

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

Herrn Prof. Dr. W. R i c h a r z

möchte ich für das mir entgegengebrachte
Vertrauen und seine wertvollen Anregungen
meinen besten Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. G. G u t

möchte ich für die Uebernahme des Korreferates
und die wertvollen Diskussionen danken.

INHALTSVERZEICHNIS

I EINLEITUNG

1. Allgemeines	1
2. Uebersicht über bisher veröffentlichte Arbeiten	2
3. Ziel der vorliegenden Arbeit	6
4. Wahl der Testreaktion	6

II THEORETISCHER TEIL

1. Stofftransport von Gasen in porösen Körpern	7
1.1 Knudsendiffusion	8
1.2 Gewöhnliche Diffusion	12
1.3 Diffusion im Zwischengebiet	14
1.4 Oberflächen-, oder Volmerdiffusion	15
1.5 Berechnung des Diffusionskoeffizienten	17
1.6 Konvektionsströmung in den Poren	19
1.6.1 Berechnung des Druckabfalles in langen zylindrischen Katalysator- poren	19
2. Stofftransport in der heterogenen Katalyse	25
2.1 Der Katalysatornutzungsgrad	26
2.1.1 Einfluss der Korngestalt	28
2.1.2 Einfluss der Reaktionsordnung	29
2.1.3 Einfluss der Volumenänderung beim Reaktionsablauf	30
2.1.4 Druckabhängigkeit	33
2.1.5 Einfluss der Korntemperatur	35
2.2 Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung	37
3. Kinetik der Aethylenhydrierung	41
4. Das Aethylen-Aethan-Gleichgewicht und die Reaktionsenthalpie	47

III EXPERIMENTELLER TEIL

1.	Versuchsapparatur	49
1.1	Allgemeine Beschreibung	49
1.2	Uebersichtsschema	50
1.3	Pulserzeugung	52
2.	Messung der instationären und stationären Strömung	52
3.	Analysenmethode	53
4.	Daten der verwendeten Katalysatoren	54
4.1	Ni-Katalysator	54
4.2	Pt-Katalysator	57
5.	Differentialreaktor-Versuche	58
5.1	Versuchsmethodik und Auswertung	58
5.2	Stationäre Versuche	60
5.2.1	Die Aktivierungsenergie	60
5.2.2	Die Reaktionsgeschwindigkeit	62
5.2.3	Die Reaktionsordnung	64
5.2.4	Einfluss des Totaldruckes	65
5.2.5	Einfluss der Umwälzgeschwindigkeit	66
5.2.6	Zusammenfassung der stationären Differentialreaktorversuche	67
5.3	Instationäre Differentialreaktor-Versuche	68
5.3.1	Versuchsmethodik	69
5.3.2	Allgemeine Betrachtung der Staudruckpulse	70
5.3.3	Versuche mit Parallel-Reaktorkonzeption	71
5.3.4	Versuche mit Einzel-Reaktorkonzeption	77
5.3.5	Zusammenfassung der instationären Differentialreaktor-Versuche	81

6.	Integralreaktorversuche	83
6.1	Versuchsmethodik	83
6.2	Versuche mit porösem Nickelkatalysator	85
6.2.1	Stationäre Versuche	85
6.2.2	Instationäre Versuche	88
6.3	Versuche mit nichtporösem Platin-Katalysator	104
6.3.1	Stationäre Versuche	105
6.3.2	Instationäre Versuche	104
6.4	Zusammenfassung der instationären Integralreaktorversuche	115
IV	MODELL ZUR BERECHNUNG DES EINFLUSSES DER INSTATIONÄREN BETRIEBSART AUF DEN UMSATZ	
1.	Allgemeine Uebersicht	117
1.1	Zweck des Modells	117
1.2	Gültigkeitsbereich des Modells	117
1.3	Modellbeschreibung	118
1.4	Schematische Darstellung des Gesamtmodellaufbaues	122
2.	Mechanistische Modelle zur theoretischen Berechnung der Umsatz-Verweilzeitkurven	123
2.1	Zweck der Modelle	123
2.2	Modell für die Hydrierung mit Ni-Katalysator	123
2.2.1	Temperatur und Druckverhalten des Nutzungsgrades	125
2.2.2	Nichtlineare Regression	131
2.2.3	Regressionsresultate	136
2.3	Modell für die Hydrierung mit Pt-Katalysator	140
2.3.1	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Stoffübergangskoeffizienten	145

2.3.2	Diskussion der Regressionsresultate	153
3.	Instationäres Strömungsmodell	164
3.1	Zeitliche Abhängigkeit des Gasdurchsatzes	164
3.2	Analytische Funktion für die zeitliche Abhängigkeit des Gasdurchsatzes	166
3.3	Ueberprüfung der analytischen Funktion für die zeitliche Abhängigkeit des Gasdurchsatzes	167
3.4	Analytische Funktion für die zeitliche Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit	169
4.	Auswertung der Versuche mit instationärem Modell	170
5.	Diskussion der Resultate	175
6.	Zusammenfassung	177
	Nomenklaturtabelle	181
	Literaturverzeichnis	186

I. EINLEITUNG

1. Allgemeines

Das Verhalten kontinuierlicher, chemischer Reaktoren kann durch aufgezwungene Störungen der Betriebsparameter wesentlich verändert werden und sich deutlich vom Verhalten im stationären Betrieb unterscheiden. So lassen sich häufig Umsatz, Produktverteilung und Reaktorstabilität beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss erzwungener Druck- und Gasgeschwindigkeitsschwankungen auf eine stofftransportkontrollierte, heterogene, katalytische Gasphasenreaktion untersucht.

2. Uebersicht über bisher veröffentlichte Arbeiten

Im folgenden werden einige, in der Literatur beschriebene Beobachtungen wiedergeben, die sich mit der Beeinflussung von Schwingungen, Schall und Ultraschall auf die Kinetik und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen befassen.

Beobachtungen über die Einwirkung von Schwingungen auf Gasphasenreaktionen liegen vor allem von Verbrennungsreaktionen vor. CHARPENET (1) stellte fest, dass sich in einer Brennerflamme, die sich unter dem Einfluss von Schallwellen der Frequenz 11 kHz bis 16 kHz befand, die Verbrennungsgeschwindigkeit etwa vervierfachte und die Flammentemperatur um 80° C erhöhte. Der maximale Effekt wurde bei 16 kHz gefunden. Auch SHURKIN (2) beobachtete eine Erhöhung der Flammentemperatur und eine Verkürzung der Fackellänge bei Reaktionen in einem Brenner mit Schallgenerator. Er nimmt an, dass der Schall eine Erhöhung des Turbulenzgrades bewirkt und damit eine bessere Vermischung von Gas und Verbrennungsluft erfolgt.

Weitere Untersuchungen von Verbrennungsreaktionen wurden bei Raketenantrieben durchgeführt (3-6). Bei diesen Reaktionen können Instabilitäten in der Verbrennungszone auftreten, die zu akustischen Schwingungen, im Bereich von 1000 bis 4000 Hz Anlass geben. Auch hierbei wurde eine Beschleunigung der Verbrennungsvorgänge festgestellt. Bei schnell verlaufenden, heterogenen Reaktionen, ist ebenfalls eine Erhöhung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit in der Aenderung der Transportvorgänge im Reaktionsgemisch zu suchen, wenn die eingestrahlte

Schallenergie nicht zu gross ist.

PORTER (7) untersuchte die Verbrennung von flüssigem Methanol mit Luft in einem teilweise geschlossenen Kessel.

Dabei konnten zwei unterschiedliche Reaktionsarten beobachtet werden: diffusionsbedingte Verbrennung bei konstantem Druck und eine Verbrennung, bei der der Druck durch sich selbst erzeugende Instabilitäten periodisch schwankte. Die auftretenden Frequenzen lagen zwischen 25 und 70 Hz. Beim Auftreten dieser Schwingungen, die von den Dimensionen des gewählten Kessels abhingen, wurde eine 8-mal grössere Brenngeschwindigkeit als bei diffusionsbestimmter Verbrennung gefunden. Neben der Aenderung der Transportmechanismen mag die periodische Aenderung der Reaktionsvariablen wie Druck und Temperatur, die durch die Schwingungen hervorgerufen werden einen Einfluss auf die Verbrennungsgeschwindigkeit haben. Ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit unter Einwirkung von Schallwellen bei der Verbrennung von Kohle beobachteten BURDOKOV et al. (8). Ein Einfluss von Schall wurde jedoch erst bei Reaktionstemperaturen über 900° C gefunden, d.h. die Verbrennungsgeschwindigkeit musste sehr schnell verlaufen, so dass angenommen werden kann, dass der Stofftransport die Verbrennung mitbestimmte. Die Autoren arbeiteten bei Frequenzen von 11,5 - 18 kHz und Schalldrucken von 140 bis 155 dB. K.YAMAZAKI et al. (9) untersuchten die Verbrennungsvorgänge von Brennstoffen unter Schalleinwirkung bei Frequenzen von 1,5 bis 14 kHz. Bei einer Schallstärke von 123 dB stieg die Verbrennungsgeschwindigkeit um 10-20%. Die Autoren führen

diese Erhöhung auf eine Vergrößerung der effektiven Diffusion zurück. Ein schneller Ausgleich der Gaszusammensetzung soll auch dafür verantwortlich sein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter der Wirkung von Schall zunimmt.

SCHENK et al. (10) untersuchte die Reduktion von Eisenerzen mit Kohlenmonoxid bei Frequenzen von 0.1 bis 430 000 Hz. Die Beschleunigung des Reaktionsablaufes durch Schall wird ebenfalls in einigen Patenten beschrieben (11-13). Dabei handelt es sich einmal um eine Anordnung von katalytisch wirksamen Drähten, die in Schwingung versetzt werden können (11, 12), zum anderen um einen Reaktionsraum, der beschallt werden kann (13).

RENKEN (14) untersuchte den Einfluss von Schallwellen auf den Stoffübergang zwischen Rohrwand und Gas bei ausgebildeter laminarer Strömung am Beispiel einer stofftransportbestimmten heterogenen, katalytischen Wandreaktion in einem Strömungsrohr. Die Versuche wurden mit unterschiedlichen Frequenzen im Bereich von 275 Hz bis 1375 Hz und Schallintensitäten bis 165.7 dB durchgeführt. Als Modellreaktionen wurde die katalytische Äthylenhydrierung an einem Palladiumkatalysator gewählt, der auf die Innenwand des Reaktionsrohres aufgebracht war. Bei der Einwirkung von Schallwellen zeigte sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der Erhöhung des Stoffüberganges zunimmt.

Aus den genannten Arbeiten ist zu entnehmen, dass bei äusserst energiereicher Ultraschallbestrahlung eine Beeinflussung der chemischen Reaktion durch Kavitationsvorgänge gefunden wird. Bei niedrigen

Frequenzen im Schallbereich muss angenommen werden, dass sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund des folgenden Phänomens vergrößert: Es wird vermutet, dass durch die der Strömung überlagerten Schwingungen eine Störung der Grenzschicht erfolgt, die dem Stoff und Wärmeübergang ein Widerstand entgegensetzt. Es scheint, dass sich die Grenzschicht innerhalb einer jeden Schwingungsperiode neu ausbilden muss, es sich also jeweils um einen Anfahrvorgang handelt. Dies wird vor allem dann eine verstärkte Rolle spielen, wenn die durch den Schall hervorgerufene Schnelle grösser ist, als der Betrag der stationären Strömung im Rohr, da dann in jeder Periode eine Umkehr der Strömungsrichtung erfolgt, Da sich die Grenzschichten beim Anfahren erst ausbilden, sind sie dünner als bei der stationären Strömung, d.h. der Transportwiderstand ist geringer. Zudem werden die Grenzschichten bei gleicher Dauer des Anfahrvorganges bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten kleiner.

Es scheint, dass bis heute niemand die Möglichkeit der Porendiffusionsbeschleunigung durch überlagerte Konvektion bei einer porendiffusionskontrollierten Reaktion untersucht hat. Ebenso wurde keine Literaturstelle gefunden, wo die Wirkung von, auf dem Staudruckprinzip erzeugten Stosswellen auf den Ablauf einer chemischen Reaktion im Strömungsrohr untersucht wurde.

3. Ziel der vorliegenden Arbeit

Untersuchung des Einflusses erzwungener Druck- und Gasgeschwindigkeitsschwankungen auf eine stofftransportbestimmte, heterogene, katalytische Gasphasenreaktion. Insbesondere soll abgeklärt werden, ob es möglich ist, bei einer porendiffusionskontrollierten Reaktion durch Ueberlagerung eines Konvektionsstromes in der Pore die geschwindigkeitslimitierende Porendiffusion durch instationäre Druckschwankungen zu beschleunigen.

4. Wahl der Testreaktion

Die Testreaktion sollte einerseits einen signifikanten Vergleich zwischen nicht stofftransportkontrollierter und stofftransportkontrollierter Reaktion erlauben, und andererseits möglichst einfach sein, um die Untersuchung nicht durch weitere prinzipiell uninteressante Fehlerquellen zu komplizieren.

Nach eingehendem Studium fiel die Wahl auf die Aethylenhydrierung. Die Aethylenhydrierung weist als Testreaktion sehr geeignete Eigenschaften auf, nämlich:

- Stöchiometrische Einfachheit
- Im Temperaturbereich 20°C - 200°C kann die globale, beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit sowohl durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, wie durch Stofftransportphänomene (Diffusion) kontrolliert werden.
- Einfachheit der Analyse
- Leichte Handhabung der Eduktgase

II. THEORETISCHER TEIL

1. Stofftransport von Gasen in porösen Körpern

Katalytische Umsetzungen laufen bei bestimmten äusseren Bedingungen, wie Temperatur, Druck oder Strömungsgeschwindigkeit ab, und es ist anzunehmen, dass diese Bedingungen die Art des Transportes von Gasmolekülen durch poröse Körper beeinflussen. Es ist daher notwendig, die verschiedenen Arten des Stofftransportes in porösen Medien näher zu betrachten.

Bei Raumtemperatur bewegt sich ein Gasmolekül mit einer Geschwindigkeit, die in der Grössenordnung von 10^5 cm/sec liegt. Die Geschwindigkeit, mit der Transportvorgänge in den Poren erfolgen, ist aber aus zwei Gründen um viele Grössenordnungen kleiner: Das Molekül prallt gegen die andern Moleküle, und es stösst gegen die umgebenden Porenwände. Nach jeder Kollision startet es in einer neuen Richtung, die genau so gut zur Porenmündung, wie tiefer in die Pore hinein führen kann.

Die spezielle Form der Geschwindigkeitsgleichung für den Transportvorgang hängt von drei Faktoren ab:

- Von der Knudsenzahl, d.h. vom Verhältnis der mittleren freien Weglänge zwischen zwei Zusammenstössen zum Porendurchmesser

$$\text{"Knudsenzahl"} \quad N_k = \frac{\lambda}{d}$$

- Von der An- oder Abwesenheit von Totaldruckdif-

ferenzen längs der Pore.

- Von den physikalisch adsorbierten Schichten auf den Porenwänden.

Man kann vier Arten des Stofftransportes in porösen Körpern unterscheiden und zwar:

- 1) Knudsendiffusion, wenn der Durchmesser der Poren kleiner ist als die freie Weglänge der Gasmoleküle $N_k > 1$
- 2) Normale Gasdiffusion, wenn der Durchmesser der Poren grösser als die freie Weglänge der Gasmoleküle ist. $N_k < 1$
- 3) Konvektionsströmung in den Poren, wenn eine Druckdifferenz entlang der Poren vorhanden ist.
- 4) Oberflächendiffusion, wobei eine zweidimensionale Bewegung entlang der Porenoberfläche stattfindet.

1.1 Knudsendiffusion

Betrachtet werden Transportvorgänge in Poren, deren Durchmesser kleiner ist, als die freie Weglänge der Gasmoleküle. Bei einer Atmosphärendruck ist die freie Weglänge eines Moleküls mit einem Durchmesser von 2Å etwa 1000Å . Ist der Durchmesser der Poren in derselben Größenordnung, so erscheint es klar, dass ein in die Pore hineindiffundierendes Gasmolekül eher mit der Porenwand, als mit einem anderen

Gasmolekül zusammenstossen wird. Unter diesen Bedingungen wird der Transport durch Diffusion von Molekülen durch eine Kapillare nach der Gesetzmässigkeit von Knudsen beschrieben.

Beziehung von Knudsen für die Diffusion in geraden, zylindrischen Poren :

$$1) \quad N^* = D_K \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{D_K}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta p_i}{\Delta x} = \frac{2 \cdot r_e \cdot \bar{w}}{3 \cdot R \cdot T} \cdot \frac{\Delta p_i}{\Delta x}$$

$$= \frac{2 \cdot r_e}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M} \right)^{1/2} \cdot \frac{\Delta p_i}{\Delta x}$$

$$2) \quad D_K = 9700 \cdot r_e \cdot \sqrt{T/M}$$

$$3) \quad r_e = \frac{2 \cdot V_g}{S_g} = \frac{2 \cdot \theta}{S_g \cdot P_p}$$

N^* = Diffusionsfluss (mol/sec·cm)

θ = Porosität (-)

D_K = Knusendiffusionskoeffizient für gerade, runde Poren (cm²/sec)

c = Konzentration (mol/cm³)

Δx = Dicke der Diffusionsschicht (cm)

p_i = Partialdruck (atm)

R = Allgemeine Gaskonstante

r_e = Aequivalenter Porenradius (cm)

M = Molekulargewicht (g/mol)

T = Absolute Temperatur (°K)

$$\begin{aligned} V_g &= \text{Spezifisches Porenvolumen (cm}^3/\text{g)} \\ S_g &= \text{Spezifische Oberfläche (cm}^2/\text{g)} \\ \rho_p &= \text{Scheinbare Dichte (g/cm}^3\text{)} \end{aligned}$$

Durch Substitution erhält man den Knudsendiffusionskoeffizient für einen porösen Körper :

$$\begin{aligned} 4) \quad D_{K,eff} &= \frac{D_K \cdot \theta}{\tau} = \frac{8 \cdot \theta^2}{3 \cdot S_g \cdot \rho_p} \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \\ &= 19.400 \frac{\theta^2}{\tau \cdot S_g \cdot \rho_p} \sqrt{\frac{T}{M}} \end{aligned}$$

$$\tau = D \cdot \theta / D_{eff} \quad \text{"Tortuositätsfaktor"}$$

Die Gleichung (1) ergibt sich aus den nachstehenden Beziehungen :

Knudsen fand experimentell folgende Gleichung für den Diffusionskoeffizienten:

$$5) \quad D_K = \frac{1}{3} \cdot \bar{w} \cdot d$$

Aus der Gaskinetik erhält man für die mittlere Molekülgeschwindigkeit \bar{w} :

$$6) \quad \bar{w} = \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot m_g}}$$

wobei :

$$\begin{aligned} k_B &= \text{Boltzmannkonstante} \\ m_g &= \text{Gewicht eines Moleküls (g)} \end{aligned}$$

Die Grössenordnung für D_K liegt etwa zwischen $0.01 \text{ cm}^2/\text{sec}$ für Poren mit 10 \AA Durchmesser bis $10 \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei $10\,000 \text{ \AA}$ Poren.

Die mittlere freie Weglänge ist gegeben durch die kinetische Gastheorie:

$$7) \quad \lambda = \frac{0.707}{\sqrt{\pi} \cdot d_m^2 \cdot c}$$

d_m = Moleküldurchmesser (cm)

Für kugelförmige Moleküle wächst die mittlere freie Weglänge umgekehrt proportional dem Produkt aus Querschnittsfläche ($\sqrt{\pi}/4 \cdot d_m^2$) und der Molekülzahl pro Einheitsvolumen (c).

Die meisten Moleküle haben Durchmesser von etwa $2-3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ und die Totalkonzentration beträgt etwa $3 \cdot 10^{19}$ Moleküle pro cm^3 bei Normalbedingungen. Somit erhält man für λ ca. 10^{-5} cm bei Normalbedingungen, und Knudsendiffusion herrscht in Poren unter 1000 \AA Porendurchmesser.

Für gröbere Abschätzungen von λ kann man die Beziehung

$$8) \quad \lambda \cong \frac{10^{-5}}{P} \quad \text{verwenden.}$$

P = Druck in Atmosphären (atm)

Aus den Gleichungen (5) und (6) folgt, dass der Knudsendiffusionskoeffizient druckunabhängig ist, und proportional zur Wurzel der absoluten Temperatur anwächst. Bei steigendem Molekulargewicht sinkt er.

Die Gleichung (5) gilt unter 2 Bedingungen:

- Das Verhältnis zwischen Porenlänge und Durchmesser muss gross sein.

- Die Moleküle müssen von der Wand diffusiv, d.h. nach dem Cosinusetz von Lambert bezogen auf die Flächennormale, reflektiert werden.

ESTERMANN et al. (15) wiesen anhand der Reflektion von Helium und Wasserstoff von Kristalloberflächen nach, dass die zweite Bedingung erfüllt ist.

DEMARCUS (16) berechnete für eine Dachfirststruktur der Porenwand für verschiedene Porenängen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül ohne Wandstoss durchtreten kann. Für eine zylindrische Kapillare wurde dieselbe Wahrscheinlichkeit errechnet, unter der Annahme, dass nur ein Teil der Moleküle diffusiv und der Rest Spiegelreflektion eingeht.

1.2 Gewöhnliche Gasdiffusion

Für Poren, deren Durchmesser 10^{-4} cm, oder grösser ist, gelten bei Atmosphärendruck die Gesetze der normalen, bzw. gewöhnlichen Gasdiffusion, da die mittlere, freie Weglänge dann um einiges kleiner, als der Porendurchmesser ist. Der Diffusionskoeffizient wird unabhängig vom Porenradius. Die Moleküle in der Pore stossen eher mit einem andern, als mit der Porenwand zusammen. Die Kollisionen mit der Porenwand werden vernachlässigbar. Durch ein Gedankenexperiment leitet HIRSCHFELDER (17) für zwei Gase mit gleich grossen kugelförmigen Molekülen, von gleichem Molgewicht, folgende Beziehung für den gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten

D_n ab:

$$9) \quad D_n = \frac{1}{3} \cdot \bar{w} \cdot \lambda$$

Der gewöhnliche Diffusionskoeffizient ist damit identisch mit der kinematischen Viskosität eines idealen Gases. Im Gegensatz zur Knudsendiffusion ist der ge-

wöhnliche Diffusionskoeffizient druckabhängig durch die Einführung der mittleren freien Weglänge anstelle des Porendurchmessers. Die Temperaturabhängigkeit ist durch das Produkt der Temperaturabhängigkeiten von λ und \bar{w} gegeben. Die Abhängigkeit vom Molgewicht ist gleich, wie diejenige der Knudsendiffusion.

Die Gasdiffusion kann durch das Fick'sche Diffusionsgesetz beschrieben werden.

$$10) \quad N^* = -D \cdot \text{grad } c$$

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \text{div grad } c$$

$$N^* = \text{Diffusionsfluss (mol/sec cm}^2\text{)}$$

$$c = \text{Konzentration (mol/cm}^3\text{)}$$

$$t = \text{Zeit (sec)}$$

Mit Hilfe der Beziehung von Lennard-Jones für intermolekulare Kräfte können Diffusionskoeffizienten approximativ berechnet werden, wenn die Temperatur, der Kollisionsdurchmesser, der Druck, die Molekulargewichte und die kritischen Daten der Gase bekannt sind.

Nach Gleichung (9) ist der Diffusionskoeffizient proportional zu λ , somit gilt für die Druckabhängigkeit von D folgende qualitative Beziehung:

$$11) \quad D \sim 1/P$$

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wird allgemein durch die folgende Exponentialfunktion beschrieben :

$$12) \quad D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{R \cdot T}}$$

- D = Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T
 D_0 = Diffusionskoeffizientenkonstante
 E_D = Aktivierungsenergie der Diffusion

Für die Temperaturabhängigkeit speziell der Gasdiffusion dient zum praktischen Gebrauch meist die Potenzfunktion:

$$13) \quad D = D_0 \cdot (T/T_0)^n$$

beziehungsweise

$$14) \quad D = \text{const.} \cdot T^n$$

Im Falle normaler Gasdiffusion beträgt der Exponent $n \approx 1.5 - 2.0$. Liegt dagegen Knudsen'sche Diffusion vor, so ist $n = 0.5$.

1.3 Diffusion im Zwischengebiet

Aufgrund theoretischer Ueberlegungen werden zwei Gleichungen für einen umfassenden Diffusionskoeffizienten D vorgeschlagen, der sowohl Knudsen - (D_K), wie gewöhnliche Diffusion (D_n) einschliessen soll.

BOSANQUET (18) nimmt für seine Theorie des Gasflusses bei konstantem Druck an, dass zwei additive Widerstände auftreten, herrührend von den Zusammenstößen der Gasmoleküle miteinander und mit den Porenwänden. Der Diffusionskoeffizient wird umgekehrt proportional dem Widerstand:

$$15) \quad \frac{1}{D} = \frac{1}{D_n} + \frac{1}{D_K}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (5) und (9) in Gl. (15) erhält man:

$$16) \quad \frac{D}{\bar{w} \cdot d} = \frac{N_K}{3 \cdot (1 + N_K)}$$

Für kleine Knudsenzahlen erreicht Gl. (16) den Wert von D_n , für grosse den Wert von D_K . WHEELER (19) kam aufgrund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu folgender Formel :

$$17) \quad D = D_K \cdot \left(1 - e^{-\frac{D_n}{D_K}}\right)$$

SCOTT und COX (20) massen die effektiven Diffusionskoeffizienten von Kaolin und Celitkörpern als Funktion des Druckes, dabei zeigte es sich, dass die gemessenen Werte gut mit den nach Gleichung (17) berechneten übereinstimmten.

1.4 Oberflächen oder Volmerdiffusion

Werden die durch die Poren diffundierenden Teilchen von der Wand adsorbiert, so findet, wie VOLMER et al. (21) gezeigt haben, eine zweidimensionale Bewegung der Teilchen längs der Porenoberfläche statt. Die Bildung einer adsorbierten oder kondensierten Phase kann zwei Effekte zeitigen. Eine vielschichtige Adsorbatschicht hat eine Verkleinerung des Kapillardurchmessers und damit eine Verminderung des Gasstromes zur Folge. Gleichzeitig erzeugt eine gesteigerte Mobilität der adsorbierten Phase einen erhöhten Fluss verglichen mit der Gasphase im Poreninnern. Ist die Pore vollständig gefüllt, tritt ein scharfer Abfall der Flussgeschwindigkeit ein. Oberflächendiffusion tritt auf in einem

wenig porösen Medium mit grosser innerer Oberfläche. RUTZ und KAMMERMEYER (22) geben eine umfangreiche Uebersicht über dieses Problem.

Die Messung der Oberflächendiffusion wurde meist so durchgeführt, dass mit einem permanenten Gas, z. B. Wasserstoff oder Helium, das als nicht sorbierbar betrachtet wird, der Transport durch das poröse Medium gemessen wurde. Daraus wird die Menge des sorbierbaren Dampfes berechnet, die durch Knudsen - und gewöhnliche Diffusion durchtreten wird. Aus der Differenz zwischen berechneter und gemessener Menge, die bis zu 100 % betragen kann, wurde dann auf Oberflächendiffusion geschlossen.

Nach WICKE (23) nimmt die Oberflächendiffusion zunächst exponentiell mit der Adsorptionswärme E_{Ads} ab, da die Konzentration in der adsorbierten Schicht abnimmt. Andererseits wächst sie jedoch exponentiell mit der mittleren Energie E_S , der Schwelle, die die adsorbierten Moleküle bei ihrer Oberflächenwanderung zu überwinden haben. Es ergibt sich eine exponentielle Abnahme der Oberflächendiffusion mit steigender Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion wird somit durch folgendes exponentielles Gesetz beschrieben:

$$18) \quad D_0 \sim e^{\frac{E_{\text{Ads}} - E_S}{R \cdot T}}$$

D_0 = Oberflächendiffusionskoeffizient (cm^2/sec)

Die Oberflächendiffusion ist dann vernachlässigbar, wenn der Gastransport weit oberhalb des Siedepunktes der Komponenten stattfindet.

