsart nicht verkleinert, sondern erhöht.

Integralreaktor

Auch bei den Integralreaktorversuchen wurde eine starke Abhängigkeit des Umsatzes von der in-

stationären Betriebsart festgestellt. Sowohl die Versuche mit dem porösen Nickel-, wie jene mit dem nichtporösen Platinkatalysator, zeigten eine starke Abnahme des Umsatzes bei zunehmender Instationarität (Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsamplitude).

V. Instationäres Modell

Um eine Aussage über die Grösse des Einflusses der Instationarität auf den Umsatz machen zu können, wurde ein instationäres Modell entwickelt. Das eigentliche instationäre Modell setzt sich aus den folgenden Teilmodellen zusammen:

- a) Modell für die stationäre Umsatz-Verweilzeitfunktion
- b) Modell für den instationären Druckverlauf
- c) Modell für den instationären Strömungsverlauf

Sämtliche obigen Modelle wurden experimentell überprüft.

Mit Hilfe des instationären Modells wurde der, aufgrund der Druck- und Gasgeschwindigkeitspulse theoretisch zu erwartende Umsatz, bei instationärer Betriebsart berechnet.

Die Resultate der Berechnungen zeigten, dass der Umsatz bei instationärer Betriebsart in den meisten Fällen grösser als der stationäre Umsatz sein müsste. Demzufolge tritt bei der instationären Betriebsart ein Stofftransporteffekt auf, welcher die starke Umsatzverminderung verursacht.

Die Grösse des obigen Instationaritätseffektes konnte für die einzelnen Versuche mit dem Modell eruiert werden.