1.5 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Die genaueste Methode zur Berechnung des gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten zweier Gase A und B (D_{AB}) bei Normaldruck stammt von HIRSCHFELDER et al. (24) :

$$19) \quad D_{AB} = 0.0018583 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{D_{AB}}}$$

M = Molekulargewicht (g/mol)

σ_{AB} = Stossdurchmesser (Å)

P = Druck (atm)

$\Omega_{D_{AB}}$ ist eine dimensionslose Funktion der Temperatur

und der maximalen Anziehungsenergie ϵ' zwischen einem A- und einem B-Molekül. Dieses Potentialfeld kann angenähert bestimmt werden durch die Lennard - Jones Funktion:

$$20) \quad \phi_{AB}(x) = 4 \cdot \epsilon'_{AB} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{x} \right)^6 \right]$$

Die Funktion $\phi_{AB}(x)$ gibt die potentielle Energie, wenn sich zwei Moleküle im Abstand x gegenseitig beeinflussen. Für unpolare, nicht reagierende A- und B-Moleküle berechnet sich :

$$21) \quad \sigma_{AB} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_A + \sigma_B)$$

$$22) \quad \epsilon'_{AB} = \epsilon'_A \cdot \epsilon'_B$$

Für die Komponenten A und B können die ζ - und ζ' - Werte aus Viskositäts- oder aus Siedepunktswerten erhalten werden, nach REID und SHERWOOD (25) im ersten Fall mit einer Abweichung von 6 %, im zweiten von 10 %. Hirschfelder gibt die ζ - Werte und ($\Omega_{D_{AB}}$) als Funktion von ($k_B \cdot T / \zeta'$) für die meisten permanenten Gase.

Grössere Abweichungen zeigt die halbempirische Formel nach GILLILAND (26) . WILKE und LEE (27) fanden Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Werten von 20 % bis maximal 40 %.

Für die drei behandelten Diffusionsarten ergibt sich zusammenfassend folgende Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Molgewicht:

Tab. 1 Zusammenfassung der Druck und Temperaturabhängigkeit der drei Diffusionsarten

	D_n	D_K	D_0
P	P^{-1}		
T	$T^{3/2}$	$T^{1/2}$	$e^{\frac{E_{Ads} - E_S}{R T}}$
M	$M^{-1/2}$	$M^{-1/2}$	

1.6 Konvektionsströmung in den Poren

Sowohl die Knudsen-, wie auch die normale Diffusion sind unabhängig von einer Totaldruckdifferenz entlang der Pore. Ist aber eine solche Druckdifferenz vorhanden, dann kann eine erzwungene Konvektionsströmung entstehen. Unter den Bedingungen der Knudsen'schen Molekularströmung ist der Strömungswiderstand im Porengefüge so gross, dass sehr grosse Druckgefälle innerhalb des Katalysators vorhanden sein müssen, damit ein Konvektionsstrom entsteht. Wenn aber die mittlere freie Weglänge klein ist gegenüber dem Porendurchmesser und eine Druckdifferenz entlang den Poren vorhanden ist, dann wird der normalen Diffusion eine erzwungene Konvektionsströmung überlagert.

1.6.1. Berechnung des Druckabfalles in langen, zylindrischen Katalysatorporen

a) Strömung $\lambda \gg d$

Unter der Voraussetzung einer diffusen Reflexion an der Porenwand gilt:

$$23) \quad M^* = \frac{2 \cdot d^3 \cdot \Delta P}{3 \cdot L \cdot \bar{w}}$$

$$24) \quad \bar{w} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$$

- M^* = Massenstrom (g/sec)
 d = Durchmesser der zylindrischen Pore (cm)
 L = Länge der Pore (cm)
 \bar{w} = mittlere Molekulare Geschwindigkeit (cm/sec)
 ΔP = Druckdifferenz entlang der Pore (atm)

b) Strömung im Uebergangsbereich

Man kann versuchen, die im Uebergangsbereich durch die Kapillare hindurchtretende Masse darzustellen als Summe der durch eine Poiseuille-Strömung und der durch eine molekulare Strömung transportierten Masse. Man gelangt somit zu folgendem Ansatz:

$$25) \quad M^* = M_{\text{Pois}}^* + M_{\text{mol}}^* = \frac{\pi \cdot d^3 \cdot \Delta P \cdot P}{4 \cdot L \cdot P} \left[\frac{d \cdot P}{32 \cdot \mu} + \frac{\bar{w}}{3} \right]$$

$$M_{\text{Pois}}^* = \text{Poiseuille - Massenstrom (g/sec)}$$

$$M_{\text{mol}}^* = \text{Molekularer - Massenstrom (g/sec)}$$

$$\mu = \text{dynamische Viskosität (g/cm sec)}$$

In Gl. 25) ist bei höherem Druck nur das erste Glied in der Klammer, bei kleinem Druck nur das zweite Glied von Einfluss; für Extremwerte geht Gl. 25) einerseits in die Hagen-Poiseuille-

Gleichung ($\lambda \ll d$), anderseits in die der Molekularen-Strömung über ($\lambda \gg d$).

Sie sollte also auch für den Uebergangsbereich wenigstens annähernd gelten, und Versuche scheinen dies zu bestätigen. Eine genauere Abschätzung des Einflusses der beiden Glieder in Gl. 25) erhält man, wenn für μ die Beziehung

$$26) \quad \mu = a_{\eta} \cdot \rho \cdot \bar{w} \cdot \lambda \quad \text{eingesetzt wird.}$$

a_{η} = Zahlenfaktor zwischen 0.46 und 0.5

Damit folgt:

$$27) \quad M^* = \frac{\pi \cdot d^3 \cdot \Delta P}{4 \cdot L \cdot P} \cdot \rho \cdot \left[\frac{d \cdot P}{32 \cdot a_{\eta} \cdot \rho \cdot \bar{w} \cdot \lambda} + \frac{\bar{w}}{3} \right]$$

Durch Substitution von:

$$28) \quad \rho = P \cdot M / R \cdot T \quad \text{und} \quad \bar{w}^2 = 8 \cdot R \cdot T / \pi \cdot M$$

und einsetzen in Gleichung 27) folgt:

$$29) \quad M^* = \frac{2 \cdot d^3 \cdot \Delta P}{\bar{w} \cdot L} \cdot \left[\frac{d \cdot \pi}{256 \cdot a_{\eta} \cdot \lambda} + \frac{1}{3} \right]$$

Die beiden Summanden in der Klammer werden einander gleich, wenn:

$$d = 256 \cdot a_{\eta} \cdot \lambda / (3\pi) \approx 13 \cdot \lambda \quad \text{oder}$$

$$N_k = \lambda / d \approx 1/13 \quad \text{ist.}$$

Dabei ist N_k die dimensionslose Knudsenzahl.

Die durch Gl. 29) gegebene Beziehung lässt sich auch mit Hilfe der Widerstandszahl ζ darstellen, die wie folgt definiert ist:

$$30) \quad \Delta P = (\rho / 2) \cdot v^2 \cdot \zeta \cdot L / d$$

Für eine Kapillare mit kreisförmigem Querschnitt gilt:

$$31) \quad v = M^* / (\rho \cdot d^2 \pi / 4)$$

Gl. 31) in Gl. 30) eingesetzt ergibt:

$$32) \quad \Delta P = \frac{\rho}{2} \cdot v \cdot \frac{M^*}{\rho \cdot d^2 \pi / 4} \cdot \lambda \cdot \frac{L}{d}$$

v = Strömungsgeschwindigkeit (cm/sec)

Setzt man diesen Ausdruck in Gl. 29) ein, so ergibt eine kleine Umformung:

$$33) \quad \zeta = \frac{\bar{w}}{v} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{64 a_{\eta} N_k} + \frac{4}{3\pi} \right)}$$

In Übereinstimmung mit Gl. 29) lässt sich auch hieraus unmittelbar ablesen, dass für $N_k \ll 1$ das erste, im entgegengesetzten Fall das zweite

Glied massgebend wird. Mit Hilfe von Gl. 26) lässt sich der erste Ausdruck in der Klammer in folgender Weise umformen:

$$34) \quad \frac{v}{\bar{w}} \cdot \frac{l}{64 \cdot a \eta \cdot N_k} = \frac{v \cdot \varrho \cdot d \cdot \bar{w} \cdot \lambda}{64 \cdot a \eta \cdot \bar{w} \cdot \varrho} = \frac{l}{64} \cdot \text{Re}$$

$$\text{da :} \quad \text{Re} = \frac{v \cdot d \cdot \varrho}{\mu}$$

Man gelangt so zu einer zweiten dimensionslosen Darstellung:

$$35) \quad \frac{l}{\{ } = \frac{\text{Re}}{64} + \frac{4}{3 \pi} \cdot \frac{v}{\bar{w}} = \frac{\text{Re}}{64} \left[1 + \frac{256 \cdot a \eta \cdot N_k}{3 \pi} \right]$$

Die Kompressibilität des Gases ist bei obigen Berechnungen nicht berücksichtigt worden, da sie bei kleinen Konvektionsgeschwindigkeiten für Abschätzungen vernachlässigt werden kann.

Um einen Anhaltspunkt zu bekommen über die Druckabfälle, welche bei einer konvektiven Strömung in den Katalysatorporen zu überwinden sind, wurden die Druckabfälle pro cm Porenlänge für verschiedene Porendurchmesser und eine angemessene konvektive Gasgeschwindigkeit berechnet.

Bei der Berechnung wurden folgende Annahmen gemacht:

- 1) Die Katalysatorpore ist zylindrisch und durchgehend.
- 2) Die Geschwindigkeit des Konvektionsstromes betrage $v = 0.1$ cm/sec.
- 3) Das Gasgemisch hat folgende Zusammensetzung:
$$0.9 \text{ N}_2 / 0.05 \text{ H}_2 / 0.05 \text{ C}_2\text{H}_4$$
- 4) Die Temperatur des Katalysatorkorns und des Gasgemisches betrage 180° C .

Tab. 2 Berechnete Werte für den Druckabfall in den Katalysatorporen

Porendurchmesser	Druckabfall pro cm Porenlänge
\AA	kp/cm ²
100	8.22
200	4.06
300	2.68
400	1.99
500	1.57
600	1.30
700	1.10
800	0.95
900	0.84
1000	0.75
2000	0.34
3000	0.21
4000	0.14
5000	0.11
6000	0.08
8000	0.05

Diskussion der Resultate:

Wie die Resultate in der obigen Tabelle zeigen,

entstehen bei der konvektiven Strömung auch für kurze Poren relativ grosse Druckabfälle. Da der Druckabfall zudem proportional zur Porenlänge ist (siehe Gl. 30)), entstehen bei der respektablen Länge, welche Katalysatorporen aufweisen können, beträchtliche Druckabfälle (mehrere at).

Die berechneten Werte sind sicher minimal, da die Porenstruktur stark idealisiert wurde. Die effektiven, realen Werte dürfen mit grösster Wahrscheinlichkeit noch höher liegen.

2. Stofftransport in der heterogenen Katalyse

Der Stofftransport kann die globale, beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beeinträchtigen. Dabei ist vor allem der Stofftransport innerhalb des Katalysatorkorns von Bedeutung, während sich der Stofftransport im Zwischenkornvolumen fast immer als genügend rasch erweist.

In der heterogenen Katalyse spielen sich folgende konsekutive, makrokinetische Elementarvorgänge ab:

- 1) Diffusion der Eduktgase durch den Gasfilm, welcher das Katalysatorkorn umgibt, an die Katalysatoroberfläche.
- 2) Diffusion der Eduktgase zur "inneren" Katalysatoroberfläche. (Porendiffusion)
- 3) Adsorption der Gasmoleküle an aktiven Reaktionszentren der inneren und äusseren Katalysatoroberfläche

- 4) Chemische Reaktion der chemisorbierten Molekeln
- 5) Desorption der Produktgase
- 6) Diffusion der Produktgase an die äusseren Katalysatoroberfläche. (Porendiffusion)
- 7) Diffusion der Produktgase von der äusseren Katalysatoroberfläche in den Gasstrom

Der langsamste der obigen Elementarvorgänge limitiert die globale Reaktionsgeschwindigkeit. Bei völliger Abwesenheit von Stofftransporteinflüssen (bei niedriger Reaktionstemperatur) gehorcht die Geschwindigkeitskonstante der globalen Reaktionsgeschwindigkeit dem Arrhenius'schen Gesetz. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur steigt somit die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion exponentiell an, hingegen wächst die Stofftransportgeschwindigkeit je nach Porenstruktur nur langsam. In den obigen Feststellungen liegt die Ursache dafür, dass bei höheren Reaktionstemperaturen die globale Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport (Poren- und Filmdiffusion) kontrolliert werden kann.

2.1 Der Katalysatornutzungsgrad

Das beim Ablauf einer chemischen Reaktion, wegen Diffusionshemmung in den Poren entstehende Konzentrationsgefälle, führt zu einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Das Verhältnis der diffusionsgehemmten, zur maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit (kein Konzentrationsgefälle im Korn) wird als Nutzungsgrad definiert.

THIELE (28) fand aufgrund theoretischer Ueberlegungen (Mathematische Berechnung des Konzentrationsverlaufes im Katalysatorkorn) für eine volumenbeständige, isotherme Reaktion 1. Ordnung an plattenförmigem Katalysator den folgenden analytischen Ausdruck für den Nutzungsgrad.

$$\eta = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} \quad (36)$$

wobei:
$$\varphi = L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{D_{\text{eff}}}}$$

Thiele Modul
bzw.
Katalysator-
kennzahl

k_0 = wahre Geschwindigkeitskonstante, bzw. Geschwindigkeitskonstante ohne Stofftransportkontrolle (sec^{-1})

k = globale, beobachtbare Geschwindigkeitskonstante (sec^{-1})

D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient (cm^2/sec)

L = Längsparameter, je nach Katalysatorgestalt verschieden definiert (siehe 2.2) (cm)

Zwischen k und k_0 gilt die Beziehung:

$$k = k_0 \cdot \eta \quad (37)$$

Wie Gl. (36) zeigt, ist der Nutzungsgrad eine reine Funktion des Thiele-Moduls.

2.1.1 Einfluss der Korngestalt

Der Katalysator-Nutzungsgrad hängt von der Gestalt des Katalysatorkorns ab, d.h. Gl. (36) gilt streng genommen nur für plattenförmige Katalysatorkörper.

In Fig. (1) ist η versus φ in doppeltlogarithmischer Form für Katalysatorkörner unterschiedlicher Geometrie aufgetragen.

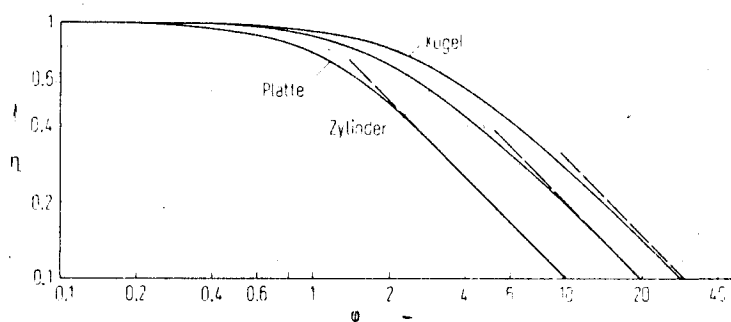


Fig. 1 Nutzungsgrad als Funktion der Katalysatorkennzahl bei einer isothermen Reaktion 1. Ordnung.

Wie aus Fig. (1) zu sehen ist, haben die drei η -Funktionen, abgesehen von einer Parallelverschiebung in Richtung der φ -Achse, im doppeltlogarithmischen Netz einen ähnlichen Verlauf. Damit ergibt sich die Möglichkeit, innerhalb der bei katalytischen Betrachtungen üblichen Genauigkeit, unabhängig davon, welche der drei Kornformen vorliegt, immer mit der einfachsten η -Funktion, nämlich mit der für die Platte

gültigen, zu rechnen. Dazu muss jedoch die Katalysator-Kennzahl, bzw deren Längsparameter L anders definiert werden. Während man für den plattenförmigen Katalysator Gl. (36) unverändert zu verwenden hat, muss man bei kugelförmigem Katalysatorkorn

$$\psi = 1/3 R_p \cdot \sqrt{\frac{k_o}{D_{eff}}} \quad (38)$$

und bei strangförmigem Katalysatorkorn

$$L = 1/2 \cdot R_p$$

bzw.

$$\psi = 1/2 R_p \cdot \sqrt{\frac{k_o}{D_{eff}}} \quad \text{setzen.} \quad (39)$$

R_p = Partikelradius (cm)

2.1.2 Einfluss der Reaktionsordnung

Um den Katalysatornutzungsgrad analytisch zu berechnen, ist es notwendig, dass man den Konzentrationsverlauf im Korn exakt mathematisch erfassen kann. Für den Fall, dass die Reaktionsordnung nicht gleich null, eins oder zwei ist, muss man sich im allgemeinen mit verhältnismässig groben Abschätzungen begnügen, da es für jene Fälle keine exakte mathematische Lösung für

den Konzentrationsverlauf im Korn gibt.

Die von THIELE (28) errechneten Nutzungsgradkurven für verschiedene Reaktionsordnungen sind in Fig. (2) dargestellt. Man sieht, dass die Werte für η bei kleineren Reaktionsordnungen etwas höher liegen, als bei grösseren, sich jedoch nicht stark unterscheiden.

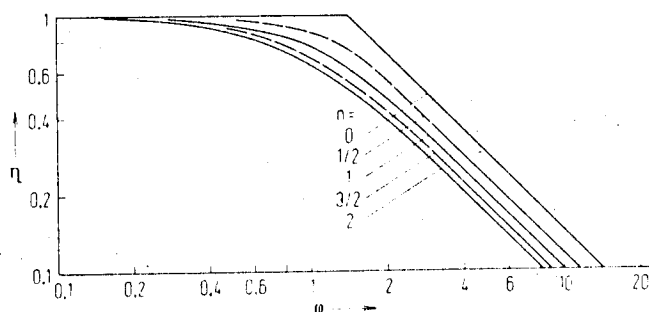


Fig. 2 Nutzungsgrad in Abhängigkeit von der Katalysator-Kennzahl bei verschiedenen Reaktionsordnungen; plattenförmiger Katalysator und Isothermie vorausgesetzt.

2.1.3 Einfluss der Volumenänderung beim Reaktionsablauf

Bei Reaktionen mit Volumenänderung kann im porösen Gefüge zusätzlich zur Diffusion eine hydrodynamische Gasströmung auftreten. Im speziellen Fall einer Reaktion, die mit Volumenverminderung verläuft (z.B. Aethylenhydrierung), erfolgt diese Strömung im Katalysatorkörper von aussen nach innen. Sie ist dem Diffusionsstrom der Reaktionspartner ins Katalysatorinnere überlagert.

Diese Konvektion kann nur dann unberücksichtigt bleiben, wenn unter den herrschenden Reaktionsbedingungen in den Poren Knudsen'sche Molekularströmung stattfindet, oder die Reaktion in Gegenwart eines grossen Ueberschusses an inertem Fremdgas durchgeführt wird. Bei grossem Fremdgasüberschuss ist infolge der starken Verdünnung, die durch Konvektion nach innen transportierte Menge des Reaktionsgases gering, und daher zu vernachlässigen.

Die Konvektion wird in den theoretischen Betrachtungen berücksichtigt, indem man sie zunächst in die Mengenbilanz der Reaktionsteilnehmer einbezieht.

Die allgemeine Formulierung der Mengenbilanz des Reaktionsteilnehmers A lautet dann:

$$\left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{Diff}} + \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{Konv}} + \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{Reak}} = 0 \quad (40)$$

Mit den entsprechenden Ausdrücken für die Differentialquotienten erhält man daraus bei ein-dimensionalem Konzentrationsgefälle:

$$D_{\text{eff}} \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} - \frac{d(v \cdot c)}{dx} - k_0 \cdot c = 0 \quad (\text{mol/cm}^3 \cdot \text{sec}) \quad (41)$$

v = lineare Strömungsgeschwindigkeit (cm/sec)

c = Konzentration (mol/cm³)

Alle obigen Grössen beziehen sich auf 1 cm^2 Katalysatorquerschnitt.

Ausser der Bilanz der Reaktionsteilnehmer muss die Gesamtbilanz, einschliesslich die der Fremdgase, berücksichtigt werden. Das erfolgt zweckmässig mit Hilfe der hydrodynamischen Kontinuitätsgleichung in folgender Form:

(42)

$$\frac{d(v \cdot c_g)}{dx} = \xi \cdot k_o \cdot c \quad (\text{mol/cm}^3 \cdot \text{sec})$$

$$c_g = \text{Gesamtkonzentration} \quad (\text{mol/cm}^3)$$

$$v \cdot c_g = \text{Mengengeschwindigkeit je Querschnittseinheit des porösen Katalysators} \\ (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{sec})$$

$$\xi = \frac{\text{Endvolumen} - \text{Anfangsvolumen}}{\text{Anfangsvolumen}} = \text{"Volumenfaktor"}$$

Für Reaktionen mit Volumenverminderung nimmt ξ negative Werte an.

Zur Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit v wird $k_o \cdot c$ aus Gl. (41) in Gl. (42) eingesetzt. Nach einmaliger Integration erhält man dann:

$$43) \quad D_{\text{eff}} \cdot \frac{dc}{dx} = \left(c + \frac{c_g}{\xi} \right) \cdot v \quad (\text{mol/sec cm}^2)$$

Auf der linken Seite der Gl. (43) steht der Dif-

fusionstransport des Ausgangsstoffes durch einen beliebigen Querschnitt $q(x)$ in das Innere des porösen Katalysators. Er ist gleich der Summe aus nicht umgesetzter Menge des Ausgangsstoffes ($v \cdot c$) welche infolge der Konvektion durch diesen Querschnitt wieder nach aussen befördert wird, und der $1/m$ -fachen Gesamtvolumengeschwindigkeit ($v \cdot c_g$).

Für einige Werte von ε und c/c_g hat THIELE (28) Nutzungsgradkurven berechnet, die in Fig. (3) dargestellt sind.

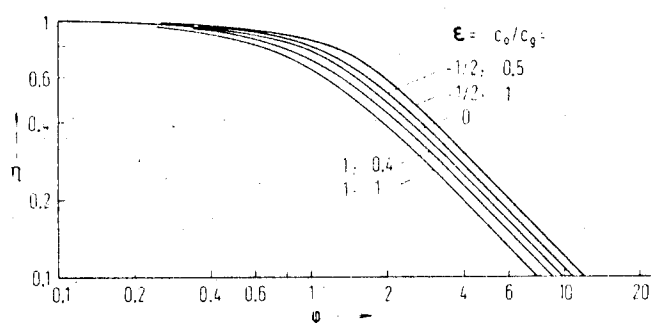


Fig. 3 Nutzungsgrad in Abhängigkeit von der Katalysator-Kennzahl bei nicht volumenbeständigen Reaktionen; plattenförmiger Katalysator und isotherme Reaktion 1. Ordnung vorausgesetzt.

2.1.4 Druckabhängigkeit

In der kinetischen Gastheorie wird für den normalen Gasdiffusionskoeffizienten D_n folgende Beziehung angegeben:

$$D_n = \frac{1}{3} \cdot \bar{w} \cdot \lambda$$

\bar{w} = mittlere Molekulargeschwindigkeit

λ = mittlere freie Weglänge der Gasmolekeln

Streng genommen gilt die obige Beziehung nur, wenn die diffundierenden Gase gleich mittlere freie Weglängen aufweisen.

Entsprechend der Druckabhängigkeit der mittleren freien Weglänge

$$\lambda \approx \frac{1}{P}$$

ist der normale Gasdiffusionskoeffizient ebenfalls umgekehrt proportional dem Gasdruck P:

$$D_n = \text{const.} \cdot \frac{1}{P}$$

Für diffusionsgehemmte Reaktionen in porösen Systemen ergibt sich daher bei steigendem Gasdruck gemäss

$$\varphi = L \cdot \sqrt{\frac{k_o}{D_{\text{eff}}}}$$

eine Erhöhung der Katalysatorkennzahl

Nach Gl. (36)

$$\eta = \frac{\tanh \varphi}{\varphi}$$

wird dann der Nutzungsgrad erniedrigt. Die Druckabhängigkeit des Nutzungsgrades kann unter Berücksichtigung dieser Beziehung im Falle volumenbeständiger Bedingungen in der folgenden Form beschrieben werden:

$$\eta = \text{const.} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}} \quad (44)$$

2.1.5 Einfluss der Korntemperatur

P.B. WEISZ und J.S. HICKS (29) berechneten den Nutzungsgrad η als Funktion des Thiele-Moduls unter Einbezug der durch den korninternen Temperaturgradienten verursachten Reaktionsgeschwindigkeitsänderung.

Als Parameter führten sie die reduzierte Aktivierungsenergie γ' und die maximale relative Uebertemperatur im Korn β ein.

$$\gamma' = \frac{E}{R \cdot T} \quad (45)$$

$$\beta = \frac{(T_i - T_s)_{\max}}{T_s} = \frac{c_s \cdot (-\Delta H) \cdot D_{\text{eff}}}{T_s \cdot \lambda_g}$$

Für $|\beta| < 0.01$, $\gamma' < 30$ darf der Einfluss des korninternen Temperaturgradienten vernachlässigt werden.

T_i = Temperatur im Korninnern (K)

T_s = Temperatur an Kornaussenseite (K)

- c_s = Konzentration an der Kornaussenseite
 (mol/cm³)
- c_s = c_g , falls Filmdiffusionseinfluss vernachlässigbar
- ΔH = Reaktionsenthalpie (temperatur- und druckabhängig) (kcal/mol)
- λ_g = Wärmeleitfähigkeit des Kornmaterials
 (kcal/sec. °K cm)
- E = Aktivierungsenergie (kcal/mol)

In Fig. 4 ist der Katalysatornutzungsgrad für bestimmte β -Werte und $\gamma' = 20$ in Funktion von φ aufgetragen.

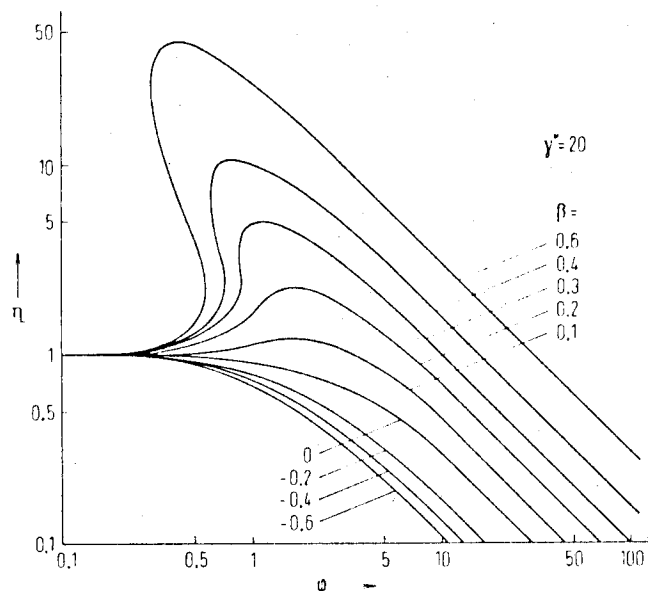


Fig. 4 Katalysator-Nutzungsgrad für bestimmte β -Werte in Abhängigkeit von der Katalysator-Kennzahl bei nichtisothermem Poreninneren.

2.2 Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung

Die Beschreibung der wahren Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur erfolgt nach der Beziehung von Arrhenius:

$$k_o = k_o^{\#} \cdot e^{-E_o/R \cdot T} \quad (47)$$

$k_o^{\#}$ = präexponentieller Faktor der wahren Geschwindigkeitskonstanten (sec^{-1})

E_o = wahre Aktivierungsenergie (kcal/mol)

R = Gaskonstante (kcal/mol \cdot $^{\circ}\text{K}$)

Für die Aktivierungsenergie der wahren Geschwindigkeitskonstante gilt somit:

$$E_o = -R \cdot \frac{d(\ln k_o)}{d(1/T)} \quad (48)$$

Nach WEISZ und PRATER (30) berechnet sich die scheinbare Aktivierungsenergie E der beobachtbaren Geschwindigkeitskonstante unter Berücksichtigung des Nutzungsgrades gemäss Gl. (36)

$$\begin{aligned} 49) \quad E &= -R \cdot \frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = -R \cdot \frac{d(\ln k_o \cdot \eta)}{d(1/T)} \\ &= -2.303 \cdot R \cdot \frac{\Delta \log k}{\Delta (1/T)} \end{aligned}$$

Für das Verhältnis von beobachtbarer E zu wahrer

Aktivierungsenergie E_0 , geben die gleichen Autoren die folgende Beziehung an:

$$\frac{E}{E_0} = 1 + \frac{1}{2} \frac{d(\ln \varphi)}{d(\ln \eta)} \quad (50)$$

Mit den aus Fig. 1 berechneten Differentialquotienten $d(\ln \varphi)/d(\ln \eta) = f(\eta)$ kann die beobachtbare Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des Nutzungsgrades beschrieben werden.

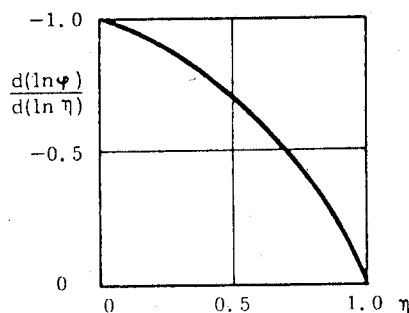


Fig. 5 Differentialquotient $d(\ln \varphi)/d(\ln \eta)$ als Funktion des Nutzungsgrades η

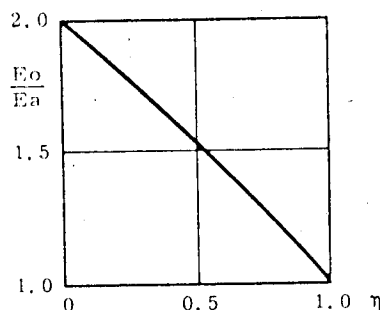


Fig. 6 Verhältnis der wahren zur scheinbaren Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von η

Bei starker Hemmung der Reaktion durch die Porendiffusion ($\varphi = 20$) sinkt die beobachtbare (scheinbare) Aktivierungsenergie auf den halben Wert der wahren Aktivierungsenergie.

Nach A. WHEELER (31) unterliegt die Reaktionsordnung dem Einfluss der Porendiffusion.

Eine Reaktion der Ordnung n , ohne Hemmung durch Porendiffusion, geht unter dem Einfluss der Porendiffusion in eine Reaktion der Ordnung n^* über.

Aus der Geschwindigkeitsgleichung:

$$r = k_0 \cdot c^{n^*} \cdot \eta \quad (51)$$

folgt für die Reaktionsordnung:

$$n^* = n + \frac{d(\ln \eta)}{d(\ln \varphi)} \cdot \frac{d(\ln \varphi)}{d(\ln c)} \quad (52)$$

n^* = Reaktionsordnung unter Einfluss der Porendiffusion

n = Reaktionsordnung ohne Porendiffusionseinfluss

Mit dem allgemein definierten Thiele-Modul

$$\varphi = L \sqrt{\frac{k_0 \cdot c^{n-1}}{D_{\text{eff}}}} \quad (53)$$

und der Voraussetzung eines konzentrationsunabhängigen effektiven Diffusionskoeffizienten gilt:

$$\frac{d(\ln \varphi)}{d(\ln c)} = \frac{n - 1}{2} \quad (54)$$

Bei Gasreaktionen ist der effektive Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig, falls die Knudsendiffusion überwiegt ; ebenso bei Vorherrschen der Gasdiffusion, wenn die Reaktanden in kleiner Konzentration in einem Inertgas vorliegen, und konstanter Totaldruck im Reaktionssystem gewährleistet ist.

Aus Gl. (54) folgt somit:

$$55) \quad n^* = n + \frac{n - 1}{2} \cdot \frac{d(\ln \eta)}{d(\ln \varphi)}$$

Aus Fig. (5) und Beziehung (55) gehen die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Aenderungen der Reaktionsordnung hervor. Die Werte für n^* gelten nur, wenn die Annahme eines konzentrationsunabhängigen effektiven Diffusionskoeffizienten zutrifft.

Reaktionsordnung n $\eta = 1$	Reaktionsordnung n^* $\eta \rightarrow 0$
0	0,5
1	1
2	1,5
3	2

3. Kinetik der Aethylenhydrierung

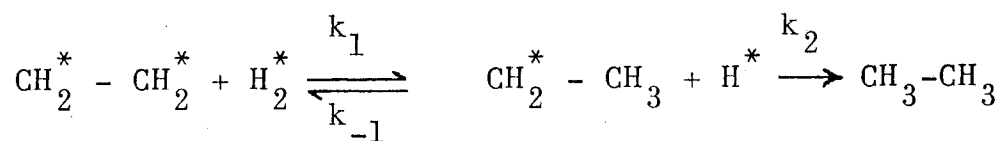
Im folgenden soll ein kurzer Ueberblick über die wichtigsten bisher erschienen experimentellen Ergebnisse und theoretischen Ueberlegungen wiedergegeben werden. Die Arbeiten behandeln grösstenteils die Aethylenhydrierung am Nickelkontakt.

Am Nickelkatalysator setzt die Reaktion langsam bei etwa 20° C ein. Bis zu Temperaturen von etwa 150° C verläuft sie für Wasserstoff nach nullter Ordnung. Das entstehende Aethan wirkt als Inertgas und hat keinerlei Einfluss auf die Reaktion (32). Für die Aktivierungsenergie werden Werte zwischen 3.2 kcal/mol und 10.4 kcal/mol angegeben (33). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur durchläuft ein Maximum, das bei 130° bis 200° C liegt. ZUR STRASSEN (34) findet zudem eine Abhängigkeit des Maximums vom Partialdruck des Aethylens; er wie auch GRASSI (35) fanden oberhalb des Temperaturmaximums eine Gesamtreaktionsordnung von zwei.

A. und L. FARKAS (36) benutzten platinisiertes Platin und fanden bis zu Temperaturen von 150° C eine Gesamtreaktionsordnung von eins und eine Aktivierungsenergie von 10 kcal/mol. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Kinetik der Aethylenhydrierung theoretisch zu erklären. LAIDLER (37) und EYRING (38) nehmen an, dass Aethylen und Wasserstoff auf der Oberfläche adsorbiert sind, wo-

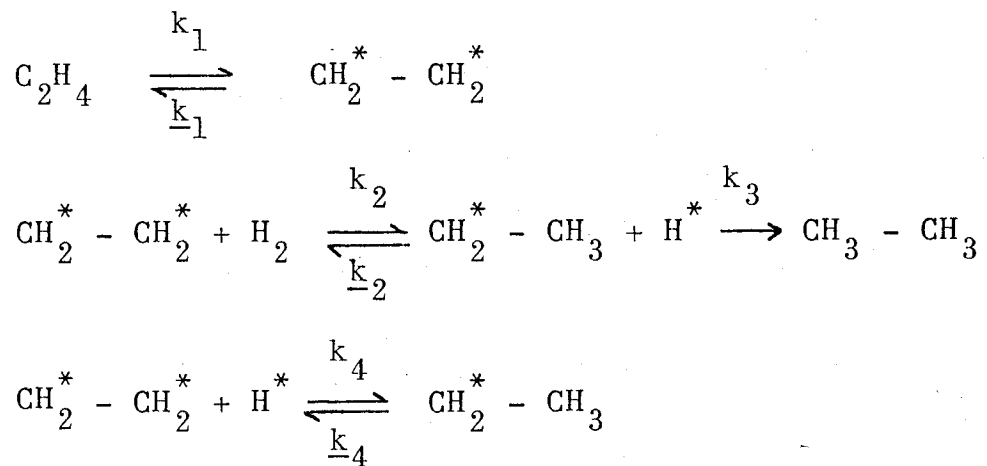
bei einer gleichförmigen Fläche vorausgesetzt wird. Die Moleküle reagieren dann im adsorbierten Zustand miteinander (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus).

Die Ausbildung eines halbhydrierten Zustandes geben POLANYI und GREENHALGH an (39)



Die mit einem Stern gekennzeichneten Atome sind adsorbiert. Vorausgesetzt wird eine ideale Adsorption von Äthylen und Wasserstoff auf einer gleichförmigen Katalysatoroberfläche.

TWIGG (40) nimmt an, dass bei einem mit Äthylen belegten Nickelkatalysator nur dann eine Chemisorption von Wasserstoff stattfinden kann, wenn dabei gleichzeitig eine Reaktion mit dem chemisorbierten Äthylen erfolgt. Danach würde sich folgendes Reaktionsschema ergeben:



Die Reaktion 4 soll dabei sehr schnell verlaufen und für die Reaktionsgeschwindigkeit keine Rolle spielen.

Im stationären Zustand gilt für die Geschwindigkeit der Hydrierung r_H :

$$r_H = k_3 \cdot \theta_x \cdot \theta_H = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_2 + k_3} p_H \cdot \theta_{Ae}$$

Für die Geschwindigkeit r_t der Austauschreaktion erhält man:

$$r_t = \underline{k}_2 \cdot \theta_x \cdot \theta_H = \frac{k_2 \cdot \underline{k}_2}{\underline{k}_2 + k_3} \cdot p_H \cdot \theta_{Ae}$$

Hierbei geben θ_{Ae} , θ_H , θ_x die Bruchteile der mit Aethylen, Wasserstoff oder dem Zwischenprodukt bedeckten Oberfläche an. Wenn man annimmt, dass $\theta_A = 1$ ist, so resultiert aus dieser Theorie, dass die Reaktion bezüglich Wasserstoff erster und bezüglich Aethylen nullter Ordnung ist. Um die Theorie mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen muss angenommen werden, dass der Mechanismus nach TWIGG nur auf einem kleinen Teil der Oberfläche, der eine konstante Grösse hat, erfolgen kann. Ein Grossteil der Oberfläche, so wird vermutet, ist von acetylenartigen Komplexen oder Polymerisationsprodukten des Aethylens bedeckt. Die Grösse dieser Oberfläche ist von der Temperatur und

dem Druck unabhängig. Eine Reaktivierung der blockierten Nickelfläche mit Wasserstoff erfordert, im Gegensatz zu der normalen Hydrierungsreaktion, lange Zeit.

BEECK (41) nimmt ebenfalls an, dass die Oberfläche des Nickelkatalysators hauptsächlich mit acetylenartigen Komplexen bedeckt ist. Diese Komplexe sollen durch Reaktion des Aethylens mit vier benachbarten aktiven Zentren auf der Oberfläche gebildet werden. Die Reaktion erfolgt so lange, bis alle Gruppen mit vier benachbarten Zentren besetzt sind. Die restliche freie Oberfläche, die somit einen konstanten Wert annimmt, steht für die Adsorption des Wasserstoffs zur Verfügung. Die Hydrierung erfolgt dann durch Reaktion von Aethylen aus dem Gasraum mit chemisorbiertem Wasserstoff, so dass für die Reaktionsgeschwindigkeit folgender Ausdruck erhalten wird:

$$r_H = k \cdot p_{Ae} \cdot \theta_H$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass im Falle einer Blockierung aller zur Bildung von acetylenartigen Komplexen geeigneten Stellen, die Reaktion vom Partialdruck des Aethylens abhängig wird. Da θ_H dann einen konstanten Wert annimmt, sollte die Reaktion vom Wasserstoffpartialdruck unabhängig sein, solange genügend H_2 - Moleküle vorhanden sind, um die aethylenfreie Oberfläche zu besetzen. Reicht die Aethylenkonzentration nicht aus, alle Viererzentren zu belegen, so wird die mit Wasserstoff bedeckte Fläche vom Partialdruck des Aethylens und des Wasserstoffs abhängen.

$$\theta_H = \text{const.} \frac{P_H}{P_{Ae}}$$

J.H.SINFELT (42) untersuchte die Reaktion der Aethylenhydrierung am Platinkatalysator. Er nimmt, wie bereits von LAIDLER (37) und EYRING (38) vorgeschlagen wurde an, dass adsorbiertes Aethylen mit adsorbiertem Wasserstoff auf der Oberfläche reagiert und einen halbhydrierten Zustand durchläuft (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus). Für die Reaktionsgeschwindigkeit erhält er:

$$A) \quad r_H = k \cdot \theta_H \cdot \theta_{Ae}$$

Da vorausgesetzt wird, dass bei der Adsorption des Wasserstoffs eine Dissoziation in Atome stattfindet und, im Unterschied zur Theorie von BEECK, Wasserstoff und Aethylen gleichermaßen auf allen Plätzen des Katalysators adsorbiert werden können, erhält man für den mit Wasserstoff belegten Anteil der Oberfläche (42):

$$B) \quad \theta_H = \frac{b_H^{\frac{1}{2}} \cdot P_H^{\frac{1}{2}}}{1 + b_H^{\frac{1}{2}} \cdot P_H^{\frac{1}{2}}} (1 - \theta_{Ae})$$

wobei b_H der Adsorptionskoeffizient des Wasserstoffs ist.

Wenn Wasserstoff nur schwach adsorbiert wird, kann der Quotient in Gl. (B), vereinfacht werden, da $b_H^{\frac{1}{2}} \cdot P_H^{\frac{1}{2}} \ll 1$ und die Gl. (A) nimmt folgende Form an:

$$c) \quad r_H = k \cdot b_H^{\frac{1}{2}} \cdot p_H^{\frac{1}{2}} \cdot \theta_{Ae} \cdot (1 - \theta_{Ae})$$

wobei θ_{Ae} ersetzt werden kann durch:

$$\theta_{Ae} = \frac{b_{Ae} \cdot p_{Ae}}{1 + b_{Ae} \cdot p_{Ae}}$$

Untersucht man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von θ_{Ae} bzw. p_{Ae} , so sollte r_H ein Maximum bei $\theta_{Ae} = 0.5$ durchlaufen.

Experimentelle Ergebnisse liessen sich durch die aufgestellten Beziehungen wiedergeben, wenn angenommen wird, dass eine vollständige Belegung der Fläche nicht möglich ist und für θ_{Ae} der Ausdruck gilt:

$$\theta_{Ae} = \frac{b_{Ae} \cdot p_{Ae}}{1 + b_{Ae} \cdot p_{Ae}} \cdot C$$

Dabei ist C eine Konstante und kleiner 1.

Leider wurden experimentelle Daten nicht für den Bereich gegeben, in dem das Geschwindigkeitsmaximum nach der Theorie zu erwarten ist, so dass die Gültigkeit des von SINFELT vorgeschlagenen Mechanismus nicht zweifelsfrei bewiesen ist.

Die obige Uebersicht zeigt, dass es bisher nicht gelungen ist, eine endgültige Aussage über die Reaktion, bzw. deren Mechanismus zu machen.

Abschliessend sei noch auf die folgenden Autoren verwiesen, welche sich mit der Aethylenhydrierung befassten:

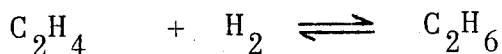
SABATIER, SENDERENS	(43)
PEASE, HARRIS	(44)
PEASE, WHEELER	(45)
EISCHENS, PLISKIN	(46)
LEINROTH, SHERWOOD	(47)
KOUSKOVA, ADAMEK, PONEC	(48)
CUNNINGHAM, CARBERRY, SMITH	(49)
WYNKOOP, WILHELM	(50)
KEMBALL	(51)

4. Das Aethylen-Aethan Gleichgewicht und die Reaktionsenthalpie

Bei den in der Arbeit zur Auswertung benutzten Gleichungen, wird vorausgesetzt, dass es sich bei der Aethylenhydrierung um eine irreversible Reaktion handelt.

Wie aus den folgenden Berechnungen hervorgeht, ist die Rückreaktion tatsächlich von untergeordneter Bedeutung.

Die Hydrierungsreaktion des Aethylens ist stark exotherm.



$$\Delta H_{298} = 32.74 \text{ kcal/mol} \quad \text{gemäss:} \quad \Delta H = \sum \gamma_i H_i$$

$$\Delta S_{298} = 28.8 \text{ cal/}^\circ\text{K mol} \quad \Delta S = \sum \gamma_i S_i$$

(Daten aus KORTUEM (52))

Die Gleichgewichtskonstante K_p wurde mit der nachstehenden Beziehung (56) von H. Ulich für verschiedene Temperaturen berechnet.

(56)

$$\log K_p = - \frac{\Delta H_{298}}{4.57 \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}}{4.57 \cdot T} + \frac{1}{4.57 \cdot T} \cdot \int_{298}^T c_p \, d \ln T \, dT$$

Wie die in Tabelle 4 aufgeführten Werte für die berechneten Gleichgewichtskonstanten zeigen, ist auch bei den höchsten in dieser Arbeit vorkommenden Versuchstemperaturen die Rückreaktion vernachlässigbar.

Tab. 4 Berechnete Werte für die Gleichgewichtskonstante K_p

Temperatur	K_p
°C	
20	$1.28 \cdot 10^{18}$
60	$1.48 \cdot 10^{15}$
120	$7.33 \cdot 10^{11}$
180	$2.61 \cdot 10^9$
240	$3.37 \cdot 10^7$
300	$1.06 \cdot 10^6$

III. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Versuchsapparatur (vgl. mit 1.2 Uebersichtsschema)

1.1 Allgemeine Beschreibung

Die Versuchsapparatur wurde so konzipiert, dass der Reaktor sowohl als Batch-Kreislaufreaktor (Differentialreaktor), wie auch als kontinuierlicher Durchströmreaktor (Integralreaktor) betrieben werden konnte. Ebenso war es möglich, mit zwei parallel angeordneten, oder mit einem einzelnen Reaktionsrohr die Versuche durchzuführen.

Sämtliche Messgrößen wurden durch elektronische Transmitter, welche ein der Messgröße analoges Signal abgaben, auf einem Kompensationsschreiber registriert. Das Reaktionsgemisch wurde vollautomatisch mit einem Gaschromatographen analysiert.

Zur Umwälzung des Gasgemisches im Kreislaufreaktor diente eine Doppelmembranpumpe. Das Gasvolumen der Kreislaufapparatur betrug 1.2 Liter. Die eigentlichen Reaktorrohre hatten folgende geometrische Dimensionen:

Länge : 75 cm Innendurchmesser : 20 mm

Die Reaktoreinlaulänge bis zum Katalysator betrug jeweils ca. 65 cm.

Zur Thermostatierung der Reaktorrohre diente ein Luftbad (20° - 250°C). Jedes Reaktorrohr verfügte über drei Thermoelementadapter und eine Druckmessstelle

1.2 Uebersichtsschema der Apparatur

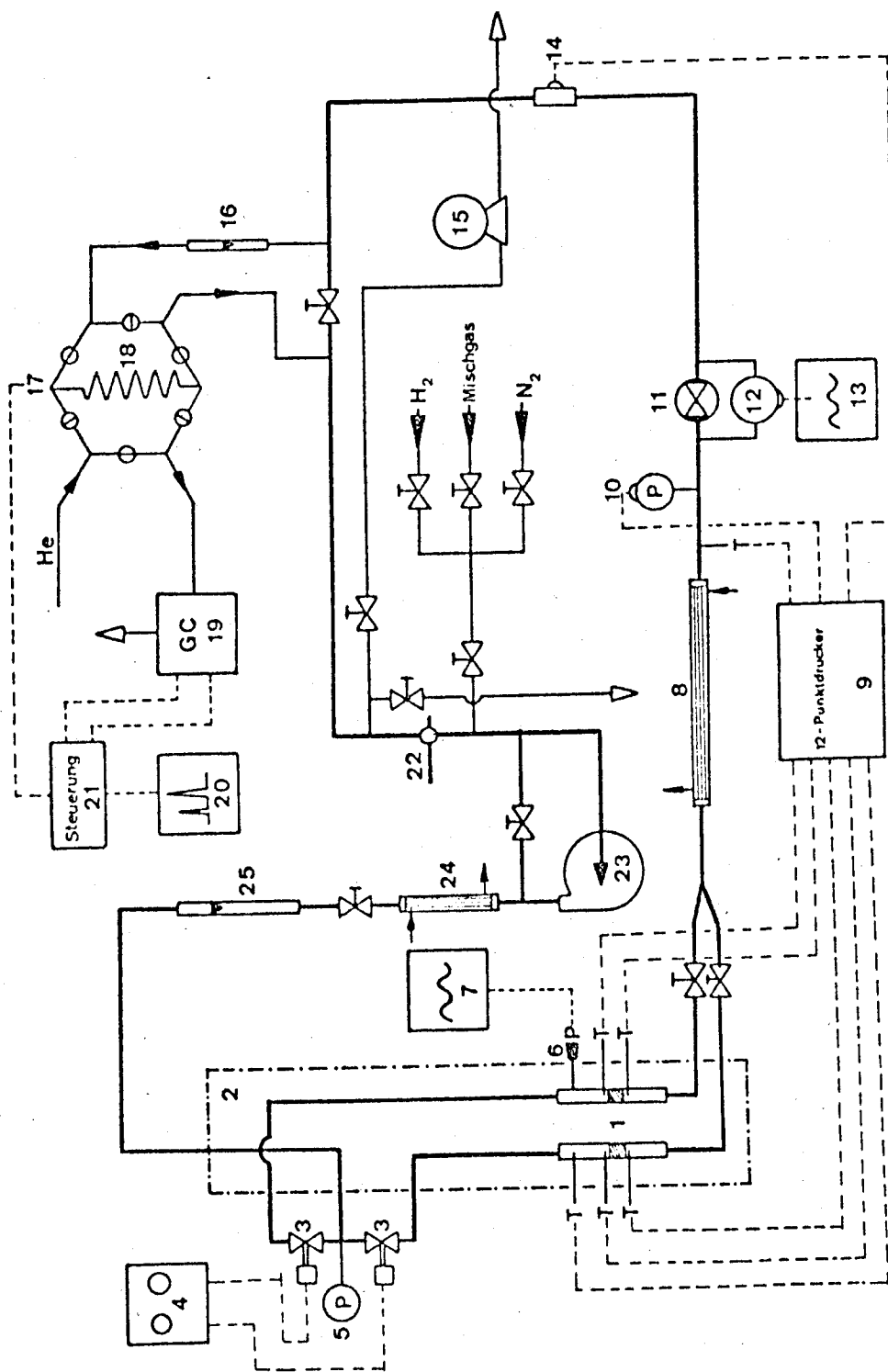


Fig. 7 Apparatusschema

Legende zu Apparatschema

- 1 Rohrreaktoren (parallel angeordnet)
- 2 Thermostatierbares Luftbad 20°C - 220°C
- 3 Magnetventile
- 4 Mikrorelais zur Steuerung der Magnetventile
- 5 Manometer (0-1.5 atü)
- 6 Druckmessgeber (Philips PR 9370/05)
- 7 Schreiber (Druckverlauf im Reaktor)
- 8 Gegenstromkühler
- 9 12-Punkt drucker (Philips)
- 10 Winkeltransmittermanometer (0-1.5 atü)
- 11 Messdrossel
- 12 Differenzdrucktransmitter (Revue Thommen)
- 13 Schreiber (Zeitlicher Verlauf der in-
stationären Strömung)
- 14 Durchflussmesszelle (Brooks, Therm. Leit-
fähigkeit)
- 15 Gasuhr
- 16 Rotameter für Einschleusstrom
- 17 Einschleusventil für Gaschromatograph
- 18 Einschleuskapillare
- 19 Gaschromatograph (Gow Mac Therm. Leitfähigkeit)
- 20 Schreiber zu Gaschromatograph (Perkin Elmer)
- 21 Programmsteuerung zu Gaschromatograph
(Steuerung der Einschleuszeiten und der Ab-
schwächung mit Photozellen)
- 22 Absperrhahn (Umschaltung von Kreislaufbetrieb
auf Durchströmbetrieb)
- 23 Membranpumpe (KNF NK 86 MD/0.25 KW/50 l/min)
- 24 Gegenstromkühler
- 25 Rotameter (0-50 l/min)

1.3 Pulserzeugung

Die Druckpulse wurden durch das gesteuerte Magnetventil, welches sich vor dem Reaktoreingang befand, erzeugt. Durch alternierendes Öffnen und Schliessen des Magnetventils, welches durch ein Mikrorelais gesteuert wurde, entstanden im Reaktor periodische Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsschwankungen, welche durch einen DMS-Geber in ein analoges elektrische Signal umgewandelt und auf einem Schreiber registriert werden konnten.

2. Messung der instationären und stationären Strömung

Der zeitliche Verlauf der instationären Strömung im Reaktor wurde mit Hilfe einer Messdrossel, welche an einen Differenzdrucktransmitter angeschlossen war, gemessen. Das vom Transmitter abgegebene Signal wurde mit einer elektronischen Radizier Vorrichtung radiziert, so dass man ein vom Durchsatz linear abhängiges elektronisches Signal erhielt, welches auf einem schnellen Schreiber registriert wurde.

Die Messvorrichtung wurde durch mehrere Eichmessungen geeicht und zeigte einen streng linearen Verlauf.

Mit der obigen Messvorrichtung wurde, sowohl die stationäre, wie auch die instationäre Strömung gemessen.

Zur Ueberprüfung der gemessenen Werte wurde zusätzlich noch mit Rotametern, mit einer elektronischen Durchflussmesszelle (Brooks, therm. Leitfähigkeit) und mit einer Gasuhr gemessen.

3. Analysemmethode

Zur Analyse des Reaktionsgemisches diente ein Gaschromatograph

Technische Daten des Gaschromatographen:

Gaschromatograph	:	Gcw'Mac Model 69-552
Trennsäule	:	Poropak S
Säulenlänge	:	1.7 m
Innendurchmesser der Säule	:	5 mm
Säulentemperatur	:	55 ⁰ C
Druckabfall über Säule	:	0.6 atü
Injektortemperatur	:	55 ⁰ C
Detektortemperatur	:	120 ⁰ C
Trägergas	:	He
Trägergasdurchsatz	:	1 ccm/sec
Einspritzintervalle	:	6 min

Sowohl die Einspritzung der Gasproben, wie auch die Abschwächung des Gaschromatographen wurden durch Photozellen gesteuert, so dass jeweils in Zeitintervallen von 6 Minuten vollautomatisch eine Probe eingespritzt und analysiert wurde.

4. Daten der verwendeten Katalysatoren

4.1 Ni-Katalysator

Die drei verwendeten Katalysatoren ICI 42.1 A, B und C bestanden aus zylindrischen Körnern, mit Kieselgur als Trägermaterial und Nickel, sowie Kupfer als katalytisch aktive Substanz. Die Typen A, B und C hatten die gleiche chemische Zusammensetzung, unterschieden sich aber in ihrer geometrischen Abmessungen.

Tab. 4 Chemische Zusammensetzung des ICI 42.1-Katalysators

Komponente	Gew. %
NiO	56-60
SiO ₂	24
H ₂ O	7- 9
CuO	5
C	2
Na ₂ O	0.3

Daten ICI 42.1 A

Scheinbare Dichte	:	1.85 g/cm ³
BET-Oberfläche	:	155 m ² /g
geometr. Form	:	zylinderförmig
mittlerer Durchmesser	:	3.4 mm
do. Höhe	:	3.6 mm

Daten ICI 42.1 B

Scheinbare Dichte	:	2.7 g/cm ³
BET-Oberfläche	:	1.4 m ² /g
geometr. Form	:	zylinderförmig
mittlerer Durchmesser	:	3.3 mm
do. Höhe	:	3.4 mm

Daten ICI 42.1 C

Scheinbare Dichte	:	3.0 g/cm ³
BET-Oberfläche	:	0.3 m ² /g
geometr. Form	:	zylinderförmig
mittlerer Durchmesser	:	3.2 mm
do. Höhe	:	3.2 mm

Die Porenradienverteilungen der Katalysator-typen A, B und C sind in Fig (8) aufgetragen.

Reduktion des Ni-Katalysators:

Der Katalysator wurde jeweils vor jeder Versuchsreihe wie folgt reduziert:

Während zwei Stunden erhitze man den Katalysator unter einem Stickstoffstrom von 0.5 l/min langsam auf 100⁰ C. Hernach wurde zum Stickstoffstrom 5% Wasserstoff zugemischt und während drei Stunden die Wasserstoffkonzentration sukzessive auf 100% gesteigert. Gleichzeitig erhöhte man die Temperatur während diesen drei Stunden kontinuierlich auf 200⁰ C. Bei diesen Bedingungen (Temperatur 200⁰ C, Durchsatz H₂ 0.5 l/min) wurde der Katalysator darauf 18 Stunden reduziert.

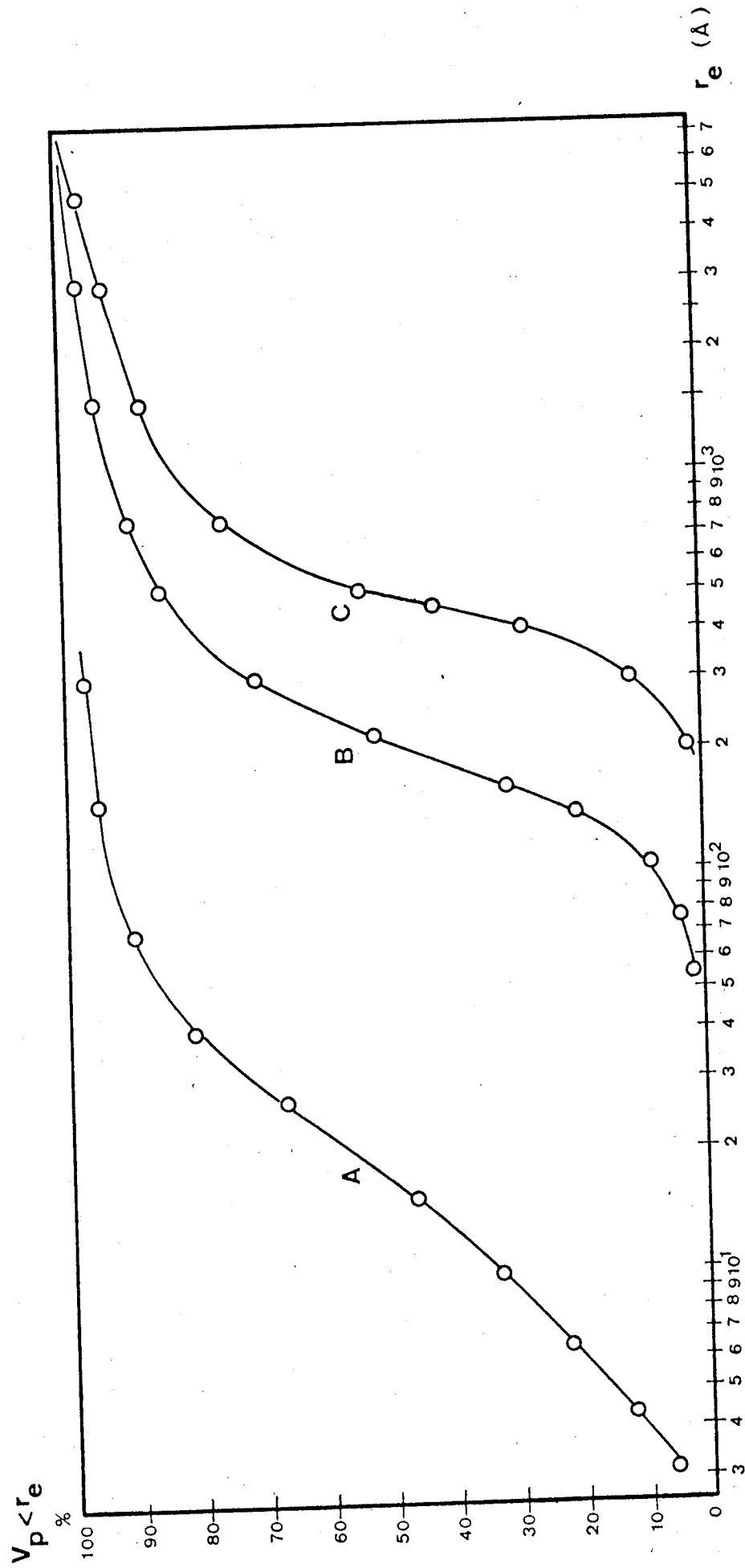


Fig. 8 Porengrößenverteilung der verwendeten Nickelkatalysatoren

4.2 Pt - Katalysator

Herstellung des Katalysators:

Ein Nickelblechstreifen von 120 mm Länge, 20 mm Breite und 1.5 mm Dicke wurde auf einer Länge von 100 mm beidseitig mit 0.02 mm dicker Platinfolie überzogen und hernach das Platin elektrolytisch in einer 3 %igen Lösung von $H_2(PtCl_6) \cdot 6 H_2O$ vermehrt. Die Platte wurde in Strömungsrichtung flach angespitzt, um allfällige Wirbelbildung zu vermeiden.

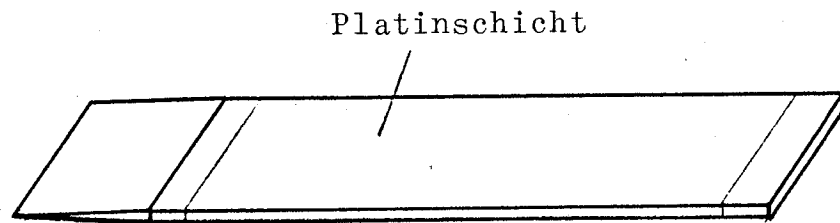


Fig. 9 Geometrische Konzeption der Katalysatorplatte

Die Katalysatorplatte wurde derart in das Reaktorrohr eingeführt, dass der Reaktorquerschnitt durch die Platte in zwei gleiche Hälften geteilt wurde.

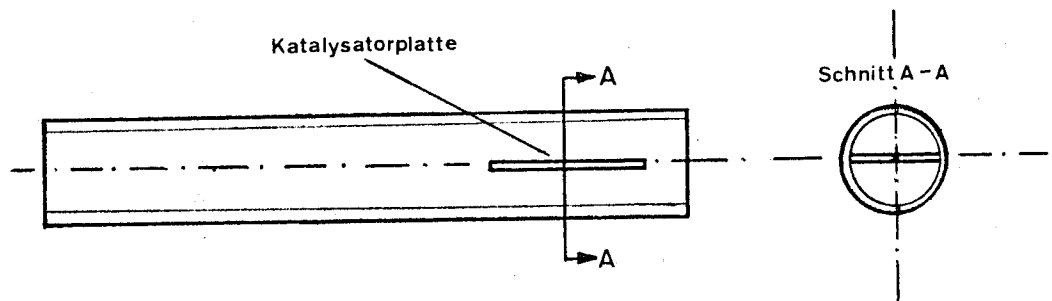


Fig. 10 Anordnung der Katalysatorplatte im Reaktorrohr

5. Differentialreaktor - Versuche

Bei den Differentialreaktor-Versuchen wurde die Versuchsapparatur (siehe 1. Versuchsapparatur) als Batch-Kreislaufreaktor betrieben. Das Eduktgasgemisch wurde jeweils Mischgasbomben entnommen und in die Apparatur eingeschleust. Hernach wurde gleichzeitig die Umwälzpumpe gestartet und die vollautomatische Analysensteuerung eingeschaltet, so dass alle 6 Minuten eine Probe des Reaktionsgemisches in den Gaschromatographen eingespritzt und analysiert wurde.

5.1 Versuchsmethodik und Auswertung

Bei den meisten stationären Versuchen wurde nur ein Katalysatorkorn als Kontakt verwendet. Die Temperatur des Katalysatorkorns konnte jeweils durch ein Thermoelement, welches durch ein feines Loch in das Korn eingeführt wurde (siehe Fig. 11) gemessen werden. Die Temperatur des Gases wurde jeweils vor und nach dem Kontakt gemessen.

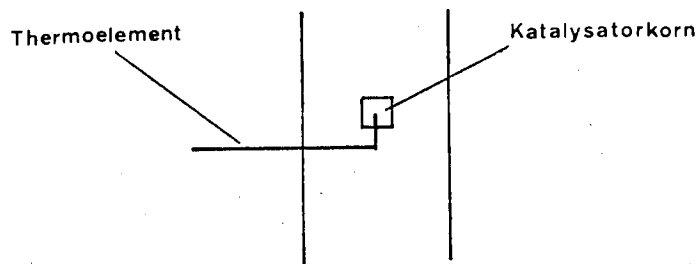


Fig. 11 Messung der Korntemperatur

Der Druck in der Kreislaufapparatur wurde durch den DMS-Geber und durch ein Winkeltransmitter-Manometer gemessen.

Versuche ohne Katalysator zeigten, dass die Apparatur (V2A-Stahl) selbst nur in geringem Masse katalytisch wirkte (Umsatz nach einer Stunde Reaktionszeit < 0.5 %)

Versuchsauswertung:

Die Differentialreaktor-Versuche wurden, gemäss den nachstehenden, globalkinetischen Beziehungen ausgewertet.

$$57) \quad r_E(t) = \frac{1}{w} \cdot \frac{\Delta N_E}{\Delta t} = \frac{1}{w} \cdot \frac{\Delta c_E \cdot V_t}{\Delta t} = k \cdot c_E^n$$

$r_E''(t)$ = Zeitlich abhängige Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf Katalysatorgewicht (mol/min·g)

w = Katalysatorgewicht (g)

Δc_E = Differenz der Aethylenkonzentration zwischen zwei Messpunkten (mol/l)

ΔN_E = Differenz der Molzahl zwischen zwei Messpunkten (mol)

Δt = Zeit zwischen zwei Messungen (min)

V_t = Totales Volumen des Kreislaufreaktors (l)

Durch eine lineare Regression der logarithmierten globalen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung:

$$58) \quad \log r_E(t) = \log k + n \cdot \log c_E$$

erhielt man sodann die globale Reaktionsordnung n (Steigung der Regressionsgeraden), sowie den Logarithmus der globalen Geschwindigkeitskonstanten k (Ordinatenabschnitt).

Zur Kontrolle wurde jeweils noch eine lineare Regression der Funktion $r_E(t) = f(c_E^n)$, welche als Steigung k liefert, ausgeführt.

5.2 Stationäre Versuche

Das Ziel der stationären Versuche kann wie folgt umschrieben werden:

- Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Reaktionsordnung.
- Bestimmung der Temperaturintervalle, in welchen die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, bzw. die Stofftransportphänomene die globale Reaktionsgeschwindigkeit kontrollieren.
- Bestimmung des Einflusses der Gasgeschwindigkeit und des Totaldruckes auf den Umsatz, bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit.

5.2.1 Die Aktivierungsenergie

In der Literatur werden für die Hydrierung von Äthylen am Nickelkatalysator Aktivierungsenergiewerte zwischen 3-10 kcal/mol angegeben. Um die Aktivierungsenergie zu bestimmen, wurden im Differential-Kreislaufreaktor mehrere Versuche

durchgeführt, wobei die Temperatur jeweils von 50° - 200° C, wie von 200° - 50° C variiert wurde.

Versuchsbedingungen:

Eduktgemisch : $0.95 \text{ N}_2 / 0.03 \text{ H}_2 / 0.02 \text{ C}_2\text{H}_4$
Totaldruck : 0.5 atü
Katalysator : ICI 42.1 A (64 mg) (1 Korn)
Umwälzung : 20 l/min
Versuchsdauer : 60 min

In Fig. 12 sind die Resultate von zwei analogen Messreihen, welche mit demselben Katalysator-korn ausgeführt wurden, aufgetragen.

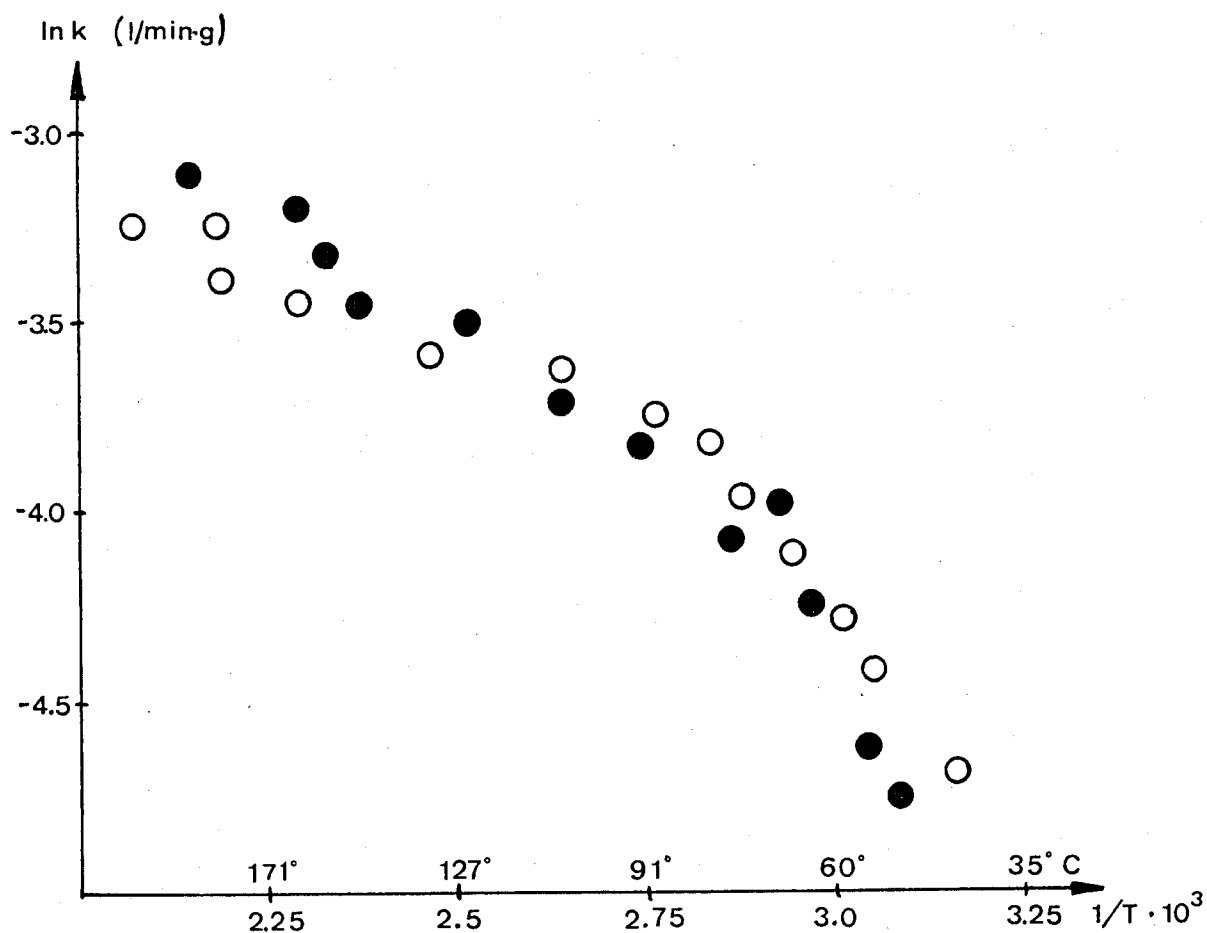


Fig. 12 Arrhenius Darstellung

Diskussion der Resultate

Die Kurve $\ln k$ versus $1/T$ zeigt einen eindeutigen Knick im Temperaturbereich 90° - 110° C. Dies lässt sich durch den wachsenden Einfluss der Porendiffusion auf die globale Reaktionsgeschwindigkeit erklären. Oberhalb ca. 120° C ist die Reaktion vollständig diffusionskontrolliert, und die Aktivierungsenergie sinkt auf einen Wert, der ungefähr der Hälfte desjenigen entspricht, welcher im Temperaturbereich der chemischen Reaktionskontrolle gemessen wird.

Da es praktisch unmöglich war, bei höheren Temperaturen gewisse Katalysator-Sintereffekte zu verhindern, weisen die, mit Regressionen ermittelten Aktivierungsenergie-Werte, relativ grosse Schwankungen auf.

Aktivierungsenergie bei chemischer Reaktionskontrolle:

$$E_1 = 5.5 \pm 1.5 \text{ kcal/mol}$$

Aktivierungsenergie bei Stofftransportkontrolle:

$$E_2 = 2.7 \pm 0.9 \text{ kcal/mol}$$

5.2.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit

Durch mehrere Versuche bei verschiedenen Reaktions Temperaturen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in Funktion der Temperatur bestimmt.

Wie Fig. 13 zeigt, ist die Kurve $r_E = f(T)$ nicht sehr charakteristisch, um etwelche Aussage über den Temperaturbereich der kontrollierenden Schritte (chem. Reaktion bzw. Stofftransport) zu machen.

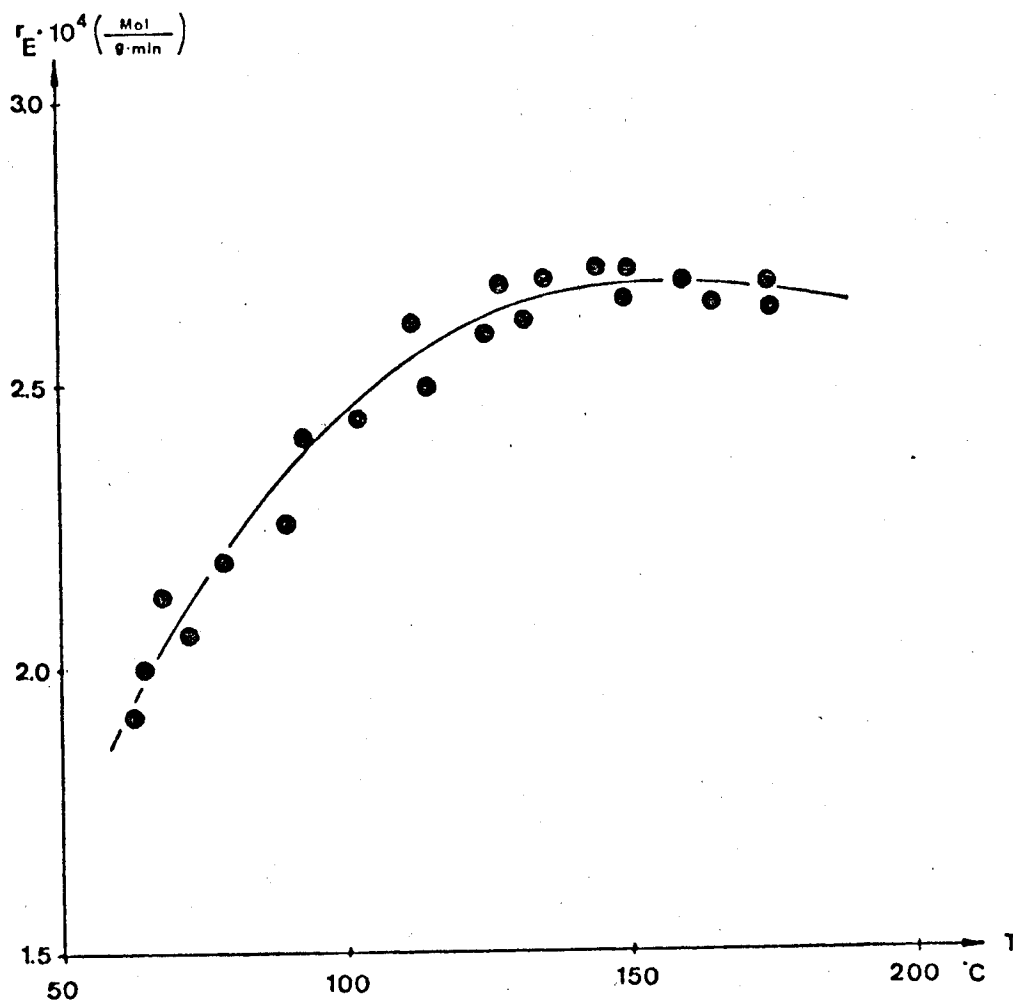


Fig. 13 Reaktionsgeschwindigkeit in Funktion der Temperatur ($t = 39$ min)

Versuchsbedingungen:

Eduktgemisch : 0.9 N_2 / 0.06 H_2 / 0.04 C_2H_4
Totaldruck : 0.5 atü
Katalysator : ICI 42.1 A (62 mg) (Korn)
Umwälzung : 18 l/min
Versuchsdauer : 60 min

5.2.3 Die Reaktionsordnung

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Reaktionsordnung in Funktion der Temperatur bestimmt. Dabei wurde die Reaktionsordnung wie in 4.1 beschrieben, ermittelt.

Versuchsbedingungen:

Eduktgemisch : 0.9 N₂ / 0.06 H₂ / 0.04 C₂H₄
Totaldruck : 0.5 atü
Katalysator : ICI 42.1 A (1 Korn) (62 mg)
Umwälzung : 18 l/min
Versuchsdauer : 60 min

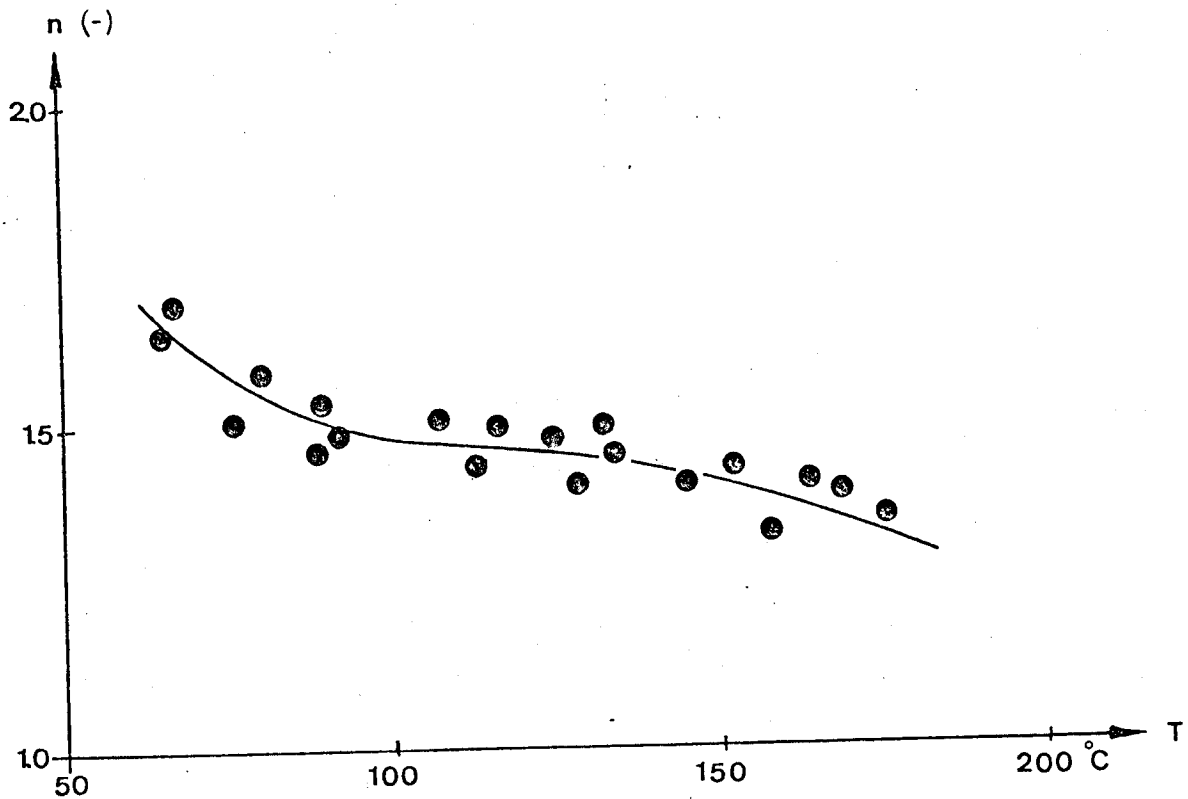


Fig. 14 Reaktionsordnung in Funktion der Temperatur

Fig. 14 zeigt, dass im Temperaturbereich (50° - 200° C) die globale Reaktionsordnung zwischen 1 und 2 lag. Wie die Arrheniusdarstellung (Fig.12), so weist auch die Kurve für die globale Reaktionsordnung im Temperaturbereich 90° - 100° C einen Knick auf, welcher auf die zunehmende Diffusionshemmung der Reaktion zurückzuführen ist.

5.2.4 Einfluss des Totaldruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Um den Einfluss des Totaldruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu studieren, wurden mehrere Messungen im Druckbereich 0.2 - 1.0 atü ausgeführt.

(Versuchsbedingungen, siehe folgende Seite)

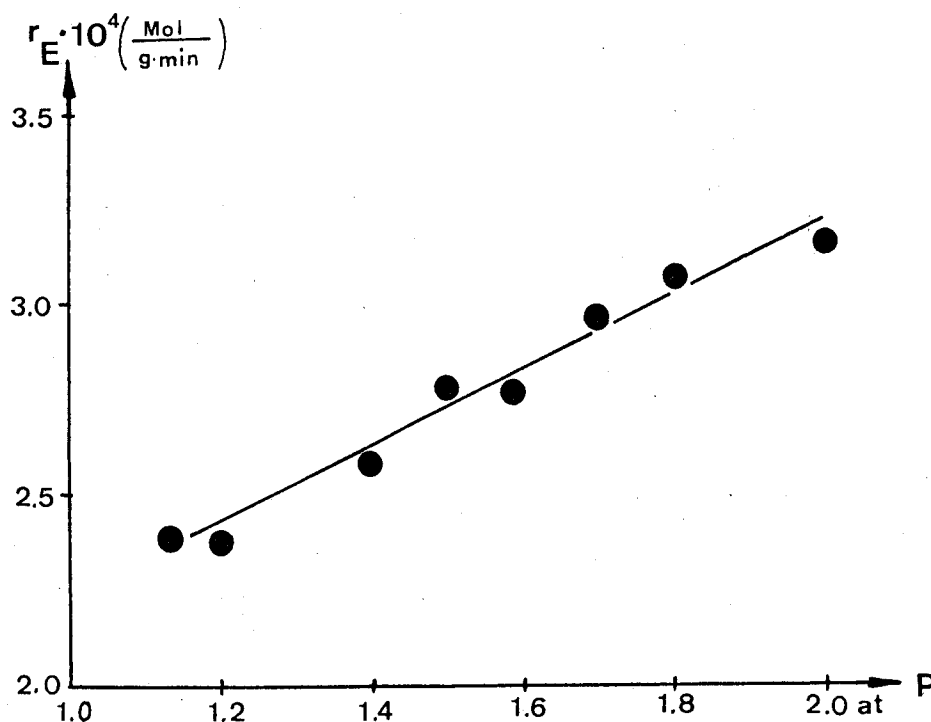


Fig. 15 Einfluss des Totaldruckes

Versuchsbedingungen: (Fig. 15)

Eduktgemisch : $0.9 \text{ N}_2 / 0.06 \text{ H}_2 / 0.04 \text{ C}_2\text{H}_4$
Temperatur : $T_g = 130^\circ \text{ C}$
Katalysator : ICI 42.1 A (60 mg) 1 Korn
Umwälzung : 18 l/min
Versuchsdauer : 60 min

Diskussion:

Fig. 15 zeigt eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Totaldruck. Es scheint, dass im gemessenen Totaldruckbereich entweder die Adsorption oder die Oberflächenreaktion die globale Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert.

5.2.5 Einfluss der Umwälzgeschwindigkeit

Um die kritische Umwälzgeschwindigkeit im Kreislaufreaktor zu finden, wurde die Pumpenleistung im Bereich 2 - 20 l/min variiert, und die entsprechenden Umsätze nach 60 min Versuchsdauer gemessen.

Versuchsbedingungen: (Fig. 16)

Eduktgemisch : $0.9 \text{ N}_2 / 0.06 \text{ H}_2 / 0.04 \text{ C}_2\text{H}_4$
Temperatur : $T_g = 178^\circ \text{ C}$
Katalysator : ICI 42.1 B (360 mg)
Totaldruck : 0.5 atü
Versuchsdauer : 60 min

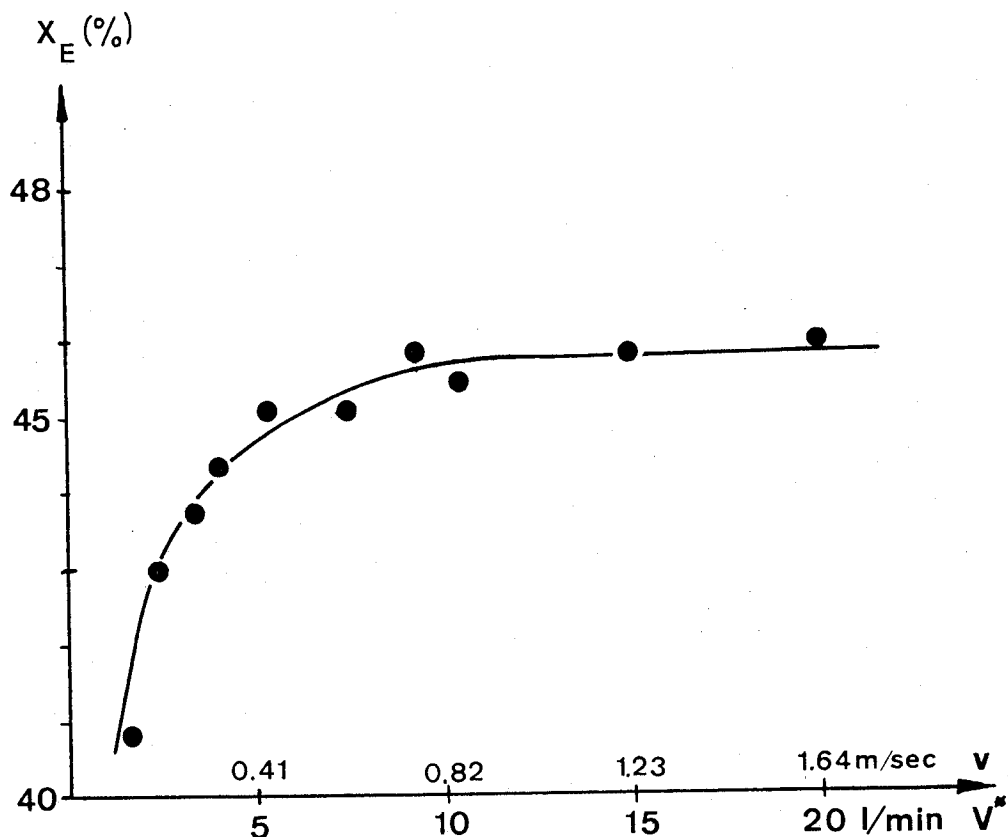


Fig. 16 Umsatz in Funktion der Umwälzgeschwindigkeit

Fig. 16 zeigt, dass bei kleiner Umwälzung (< 5 l/min) eine starke Abhängigkeit des Umsatzes vom Gasdurchsatz auftritt (Gasfilmdiffusionskontrolle). Hingegen hat die Umwälzgeschwindigkeit im Bereich 5-20 l/min nur einen geringen Einfluss auf den Umsatz. Im Bereich hoher Gasdurchsätze verhält sich der Kreislaufreaktor wie ein idealer Rührkessel.

5.2.6 Zusammenfassung der stationären Differential-Reaktorversuche

Im Temperaturbereich 40° - 200° C wurde die kataly-

tische Hydrierung von Aethylen an einem Nickelkatalysator (ICI 42.1) untersucht.

Versuche mit Katalysator-Einzelkörner zeigten eine Reaktionsordnung bezüglich Aethylen, die je nach Temperatur bzw. Stofftransporteinfluss zwischen 1 und 2 lag.

Die mittlere gemessene Aktivierungsenergie betrug 5.5 kcal/mol und lag im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte.

Im Temperaturbereich, in welchem die Porendiffusion die globale Reaktionsgeschwindigkeit kontrollierte ($T > 120^{\circ} \text{C}$), sank die Aktivierungsenergie auf ungefähr die Hälfte des Wertes, welcher bei chemischer Reaktionskontrolle ($T < 120^{\circ} \text{C}$) gemessen wurde.

Bei steigendem Totaldruck nahm die globale Reaktionsgeschwindigkeit leicht zu, was vermutlich auf die gesteigerte Adsorption der Eduktmoleküle zurückzuführen ist.

Bei kleinen Umwälzgeschwindigkeiten ($v < 41.4 \text{ cm/sec}$) traten starke Filmdiffusionseffekte auf, die zu einer Hemmung der globalen Reaktionsgeschwindigkeit führten.

5.3 Instationäre Differentialreaktor-Versuche

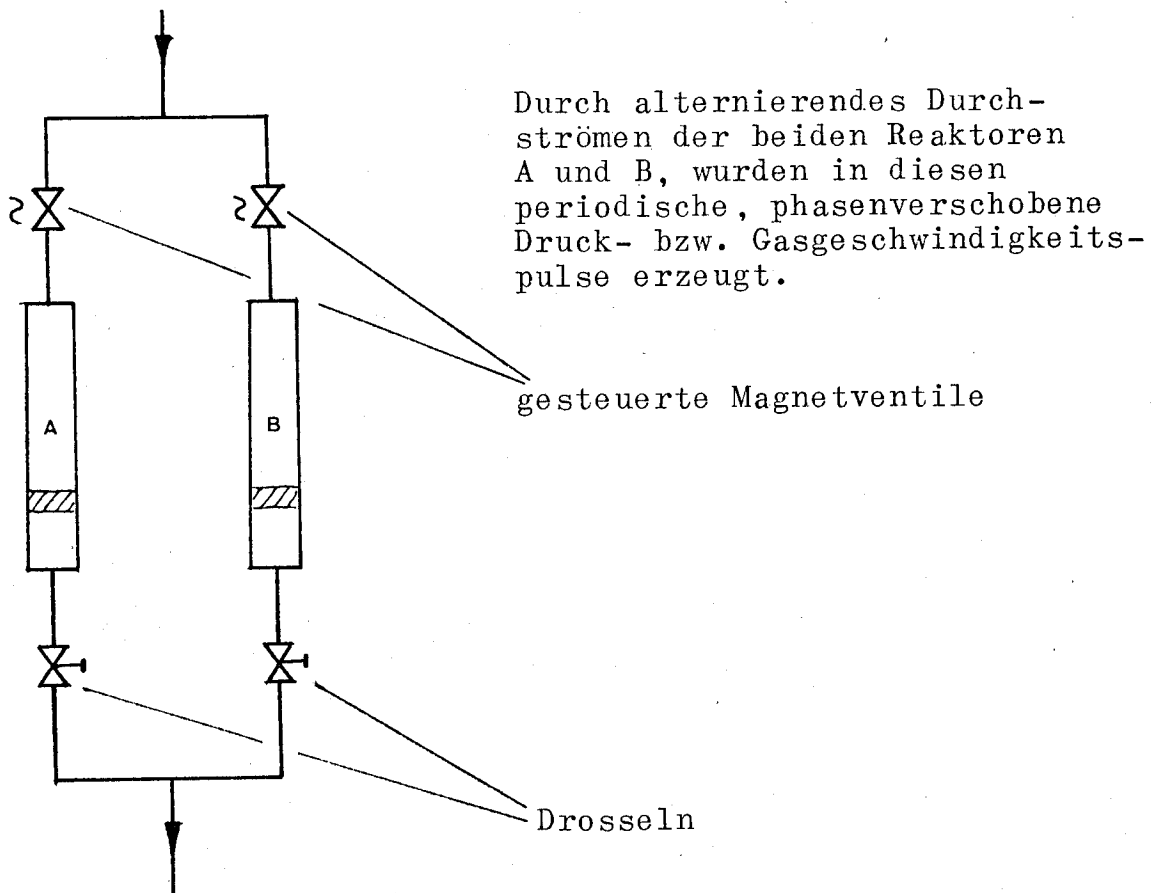
Bei den instationären Differentialreaktor-Versuchen wurde der Einfluss der instationären Fahrweise (Gasgeschwindigkeit und Druck) auf den Umsatz untersucht. Die Versuche wurden im Batch-Kreislaufreaktor durchgeführt.

Nach jedem instationären, wurde der entsprechende stationäre Versuch durchgeführt, und die Resultate miteinander verglichen.

5.3.1 Versuchsmethodik

Nachstehend werden die beiden verschiedenen Arten von Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitspulsen, welche bei den instationären Differentialreaktorversuchen erzeugt wurden, beschrieben.

1. Pulserzeugung durch Parallel-Reaktorkonzeption



II. Pulserzeugung durch vorgängige Kompressionsphase



(Einzel-Reaktorkonzeption)

Das Gas wurde während einer gewissen Zeit (Kompressionszeit) vor dem Reaktor komprimiert und strömte hernach (Strömungszeit) pulsartig durch den Reaktor. Je nach Drosselung und Kompressionszeit wurden dabei grössere oder kleinere Druck- bzw. Geschwindigkeitsamplituden erreicht.

5.3.2 Allgemeine Betrachtung der Staudruckpulse

Bei der Erzeugung der obigen Staudruckpulse schwankte die Reynoldszahl im Reaktorrohr während eines Druckpulses zwischen einem minimalen (Ende des Ausströmvorganges) und einem maximalen Wert (Einströmvorgang).

Die Frequenz der Staudruckpulse wurde durch die mechanische Schaltzeit der Absperrerelemente (Magnetventile), bzw. durch die Schaltzeit der Relais, welche die Magnetventile steuerten, limitiert.

Die grösste Pulsfrequenz, welche man mit dem obigen Stauprinzip erreichte, betrug 3-4 Hz.

Die Druckamplitude konnte durch die Kompressionszeit, bzw. durch Drosselung, gut variiert werden.

Mit dem Stauprinzip lassen sich wesentlich grössere Druckschwankungen erzeugen, als mit Schallwellen, jedoch ist man im Frequenzbereich stark limitiert.

5.3.3 Versuche mit Parallel-Reaktorkonzeption

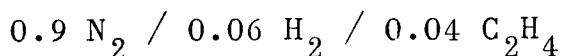
Allgemeines:

Die Versuchsdauer sämtlicher nachstehender Versuche betrug 60 Minuten. Unter dem Begriff Pulszeit, ist die jeweilige Oeffnungs- bzw. Schliesszeit der Magnetventile zu verstehen.

In den Beschreibungen der Versuchsbedingungen wurden folgende Abkürzungen verwendet:

X_E	=	Umsatz bezogen auf Aethylen (%)
P_{ma}	=	maximaler Druck im Reaktor (atü)
P_{mi}	=	minimaler Druck im Reaktor (atü)
P	=	mittlerer Druck im Reaktor (atü)
T_g	=	Gastemperatur im Reaktor ($^{\circ}C$)
T_k	=	Katalysatorkorntemperatur ($^{\circ}C$)
PZ	=	Pulszeit (sec)
v^*	=	Gasgeschwindigkeit im Reaktor bei stationärer Betriebsart (m/sec)
Re^*	=	Reynoldszahl im Reaktor bei stationärer Betriebsart (-)
Re_p^*	=	modifizierte Reynoldszahl bei stationärer Betriebsart (-)

Für sämtliche nachfolgenden Versuche wurde das folgende Eduktgasgemisch verwendet:



In den Versuchsreihen A und B wurde der ICI 42.1 A-,

in C, D und E der ICI 42.1 C Katalysator verwendet. Die beiden Katalysatoren unterschieden sich stark im Porengefüge bzw. in der Porenverteilung und der inneren spezifischen Oberfläche (siehe S. 55-56).

Versuchsreihe A

Fig. 17

Katalysator : ICI 42.1 A (60 mg pro Reaktor)
Temperatur : $T_k = 158^{\circ} \text{C}$ $T_g = 150^{\circ} \text{C}$
Druck : $P_{ma} = 0.6 \text{ atü}$ $P_{mi} = 0.4 \text{ atü}$
Reynoldszahl : $Re^* = 990$
Gasgeschwindigkeit : $v^* = 0.95 \text{ m/sec}$

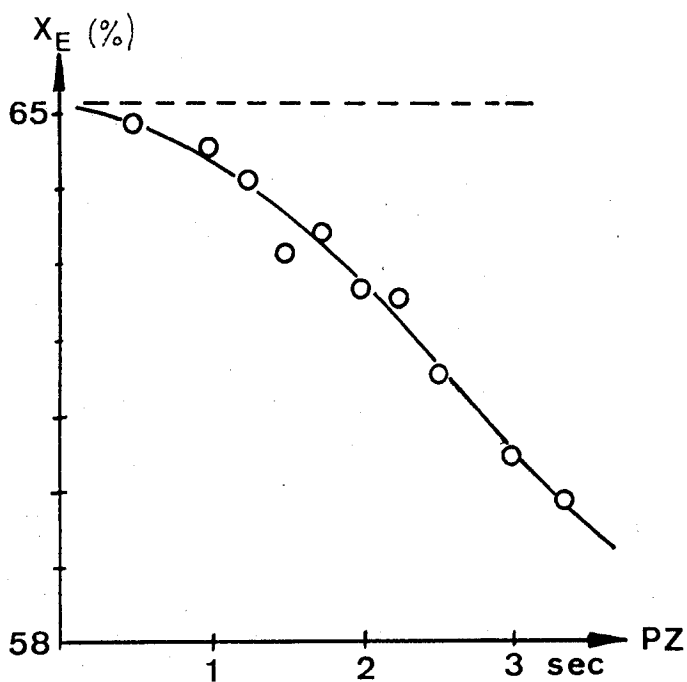


Fig. 17 Abhängigkeit des Umsatzes von der Pulszeit

Versuchreihe B

Fig. 18

Katalysator : ICI 42.1 A (60 mg pro Reaktor)
Temperatur : $T_k = 192^{\circ} \text{C}$ $T_g = 185^{\circ} \text{C}$
Druck : $P_{ma} = 0.8 \text{ atü}$ $P_{mi} = 0.2 \text{ atü}$

Reynoldszahl : $Re^* = 990$
Gasgeschwindigkeit : $v^* = 0.95 \text{ m/sec}$

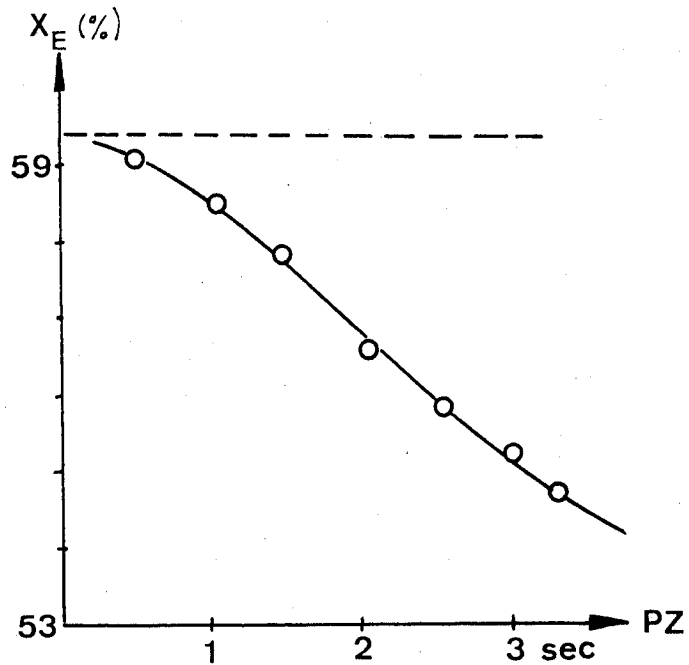


Fig. 18 Abhängigkeit des Umsatzes von der Pulszeit

Versuchsreihe C

Fig. 19

Katalysator : ICI 42.1 C (530 mg pro Reaktor)
Temperatur : $T_k = 180^{\circ} \text{ C}$ $T_g = 172^{\circ} \text{ C}$
Druck : $P_{ma} = 0.8 \text{ atü}$ $P_{mi} = 0.4 \text{ atü}$
Reynoldszahl : $Re^* = 550$
Gasgeschwindigkeit : $v^* = 0.66 \text{ m/sec}$

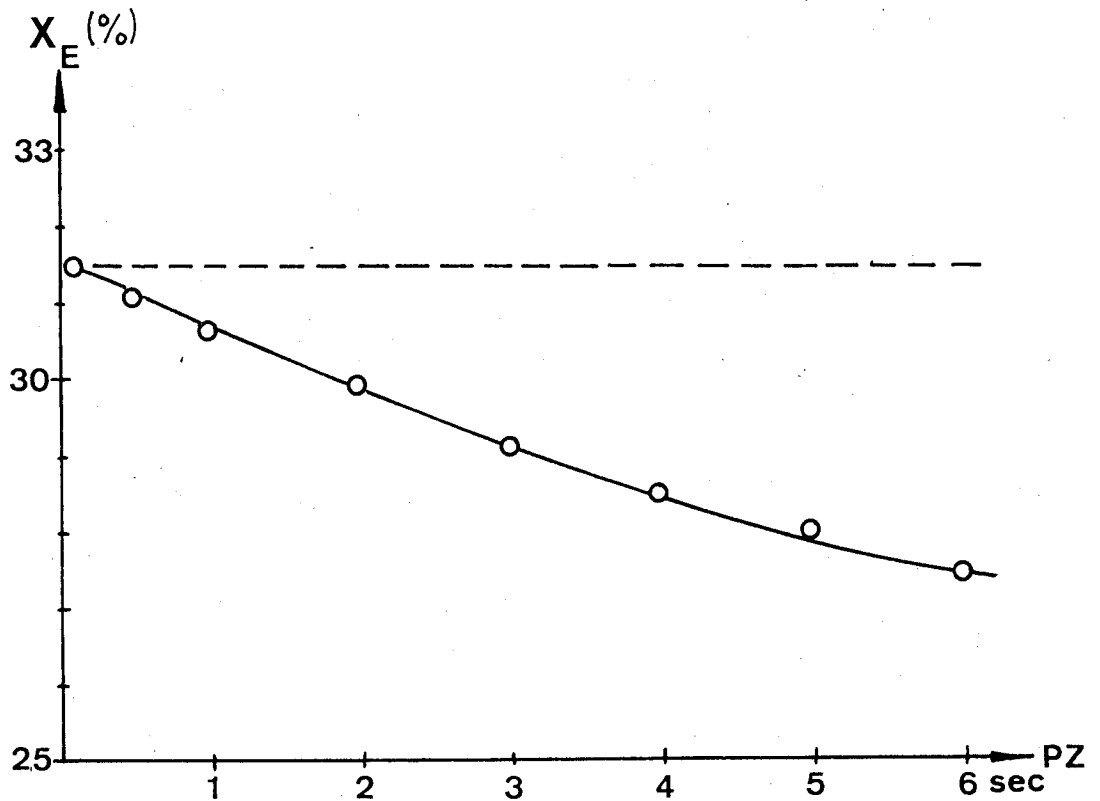


Fig. 19 Abhängigkeit des Umsatzes von der Pulszeit

Versuchsreihe D

Fig. 20

Katalysator	: ICI 42.1 C (530 mg pro Reaktor)
Temperatur	: $T_k = 181^\circ \text{C}$ $T_g = 174^\circ \text{C}$
Druck	: $P_{ma} = 0.8 \text{ atü}$ $P_{mi} = 0.2 \text{ atü}$
Reynoldszahl	: $Re^* = 893$
Gasgeschwindigkeit	: $v^* = 1.07 \text{ m/sec}$

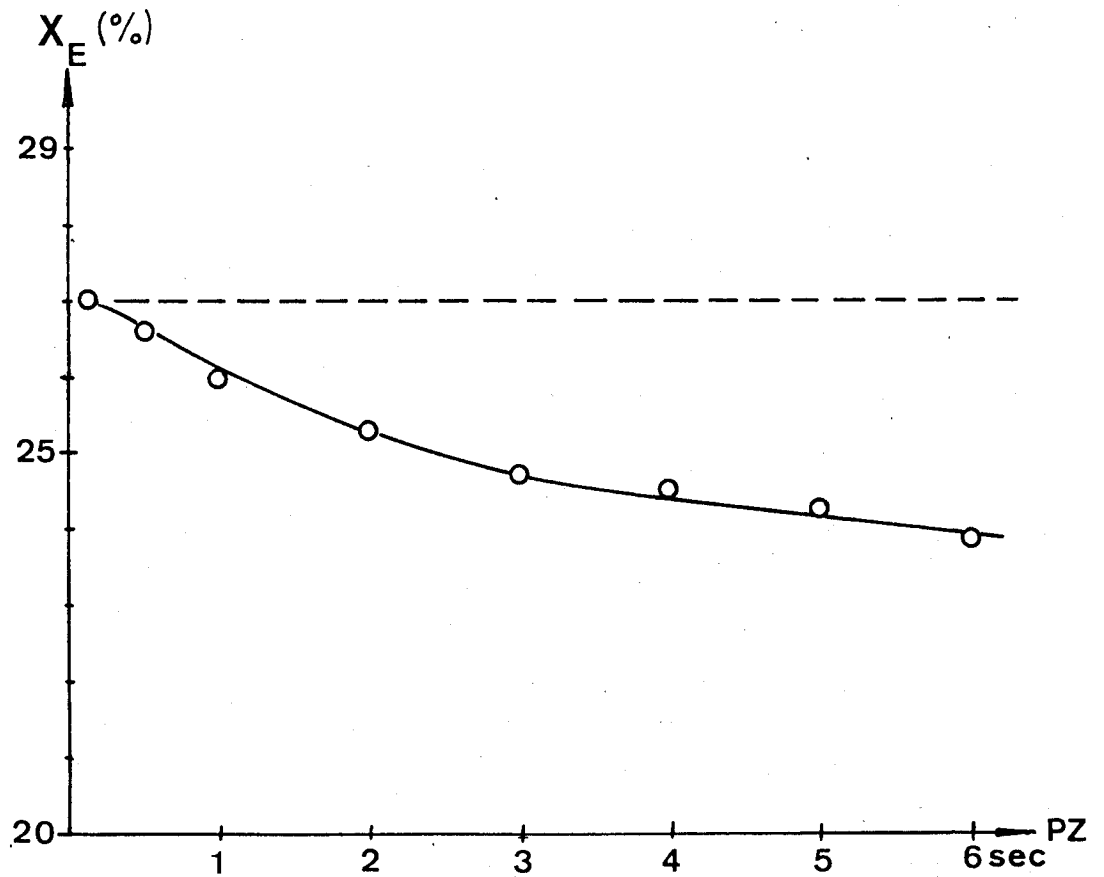


Fig. 20 Abhängigkeit des Umsatzes von der Pulszeit

Versuchsreihe E

Fig. 21

Katalysator	: ICI 42.1 C (530 mg pro Reaktor)
Temperatur	: $T_k = 176^{\circ} \text{C}$ $T_g = 169^{\circ} \text{C}$
Druck	: $P_{ma} = 0.7 \text{ atü}$ $P_{mi} = 0.4 \text{ atü}$
Reynoldszahl	: $Re^* = 2062$
Gasgeschwindigkeit	: $v^* = 2.49 \text{ m/sec}$

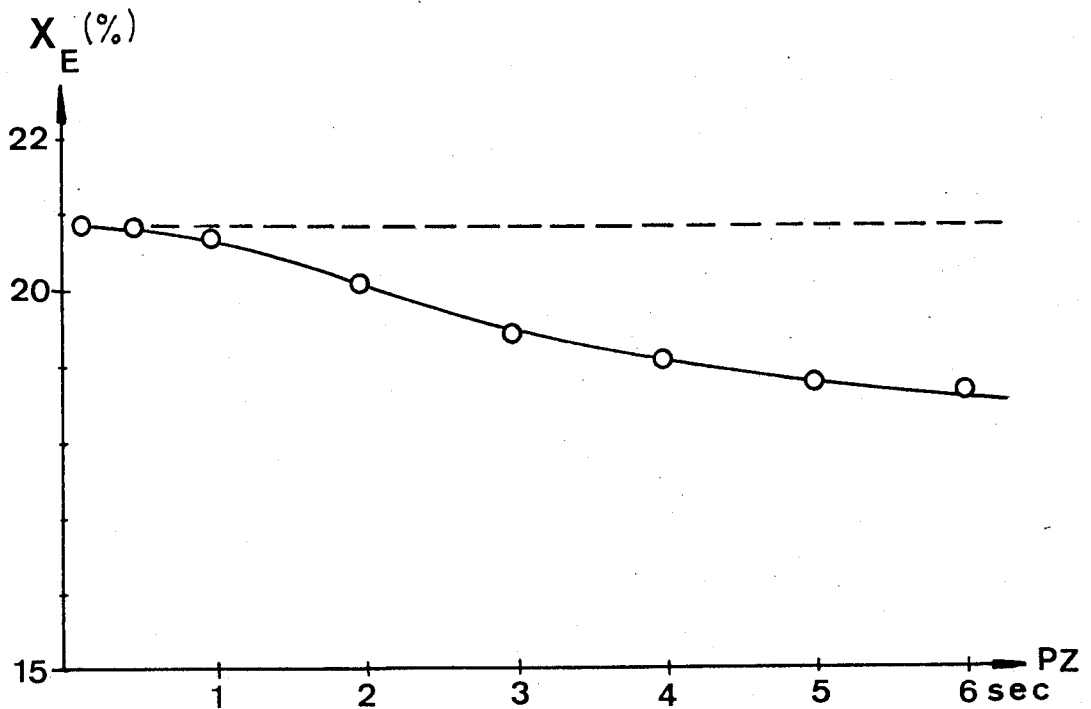


Fig. 21 Abhängigkeit des Umsatzes von der Pulszeit

Diskussion der Resultate der Versuche mit Parallel-Reaktorkonzeption

Bei beiden verwendeten Katalysatoren zeigte sich die gleiche Tendenz bei instationärer Betriebsart, nämlich eine Abnahme des Umsatzes mit zunehmender Pulszeit. Das obige Phänomen kann wie folgt begründet werden:

- Der Stofftransport in den Katalysatorporen wird durch die instationären Druck- und Gasgeschwindigkeitsschwankungen nicht beschleunigt. Da der Druckabfall in den Poren zu gross ist, kann keine dem Diffusionstrom überlagerte Konvektionsströmung entstehen.

- Während einer der beiden parallel angeordneten Reaktoren vom Gas durchströmt wird, geht im andern Reaktor die Gasgeschwindigkeit mit steigender Pulszeit gegen Null, d.h. im Reaktor herrscht dann praktisch nur noch natürliche Konvektion. Dadurch ist es möglich, dass bei steigender Pulszeit die Diffusionsgrenzschicht um das Katalysatorkorn immer grösser wird, und die globale Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport limitiert wird.

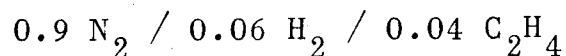
5.3.4 Versuche mit Einzel-Reaktorkonzeption

Allgemeines:

In den nachfolgenden Versuchsreihen F und G wurde die Katalysatorschicht jeweils mit Glaskugeln (ϕ 3 mm) so überdeckt, dass die Betthöhe (Füllkörper + Katalysatorkörner) ca. 30 mm betrug.

Die Druckamplitude, welche durch die Kompressionszeit gegeben war, wurde in beiden Versuchsreihen konstant gehalten.

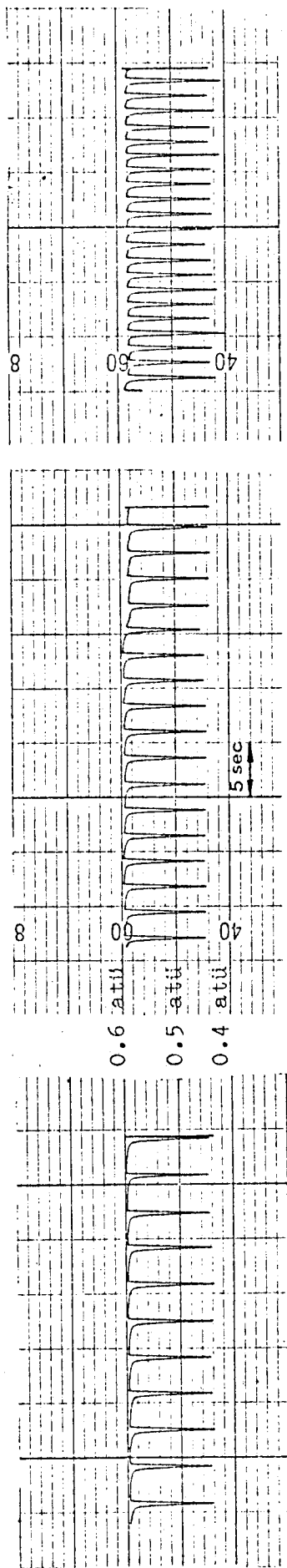
Das Eduktgasgemisch wies folgende Zusammensetzung auf:



Die Begriffe Strömungs- bzw. Pulszeit sind wie folgt definiert:

Strömungszeit S : Zeitintervall, in welchem das Magnetventil offen ist, und das Gas durch den Reaktor strömt.

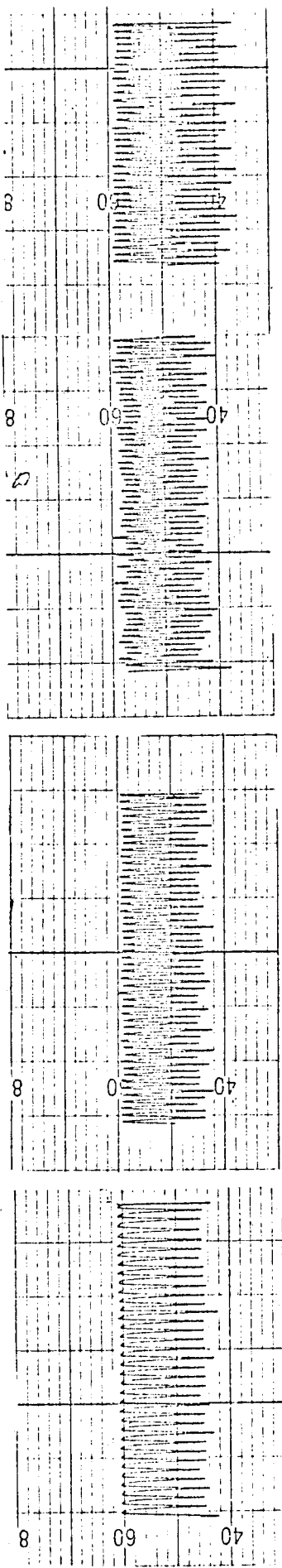
Kompressionszeit K : Zeitintervall, in welchem das Magnetventil geschlossen ist.



S = 3.0 sec

S = 2.0 sec

S = 1.0 sec



S = 0.5 sec

S = 0.25 sec

S = 0.25 sec

S = 0.15 sec

(Reproduzierbarkeitsversuch)

Fig. 22 Beispiele für gemessene Druckverläufe
im Reaktor (Einzel-Reaktorkonzeption)

Versuchsreihe F

Fig. 23

Katalysator : ICI 42.1 B (350 mg)
Temperatur : $T_k = 168^{\circ} \text{C}$ $T_g = 163^{\circ} \text{C}$
Druck : $P_{ma} = 0.6 \text{ atü}$ $P_{mi} = 0.4 \text{ atü}$
Reynoldszahl : $Re_p^* = 20.5$
Kompressionszeit : 0.15 sec
Versuchsdauer : 60 min

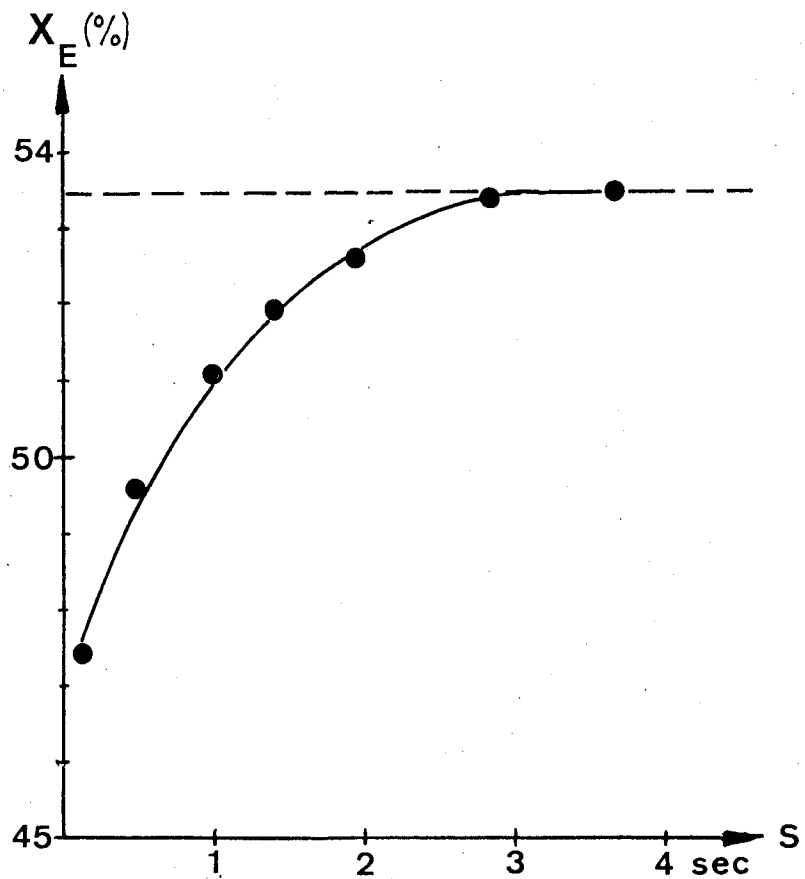


Fig. 23 Abhängigkeit des Umsatzes von der Strömungszeit

Versuchsreihe G

Fig. 24

Katalysator : ICI 42.1 B (350 mg)
Temperaturen : $T_k = 185^\circ \text{ C}$ $T_g = 180^\circ \text{ C}$
Druck : $P_{ma} = 0.6 \text{ atü}$ $P_{mi} = 0.4 \text{ atü}$
Reynoldszahl : $Re_p^* = 8.5$
Kompressionszeit : 0.5 sec
Versuchsdauer : 60 min

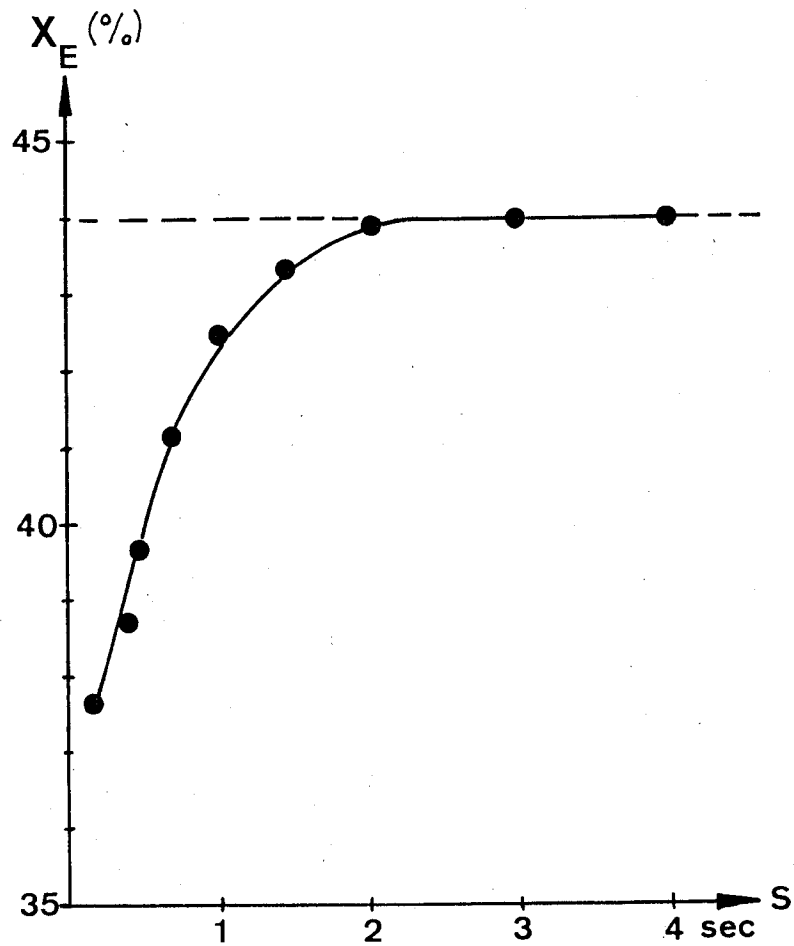


Fig. 24 Abhängigkeit des Umsatzes von der Strömungszeit

Diskussion der Versuche mit Einzel-Reaktorkonzeption

Die Resultate zeigten, dass bei konstanter Druckamplitude mit steigender Strömungszeit der Umsatz sich demjenigen bei stationärer Betriebsart asymptotisch nähert.

Der Stofftransport in den Katalysatorporen schien durch die instationären Druckschwankungen nicht beeinflusst zu werden. Hingegen trat wiederum das Phänomen auf, dass bei den Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsschwankungen Zeitintervalle vorhanden sind, in welchen der Stofftransport stark kontrolliert.

Dies gilt besonders für das Ende der Ausströmphase, wo die Gasgeschwindigkeit extrem kleine Werte annimmt, und so die Gasfilmdiffusion zum kontrollierenden Schritt wird. (vgl. Fig. 16)

Zusammenfassung der instationären Differentialreaktor-Versuche

Es wurden mehrere instationäre Versuchsreihen im Differential-Kreislaufreaktor durchgeführt. Dabei wurden folgende Versuchsparameter variiert:

Pulsart

Es wurden auf zwei verschiedene Arten Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitspulse erzeugt:

- Durch alternierendes Durchströmen von zwei parallel angeordneten Reaktoren.

Parallel-Reaktorkonzeption

- Durch Kompressionsphase und nachträgliches Durchströmen eines Reaktors. Einzel-Reaktorkonzeption

- B) Pulsfrequenz 0.2 - 2 Hz
- C) Druckamplitude 0.2 - 0.6 atü
- D) Umwälzung 5 - 30 l/min
- E) Temperatur Bereich der Porendiffusionskontrolle
150⁰ - 200⁰ C
- F) Katalysatorstruktur

Es wurden zwei NiO-Katalysatoren mit verschiedenen mittleren Porenradien bzw. verschiedener Porenverteilung verwendet.

Die Resultate der instationären Versuche lassen sich kurz wie folgt charakterisieren:

- Der Stofftransport in den Katalysatorporen wurde durch die instationären Druckpulse nicht merkbar beschleunigt. Vermutlich war der Druckabfall in den Poren für eine dem Diffusionsstrom überlagerte Konvektionsströmung zu gross, bzw. die Druckgradienten zwischen den Porenden zu klein.
- Sowohl die Versuche mit Parallel-, wie jene mit Einzel-Reaktorkonzeption zeigten eine starke Abnahme des Umsatzes mit zunehmender Instationarität, was wie folgt erklärt werden kann:

Fig. 16 zeigt, dass bei Gasdurchsätzen < 5 l/min ($v < 41.4$ cm/sec) starke Filmdiffusionseinflüsse auftraten, die zu einer Umsatzverminderung führten. Sowohl bei Parallel-, wie bei Einzel-Reaktorkonzeption fiel der Gasdurchsatz in einem bestimmten Zeitintervall der Pulsperiode (Ausströmvorgang) exponentiell auf einen minimalen Wert ab, der wesentlich unter 5 l/min lag, und umso kleiner wurde, je grösser die Instationarität war. Somit kann die Umsatzverminderung bei instationärer Betriebsart auf zusätzliche Filmdiffusionseinflüsse zurückgeführt werden.

6. Integralreaktorversuche

Um den Einfluss der instationären Betriebsart im Integralreaktor zu studieren, wurde das nachstehend beschriebene Versuchsprogramm durchgeführt:

6.1 Versuchsmethodik

Durch Schliessen des Absperrhahnes 22 (siehe Fig. 25) konnte der Differential-Kreislaufreaktor bequem in einen Integral-Durchströmreaktor umfunktioniert werden. Das Eduktgasgemisch wurde kontinuierlich über Reduzierventile einer Gasbombe entnommen. Durch entsprechende Drosselung wurde der gewünschte Druck und Durchsatz im Reaktor eingestellt. Der Durchsatz wurde, sowohl mit der beschriebenen Messvorrichtung (siehe S. 52), wie auch mit einer Gasuhr gemessen.

Die Drosselung wurde jeweils so eingestellt, dass bei instationärer und stationärer Betriebsführung pro Minute die gleiche Eduktmenge durch den Reaktor strömte.

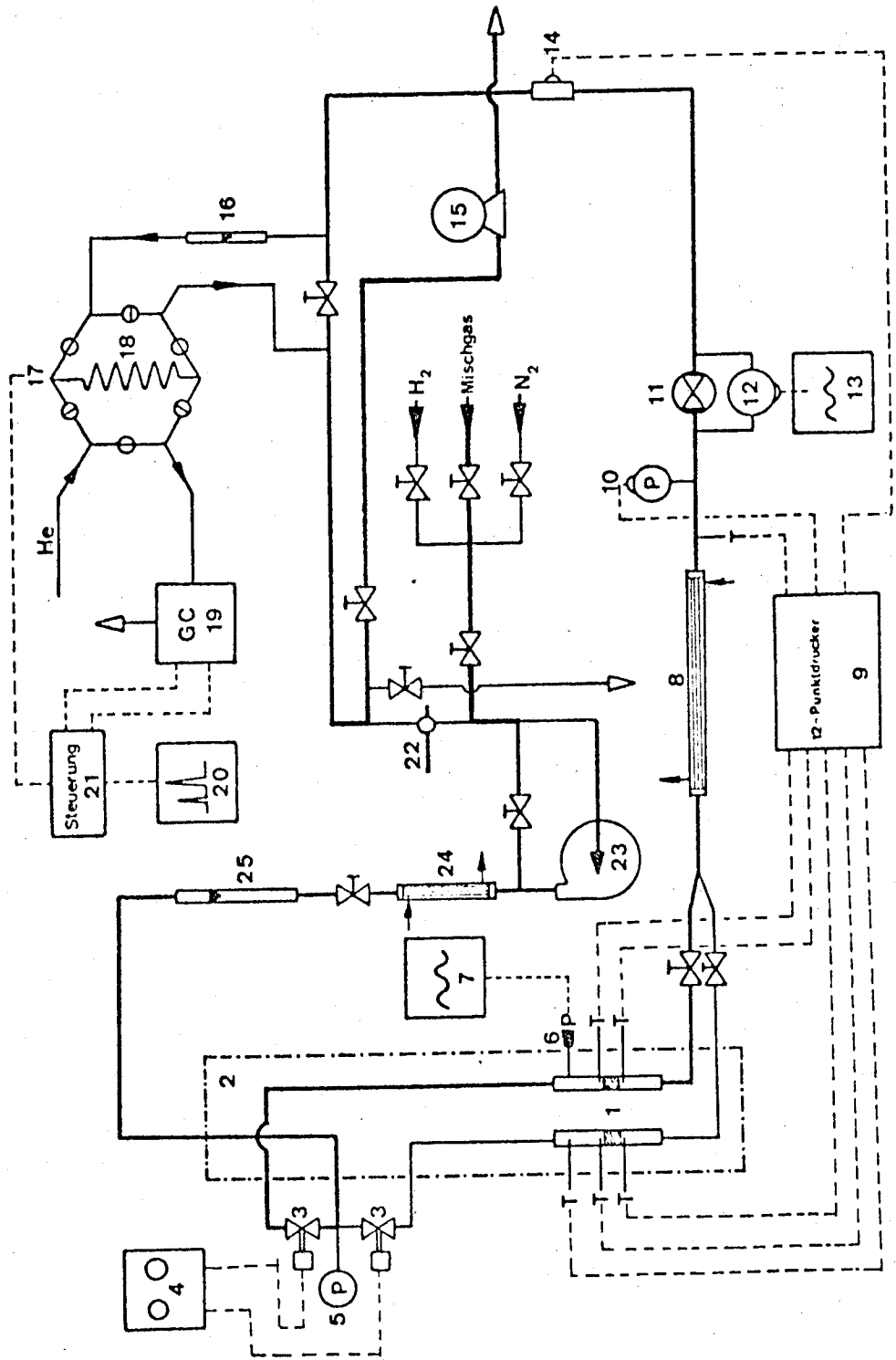


Fig. 25 Fließschema des Gasgemisches für Integralreaktor-Versuche

Die Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitspulse wurden bei den Integralreaktor-Versuchen gemäss Methode II (siehe S. 70) durch vorgängige Kompressionsphase erzeugt.

Die Temperatur des Eduktgasgemisches, wurde durch Thermoelemente gemessen, welche vor und nach dem Katalysatorbett angeordnet waren.

Sämtliche Versuche wurden mehrmals auf ihre Reproduzierbarkeit getestet.

Fig. 25 zeigt das Fliessschema des Eduktgasgemisches bei den Integralreaktor-Versuchen.

6.2 Versuche mit porösem Nickel-Katalysator

Die instationären Differentialreaktor-Versuche zeigten, dass die Porenverteilung der Katalysatorkörner zumindest im Bereich, in welchem Versuche durchgeführt wurden, keinen Einfluss auf die Qualität des gemessenen Effektes hatte, Demzufolge wurden die Integralreaktor-Versuche nur mit dem Katalysatortyp ICI 42.1.A durchgeführt.

6.2.1 Stationäre Versuche

Bei sämtlichen instationären Versuchen wurden jeweils auch die stationären Umsatz-Verweilzeitfunktionen gemessen, da der stationäre Umsatz für die quantitative Bestimmung des Instationaritätseffektes benötigt wurde.

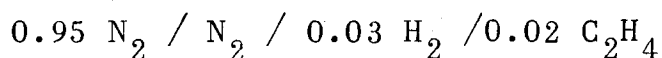
Ferner wurde der Einfluss des Totaldruckes auf die stationäre Umsatz-Verweilzeitfunktion ermittelt. Wie Fig. 26 zeigt, hatte der Total-

druck keinen grossen Einfluss auf den Umsatz. Die Integralreaktorversuche zeigten die gleiche Tendenz, wie die früher beschriebenen Differentialreaktor-Versuche, nämlich eine leichte Zunahme des Umsatzes mit steigendem Totaldruck.

Erläuterungen zu den nachfolgenden graphischen Darstellungen der Versuchsergebnisse:

Die Versuchsbedingungen sind jeweils bei den entsprechenden Figuren angegeben.

Das Eduktgasgemisch bestand bei allen Versuchen aus:



In den graphischen Darstellungen wurden die folgenden Symbole benützt:

- X_E = Umsatz bezogen auf Aethylen (%)
- τ = mittlere Verweilzeit (sec)
- S = Strömungszeit (sec)
- K = Kompressionszeit (sec)
- V^* = mittlerer Gasdurchsatz (l/min),
- V_R = Zwischenkornvolumen ($V \cdot \theta$) (cm^3)
- T_v = Gastemperatur vor Katalysatorschicht ($^{\circ}\text{C}$)
- T_n = Gastemperatur nach Katalysatorschicht "
- PV = Pulsverhältnis = S/K (-)

Messreihe I

Katalysator : ICI 42.1 A (3 g)

$T_V = 172^{\circ} \text{C}$

$V_R = 1.04 \text{ cm}^3$

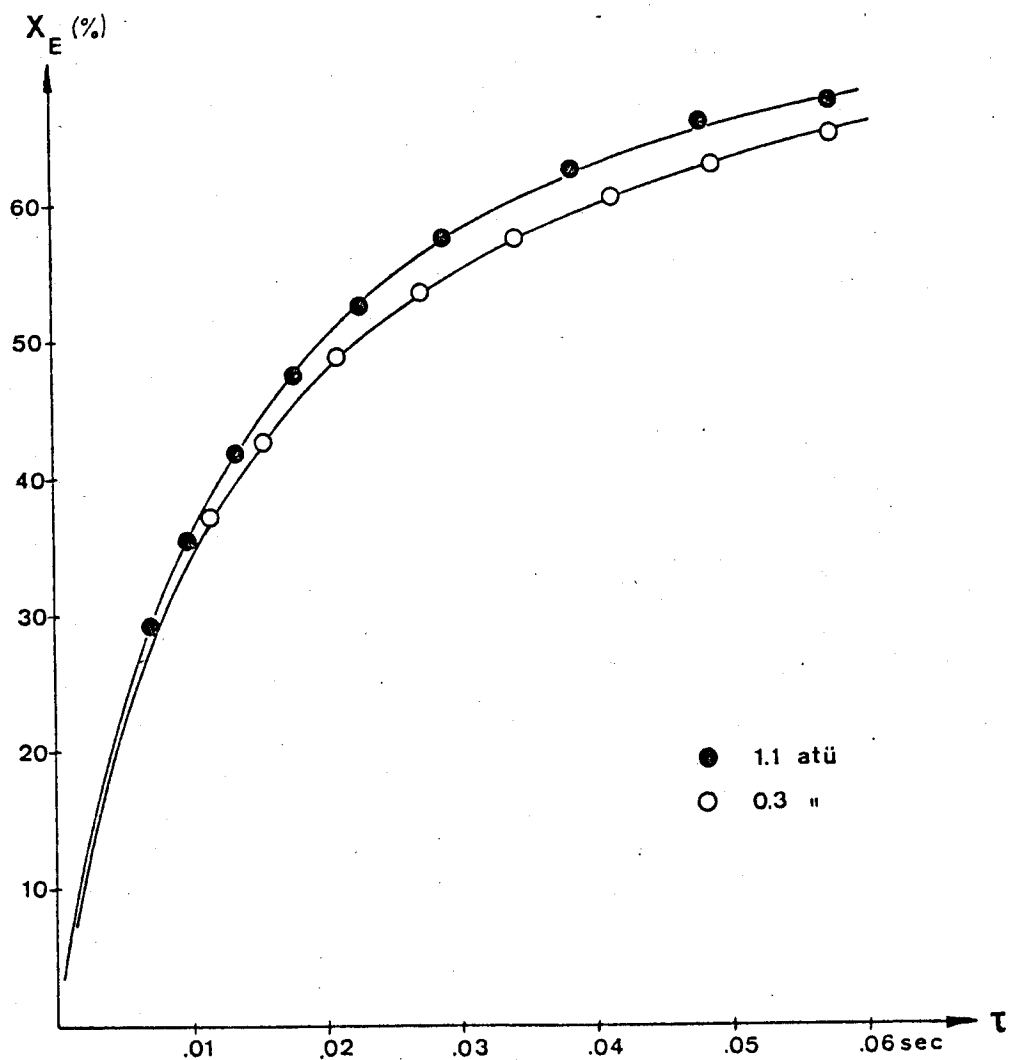


Fig. 26 Einfluss des Totaldruckes auf die stationäre Umsatz-Verweilzeitfunktion

6.2.2 Instationäre Versuche

Da der zeitliche Verlauf der Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitspulse qualitativ für alle nachfolgenden Versuche der gleiche war, wurde auf die Wiedergabe der zeitlichen Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsverhältnisse für die einzelnen Versuche verzichtet, und nur je einige Beispiele angegeben.

Zeitlicher Druckverlauf im Reaktor

Wie früher schon beschrieben, wurde der zeitliche Druckverlauf im Reaktor mit einem DMS-Transmitter, welcher über einen Messverstärker mit einem schnellen Schreiber verbunden war, registriert. Fig. 27 zeigt Beispiele für den zeitlichen Druckverlauf bei verschiedenen Pulsverhältnissen. Die maximale Druckamplitude, die bei den Integralreaktor-Versuchen erzeugt wurde, betrug 0.12 at. Die Druckamplituden wurden durch die Kompressionszeit und den mittleren Gasdurchsatz bestimmt.

Zeitlicher Verlauf des Gasdurchsatzes im Reaktor

Wie in III.2 beschrieben, wurde der zeitliche Verlauf des instationären Gasdurchsatzes im Reaktor mit einer Messdrossel, welche an einen Differenzdrucktransmitter angeschlossen war, gemessen. Da die Messungen für die spätere Modellentwicklung von eminenter Bedeutung waren, wurde auf die grösstmögliche Genauigkeit ge-

achtet. Fig. 28 zeigt Beispiele für den zeitlichen Verlauf des Gasdurchsatzes, wie er bei den nachfolgenden Versuchen auftrat. Analog, wie der zeitliche Druckverlauf, war auch der zeitliche Verlauf des Gasdurchsatzes stark vom Pulsverhältnis abhängig.

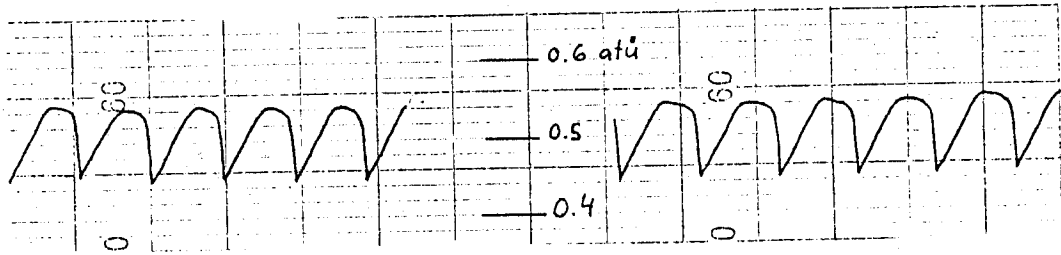
Temperaturverlauf im Reaktor

Die am Anfang der Katalysatorschicht gemessene Eintrittstemperatur des Gasgemisches blieb bei allen Versuchen konstant auf dem gewünschten Wert, und war unabhängig von der Kompressions- bzw. Strömungszeit. Hingegen änderte sich die am Ende der Katalysatorschicht gemessene Gastemperatur T_n je nach Kompressions- bzw. Strömungszeit. Die Ursache für die leichte Änderung von T_n liegt in der Abhängigkeit des Umsatzes, bzw. der damit erzeugten Reaktionswärme, von der Kompressions- bzw. Strömungszeit.

In Fig. 29 sind Beispiele für den Temperaturverlauf, wie er im Reaktor bei instationären Strömungs- bzw. Druckbedingungen auftrat, angegeben. Die in Fig. 29 angegebene Änderung von T_n in Funktion von S und K war die grösste, welche bei den durchgeführten Versuchen beobachtet wurde.

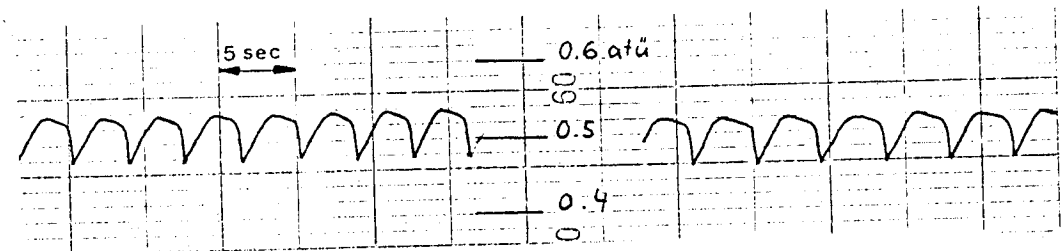
Fig. 27 Beispiel für zeitlichen Druckverlauf im Reaktor

$$V^* = 1.8 \text{ l/min} \quad T_g = 170^\circ \text{ C}$$



S = 1.5 sec
K = 3 "

S = 2 sec
K = 3 "



S = 1.5 sec
K = 2 "

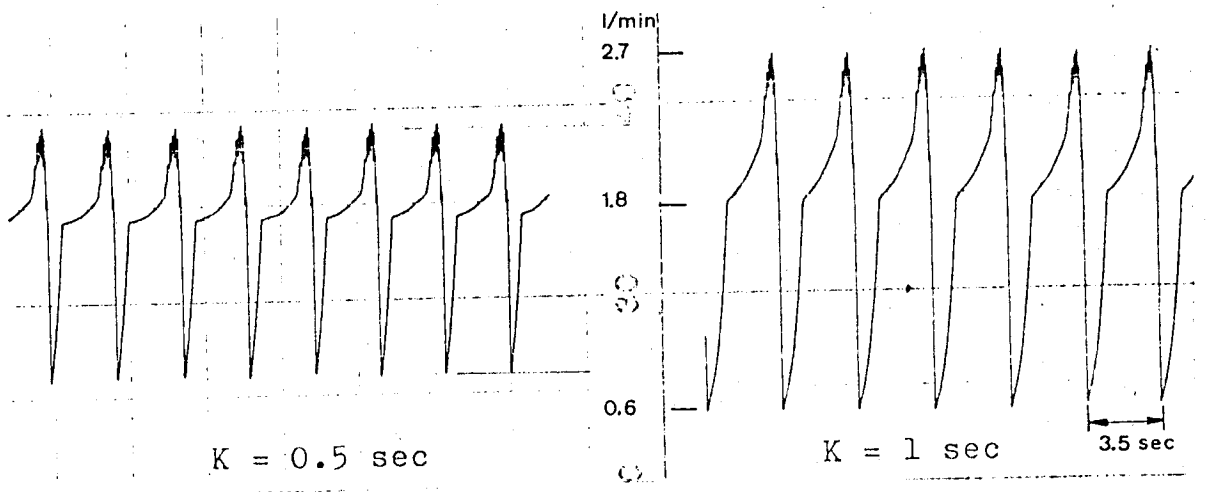
S = 2 sec
K = 2 "

Papiervorschub : 2 mm/sec

Fig. 28 Beispiel für zeitlichen Verlauf des Gasdurchsatzes

$$V^* = 1.8 \text{ l/min} \quad T_g = 170^\circ \text{ C} \quad S = 2.5 \text{ sec}$$

Papiervorschub : 2.66 mm/sec

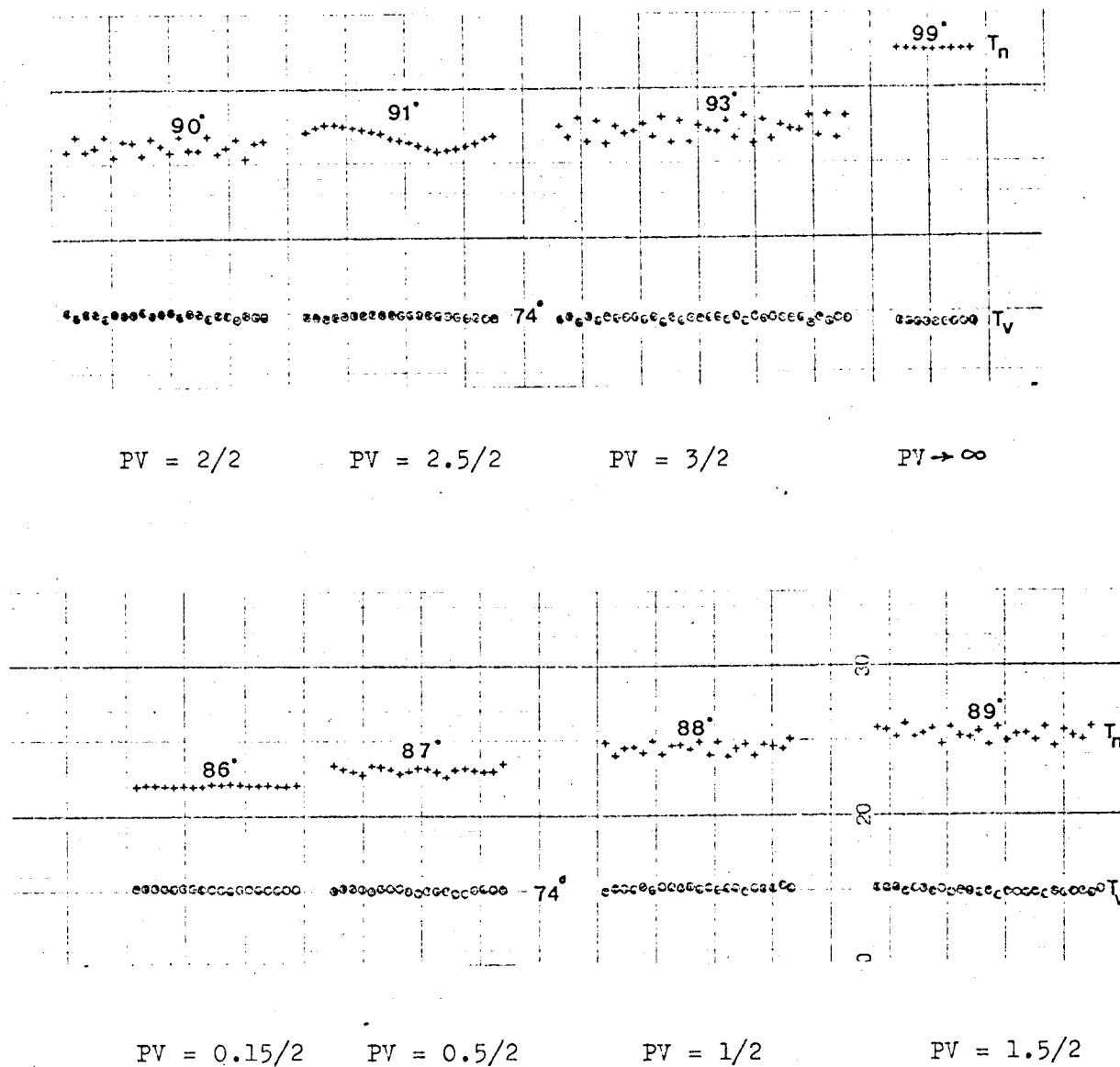


K = 0.5 sec

K = 1 sec

3.5 sec

Fig. 29 Abhängigkeit der nach der Katalysatorschicht gemessenen Gastemperatur vom Pulsverhältnis



Messbedingungen: (analog Messreihe VII, siehe S. 99)

$V^* = 1.8 \text{ l/min}$ $P = 0.5 \text{ atü}$ $T_v = 74^\circ \text{ C}$

Uebersicht der durchgeführten Versuche

Messreihe II - V Fig. (30) bis (33)

Studium des Einflusses des mittleren Gasdurchsatzes auf den Umsatz bei verschiedenen Pulsverhältnissen. Es zeigte sich, dass der Umsatz bei Zunahme der Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsschwankungen (Kompressionszeit) stark abnimmt. Je grösser der mittlere Gasdurchsatz war, umso kleiner wurde der Instationaritätseffekt.

Messreihe VI Fig. (34)

Analoge Messungen wie oben, jedoch bei konstanter Druckamplitude. Fig. 34 zeigt, dass bei steigendem mittleren Gasdurchsatz der Instationaritätseffekt langsam verschwindet.

Messreihe VIII Fig. (35)

In dieser Messreihe wurde gezeigt, dass der Instationaritätseffekt auch bei Reaktionstemperaturen auftritt, wo bei stationären Bedingungen die chemische Reaktion die globale Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert.

Messreihe VIII und IX Fig. (36) und (37)

Die Versuchsbedingungen der Messreihen VIII und IX unterschieden sich nur im Totaldruck. Das Resultat der Messreihen zeigt, dass der Instationaritätseffekt im Totaldruckbereich 0.3-1.1 atü praktisch unabhängig vom Druck ist.

Messreihe X

Fig. (38)

Die Messreihe X wurde mit einem Reaktorrohr, welches eine wesentlich kürzere Einlauflänge (20 cm) aufwies, durchgeführt. Fig. 38 zeigt, dass das Resultat unabhängig von der Einlauflänge des Reaktorrohres war. Allfällige Apparatereffekte sind somit zu vernachlässigen.

Messreihe XI

Fig. (39)

Um den Einfluss der Strömungsart auf den Instationaritätseffekt abzuklären, wurde das Reaktorrohr vor der Katalysatorschicht (Schichthöhe 1.2 cm) mit einer 10 cm hohen Schicht von Füllkörpern (Glasperlen \varnothing 2mm) versehen. Verweilzeitmessungen zeigten, dass im Reaktor annähernd Pfropfströmung herrschte. Fig. 39 zeigt, dass dies auf den beobachteten Instationaritätseffekt keinen wesentlichen Einfluss hatte.

Messreihe II

Katalysator : ICI 42.1 A Katalysatorgewicht : 4 g

$V^* = 1.8 \text{ l/min}$ $P = 0.5 \text{ atü}$ $V_R = 1.34 \text{ l cm}^3$

$T_v = 171^\circ \text{ C}$

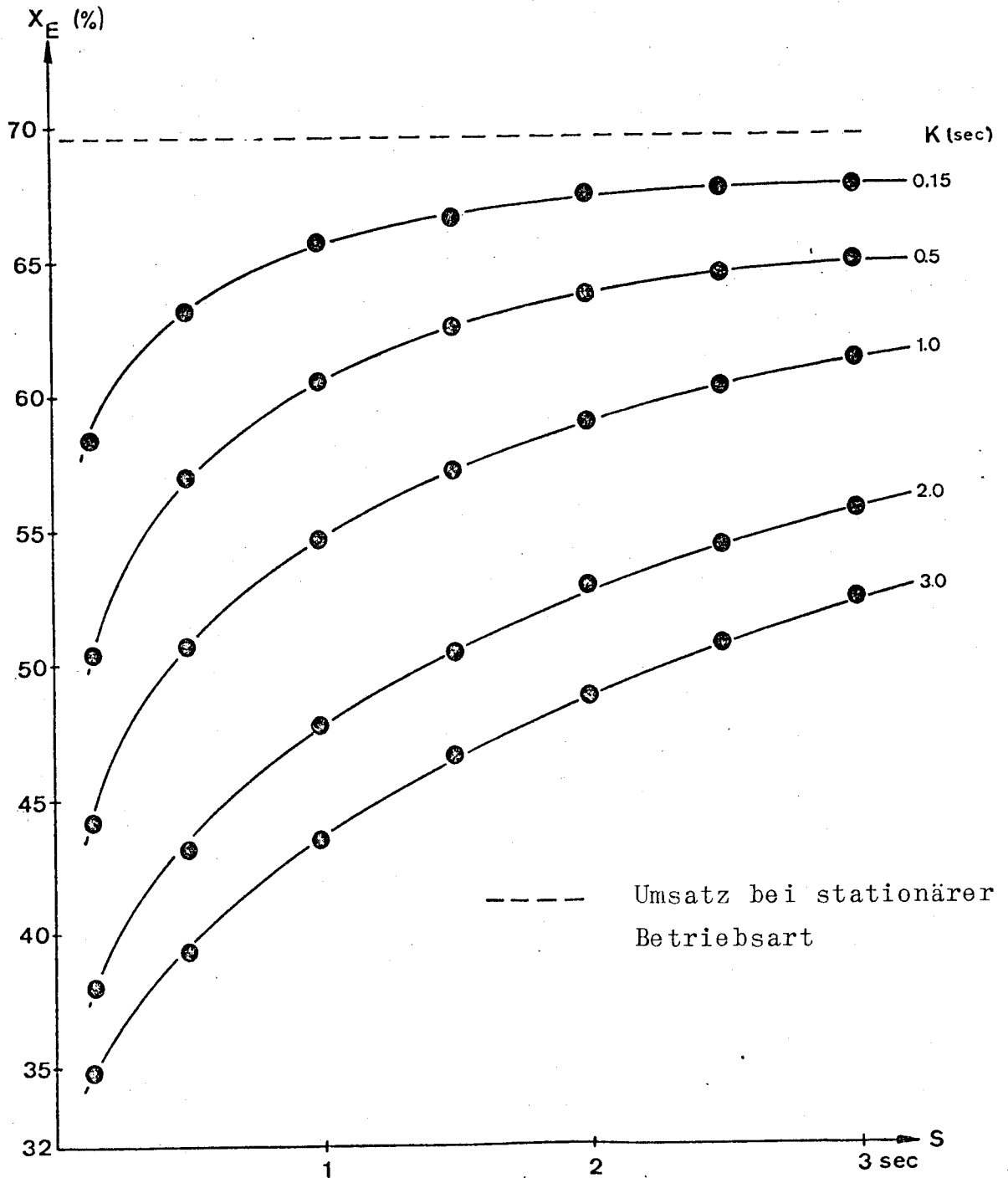


Fig. 30 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit bei mittlerem Gasdurchsatz:

$v^* = 1.8 \text{ l/min}$

Messreihe III

Katalysator : ICI 42.1 A Katalysatorgewicht : 4 g
 $V^* = 2.4 \text{ l/min}$ $P = 0.5 \text{ atü}$ $V_R = 1.341 \text{ cm}^3$
 $T_V = 1.71^\circ \text{ C}$

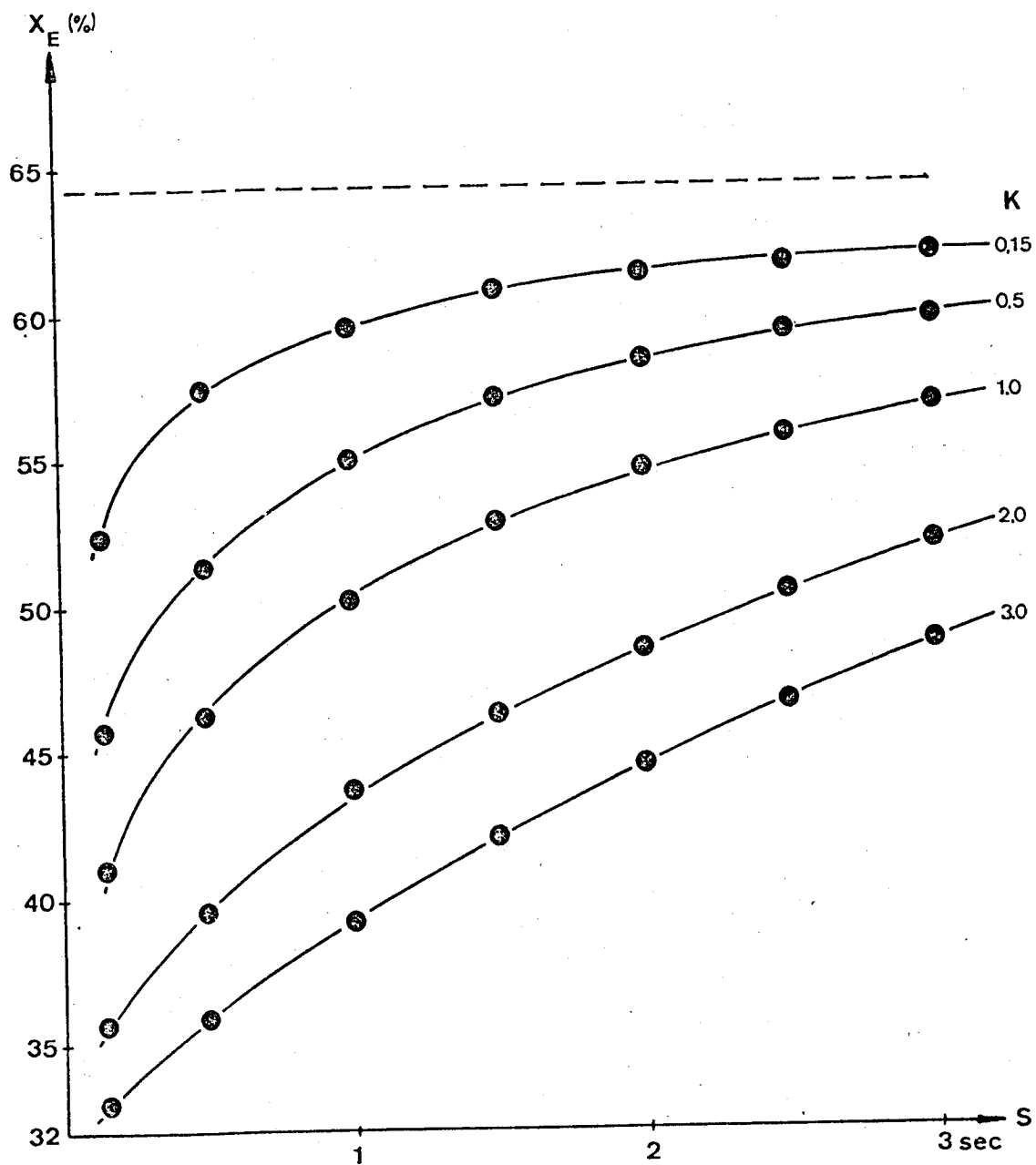


Fig. 31 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit bei mittlerem Gasdurchsatz:
 $V^* = 2.4 \text{ l/min}$

Messreihe IV

Katalysator : ICI 42.1 A Katalysatorgewicht : 4 g
 $V^* = 3.0 \text{ l/min}$ $P = 0.5 \text{ atü}$ $V_R = 1.341 \text{ cm}^3$
 $T_v = 171^\circ \text{ C}$

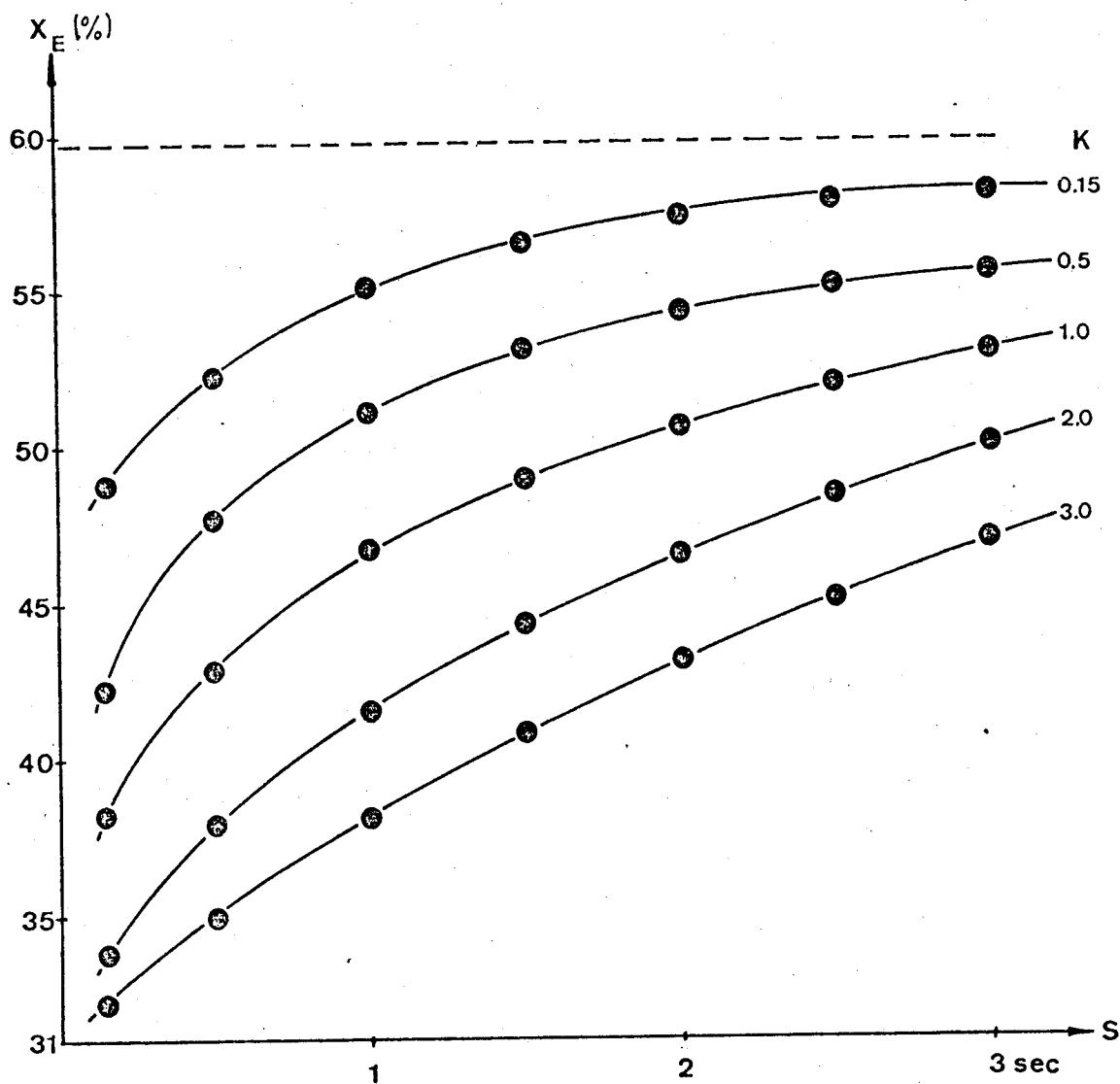


Fig. 32 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit bei mittlerem Gasdurchsatz:
 $V^* = 3.0 \text{ l/min}$

Messreihe V

Katalysator : ICI 42.1 A Katalysatorgewicht : 4 g
 $V^* = 4.0 \text{ l/min}$ $P = 0.5 \text{ atü}$ $V_R = 1.341 \text{ cm}^3$
 $T_V = 171^\circ \text{ C}$

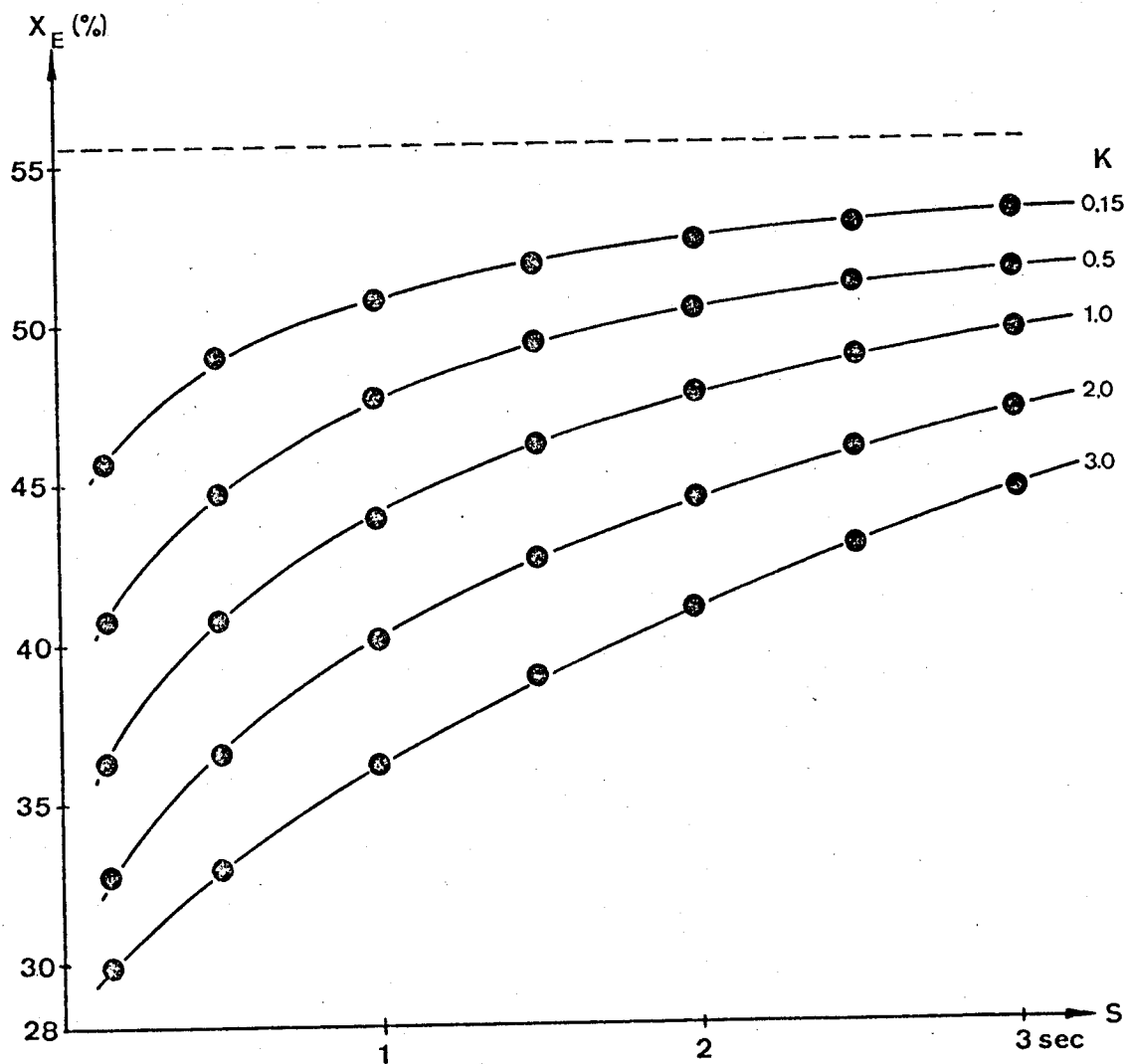


Fig. 33 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit bei mittlerem Gasdurchsatz:
 $V^* = 4.0 \text{ l/min}$

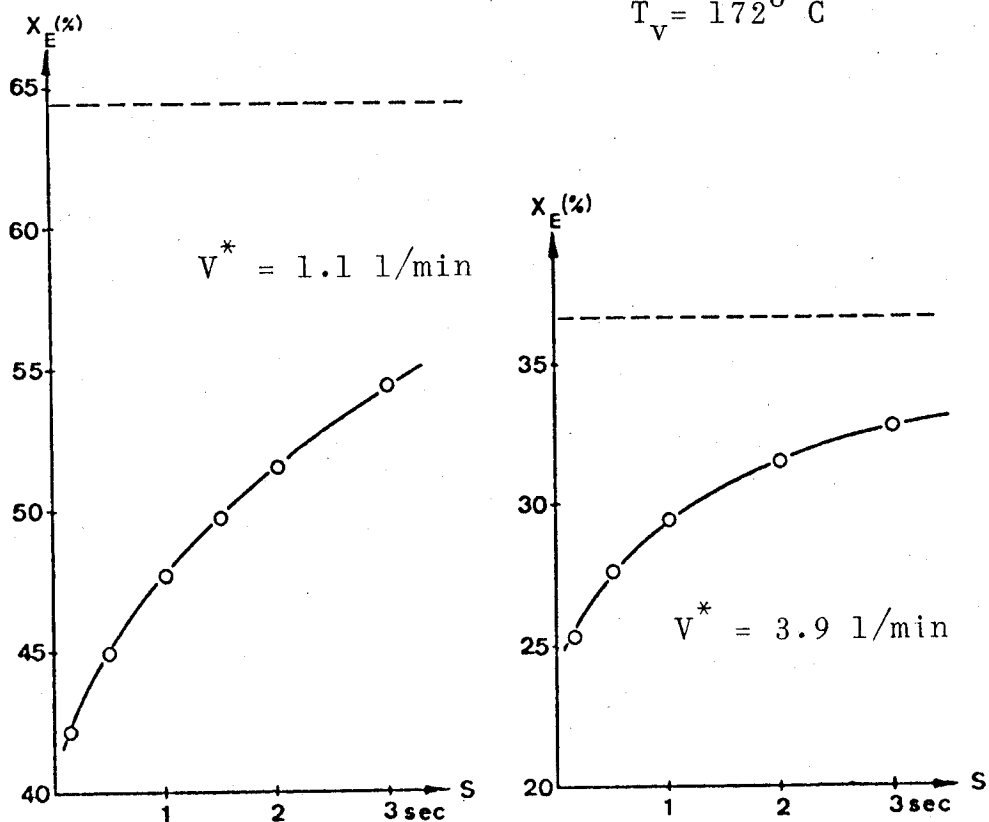
Messreihe VI

Katalysator : ICI 42.1 A (3 g)

$P = 0.3 \text{ atü}$

$V_R = 1.04 \text{ cm}^3$

$T_V = 172^\circ \text{ C}$



Druckamplitude für alle Versuche = 0.05 at

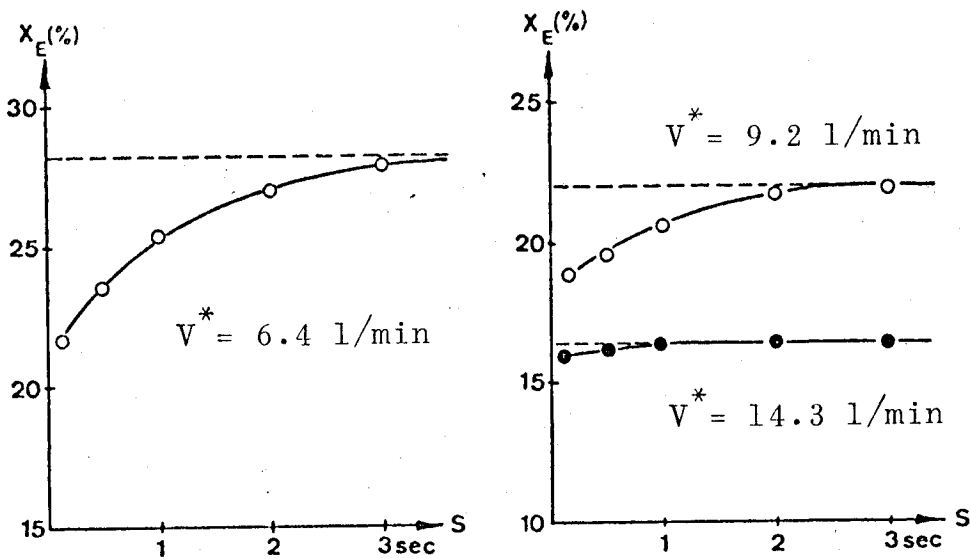


Fig. 34 Umsatz in Funktion der Strömungszeit und des mittleren Gasdurchsatzes

Einfluss der Reaktionstemperatur

Um abzuklären, ob der beobachtete Instationaritätseffekt auch im Temperaturbereich der chemischen Reaktionskontrolle auftritt, wurde die Messreihe VII bei $T_V = 74^{\circ} \text{C}$ ausgeführt.

Wie Fig. 35 zeigt, tritt der Effekt auch bei tieferen Reaktionstemperaturen ein.

Messreihe VII

Katalysator : ICI 42.1 A Katalysatorgewicht : 4 g

$V^* = 1.8 \text{ l/min}$ $P = 0.5 \text{ atü}$ $V_R = 1.341 \text{ cm}^3$
 $T_V = 74^{\circ} \text{C}$

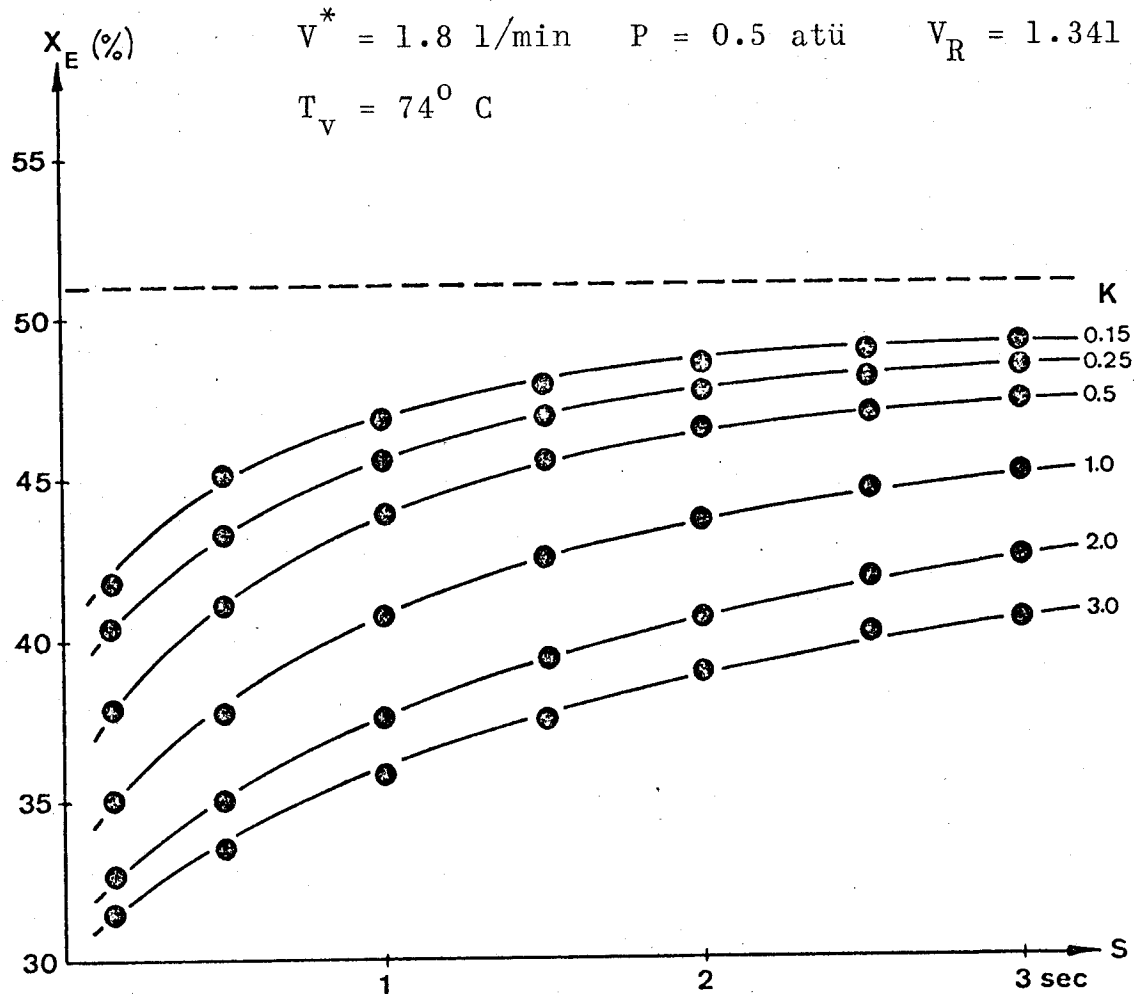


Fig. 35 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit im Temperaturbereich der chemischen Reaktionskontrolle ($T_V = 74^{\circ} \text{C}$)

Einfluss des Totaldruckes

Die Messreihen VIII und IX wurden bei verschiedenen mittleren Totaldrücken, aber sonst gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Wie Fig. 36 und Fig. 37 zeigen, scheint der Totaldruck keinen Einfluss auf die Qualität des beobachteten Effektes zu haben.

Messreihe VIII

Katalysator : ICI 42.1 A Katalysatorgewicht: 3 g
 $V^* = 1.1 \text{ l/min}$ $P = 0.3 \text{ atü}$ $V_R = 1.04 \text{ cm}^3$
 $T_V = 172^\circ \text{ C}$

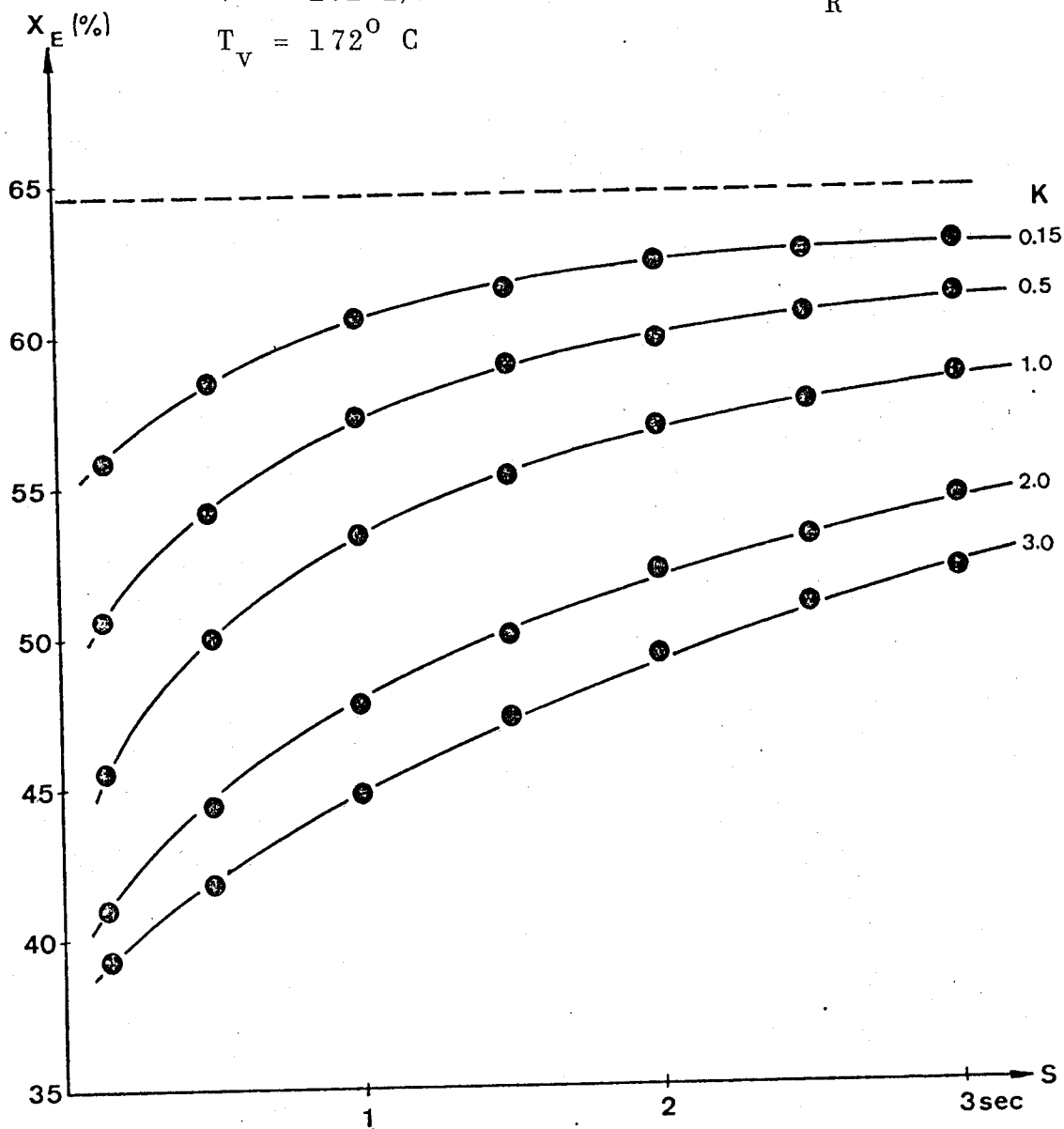


Fig. 36 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit bei einem mittleren Druck $P = 0.3 \text{ atü}$

Messreihe IX

Katalysator : ICI 42.1 A Katalysatorgewicht : 3 g

$V^* = 1.1 \text{ l/min}$ $P = 1.1 \text{ atü}$ $V_R = 1.04 \text{ cm}^3$

$T_V = 172^\circ \text{ C}$

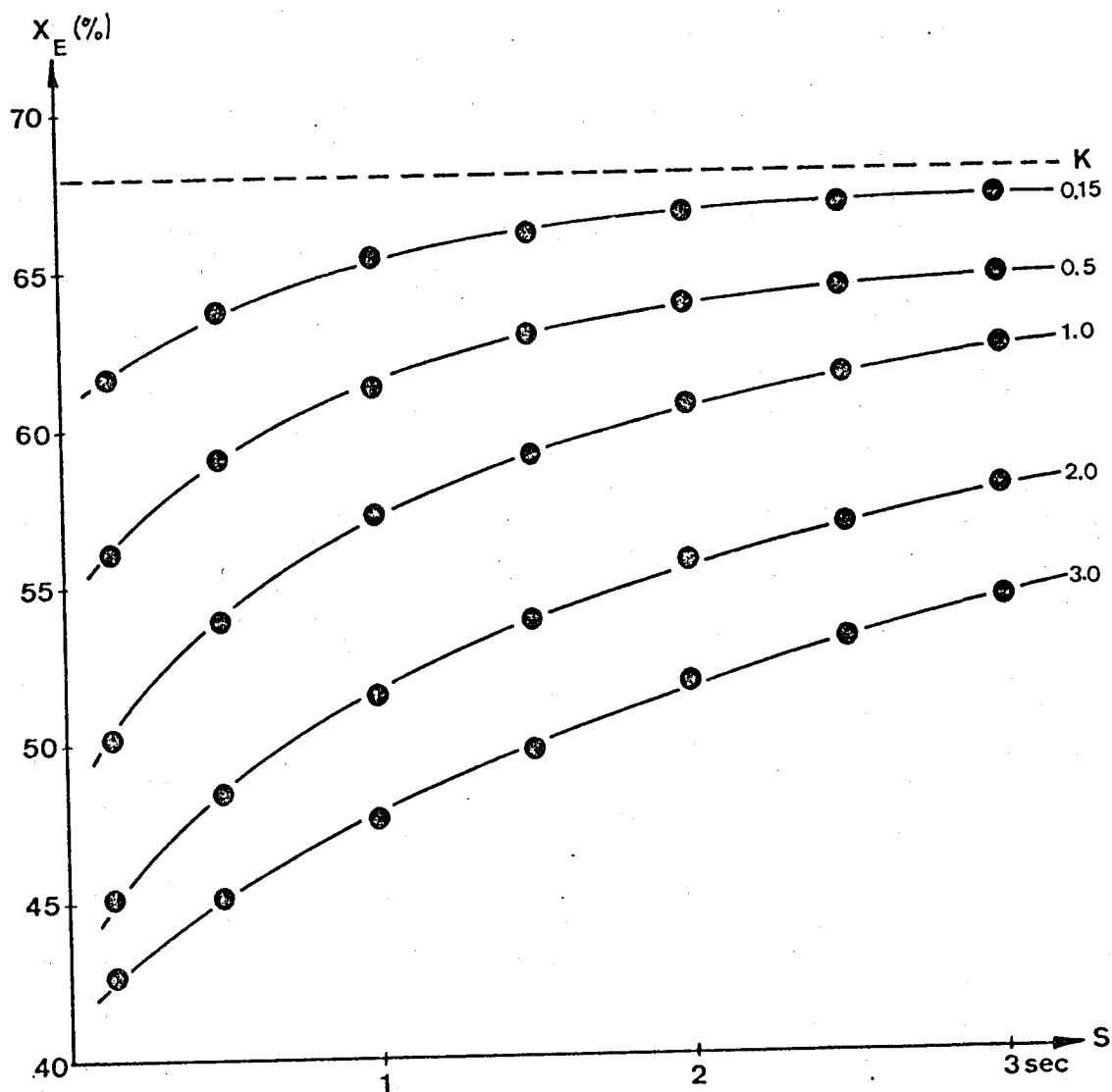


Fig. 37 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit bei einem mittleren Druck $P = 1.1 \text{ atü}$

Einfluss der Reaktoreinlauflänge

Wie Fig. 38 zeigt, scheint die Reaktoreinlauflänge im gemessenen Bereich, keinen Einfluss auf den In-stationaritätseffekt zu haben.

Messreihe X Katalysator : ICI 42.1 A Gewicht : 4 g
 $V^* = 2.4 \text{ l/min}$ $P = 0.5 \text{ atü}$ $V_R = 1.341 \text{ cm}^3$
 $T_V = 174^\circ \text{ C}$

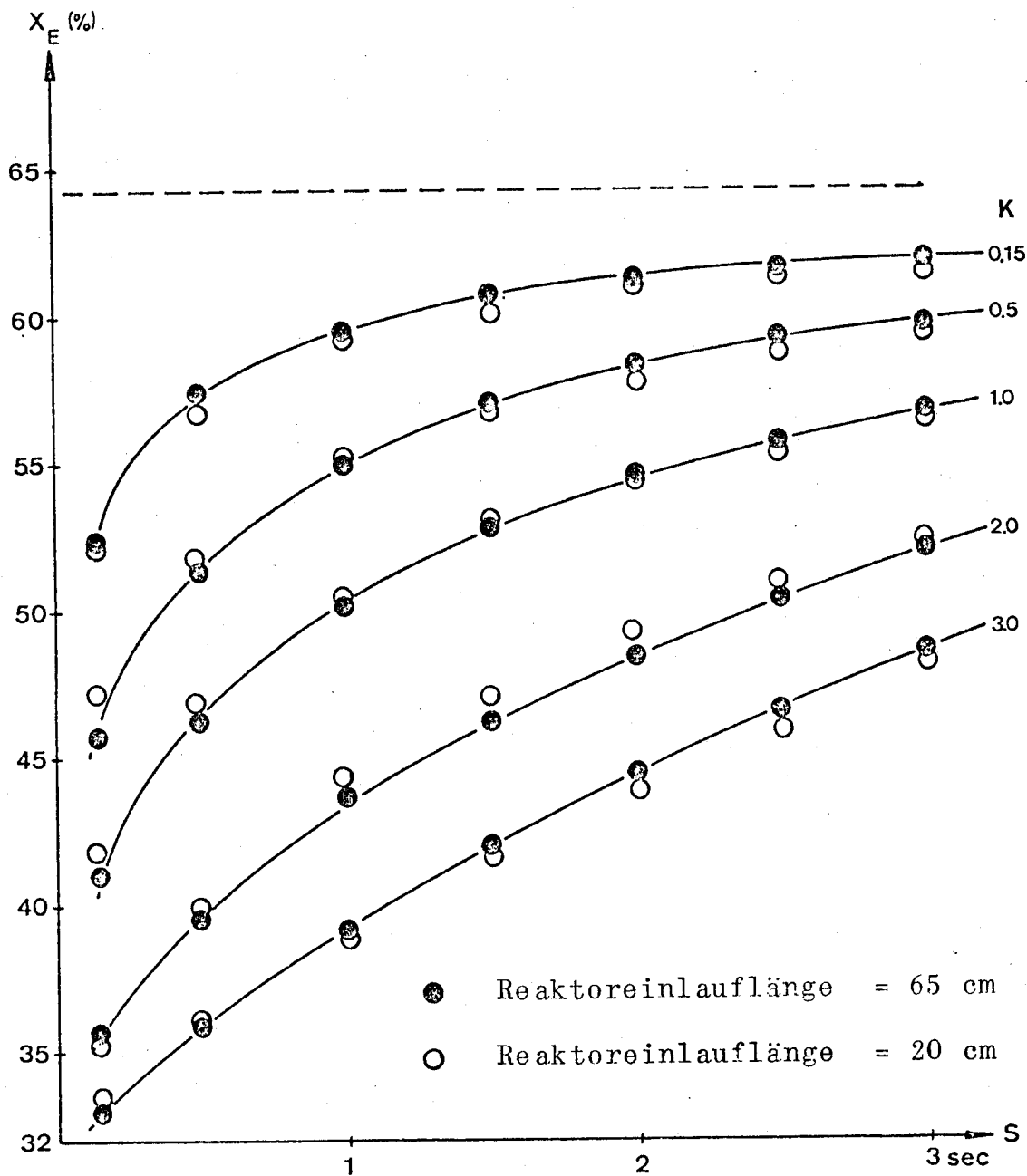


Fig. 38 Umsatz in Funktion der Strömungs- und Kompressionszeit bei verschiedener Reaktoreinlauflänge

Einfluss der Strömungsart

Messreihe XI

Katalysator : ICI 42.1 A Katalysatorgewicht : 4 g
 $V^* = 1.8 \text{ l/min}$ $P = 0.5 \text{ atü}$ $V_R = 1.341 \text{ cm}^3$
 Katalysatorschichthöhe : 1.2 cm
 Füllkörperschichthöhe : 10 cm

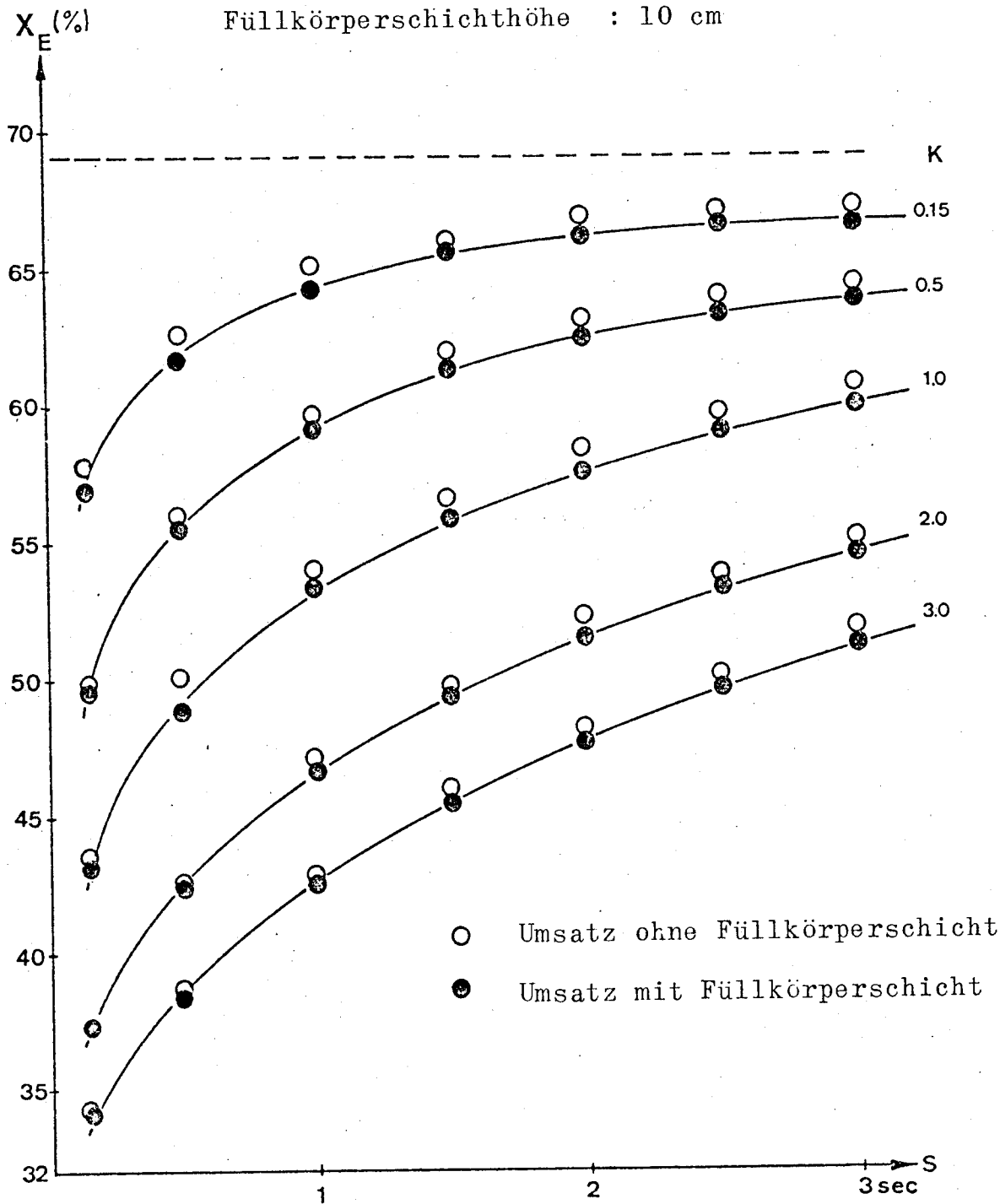


Fig. 39 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. Kompressionszeit bei Verwendung von Füllkörpern

6.3 Versuche mit nichtporösem Platin-Katalysator

Um den Einfluss der instationären Druck- und Gasgeschwindigkeitsschwankungen auf den Umsatz an einem nichtporösen Katalysator zu studieren, wurden mehrere Versuchsreihen mit dem in 4.2 beschriebenen Platinkatalysator durchgeführt. Im Bereich niedriger Temperaturen machten sich bei den Messungen Vergiftungserscheinungen auf dem Katalysator bemerkbar. Dabei musste zwischen einer reversiblen und einer praktisch irreversiblen Vergiftung unterschieden werden. Während erstere bei Temperaturen oberhalb von ca. 110°C wieder verschwand, musste letztere für die Änderung der Reaktionsordnung von $n=1$ auf $n\sim 0.7$ verantwortlich gemacht werden, die nach einer gewissen Alterung des Katalysators auftrat. Vermutlich erfolgt die reversible Vergiftung durch Adsorption an vier aktiven Zentren, unter Bildung von acetylenartigen Oberflächenkomplexen, wie es von O. BEECK (41) postuliert wurde. Stofftransportkontrolle konnte nur dann beobachtet werden, wenn der Katalysator während ca. 12 Stunden in H_2 -Atmosphäre aktiviert wurde. Vor jeder Versuchsreihe wurde der Platinkatalysator neu vermohrt, da die Aktivität infolge der obigen Phänomene nur über eine gewisse Zeit konstant blieb. Die Elektrolysedaten sind bei den Versuchsbedingungen der einzelnen Versuche angegeben.

6.3.1 Stationäre Versuche

Analog, wie bei den Versuchen mit dem porösen Nickelkontakt, wurden bei sämtlichen instationären Versuchen jeweils auch die stationären Umsatz-Verweilzeitfunktionen gemessen. Mehrere Versuche dienten dazu, die stationäre Kinetik zu studieren, da diese für das instationäre Modell benötigt wurde. Insbesondere wurde der Stofftransporteinfluss bei aktiviertem Katalysator im Temperaturbereich 20-170° studiert. Wie Fig. 40 zeigt, war die Reaktion bei Temperaturen unter 80° C allein durch die chemische Reaktion, jedoch bei höheren Temperaturen zunehmend durch den Stofftransport kontrolliert. Bei niedriger Temperatur (21° C) verlief die Reaktion streng nach 1. Ordnung, bezüglich Äthylen. Bei nicht aktiviertem Katalysator trat im Temperaturbereich 20° - 170° C keine Stofftransportkontrolle auf.

Bei chemischer Reaktionskontrolle betrug der für die Aktivierungsenergie ermittelte Wert $E \sim 5.2 \text{ kcal/mol}$. Fig. 41 zeigt die graphische Darstellung $\ln k$ versus $1/T$.

In Versuchsreihe C Fig. 42 wurde der Einfluss des Totaldruckes auf die stationäre Umsatz-Verweilzeitfunktion untersucht. Es zeigte sich, dass der Totaldruck im gemessenen Bereich nur einen geringen Einfluss auf den Umsatz hatte. Die bei den graphischen Darstellungen angegebenen Temperaturen sind als mittlere Reaktionstemperaturen zu verstehen.

$$T_m = \frac{T_n - T_v}{2}$$

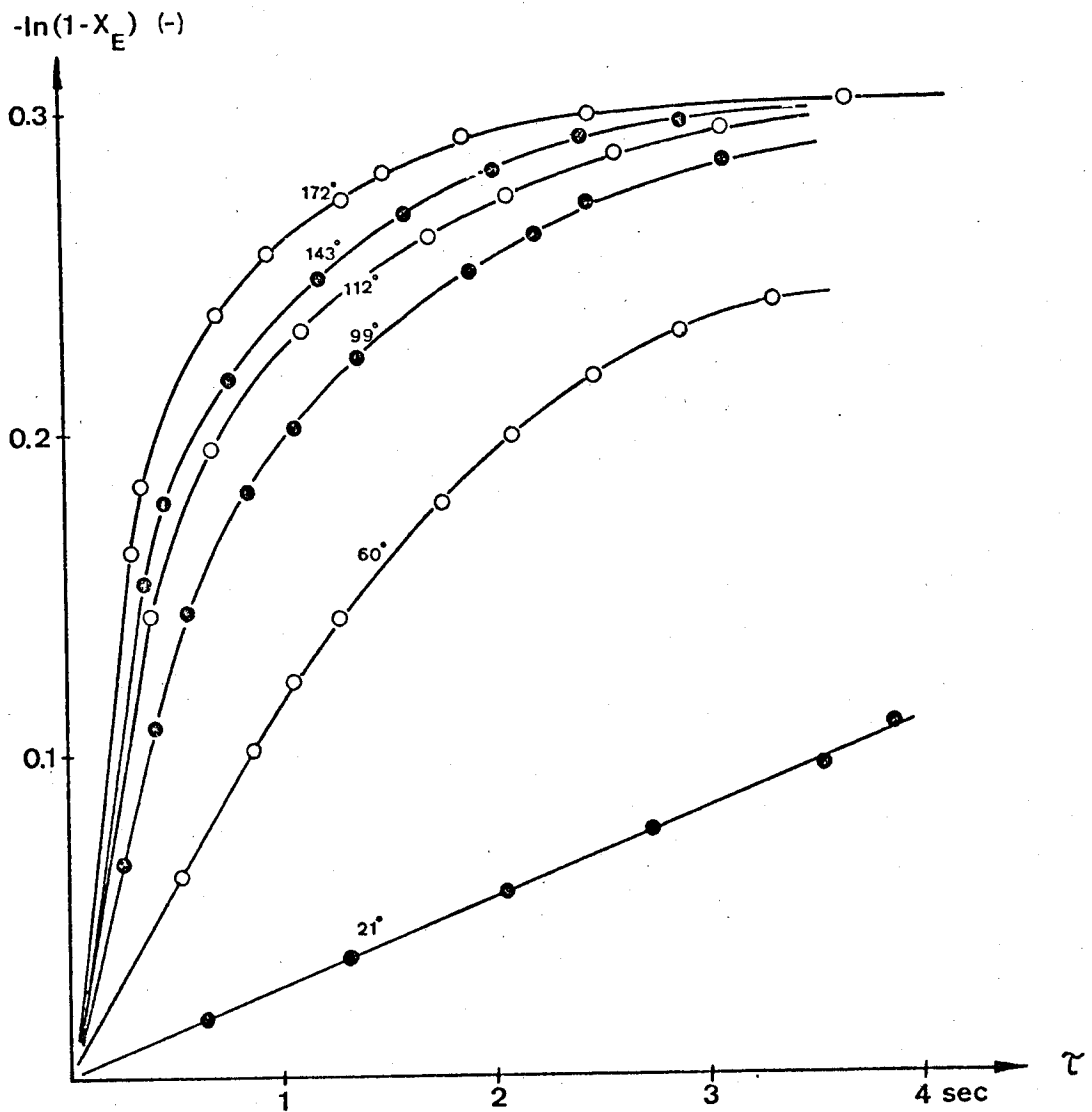


Fig. 40 Einfluss des Stofftransportes auf die Kinetik der Aethylenhydrierung am aktivierten Pt-Kontakt

Die obige Messreihe A zeigt, dass die Aethylenhydrierung am aktivierten Pt-Kontakt bei chemischer Reaktionskontrolle streng nach erster Ordnung bezüglich Aethylen verlief, bei höheren Reaktionstemperaturen aber zunehmend stärker vom Stofftransport kontrolliert wurde.

Messbedingungen

Katalysator : Pt (aktiviert)	Elektrolysezeit : 2 min
P = 0.5 atü $V_R = 31.4$	Stromstärke : 0.2 A

Messreihe B

Katalysator : Pt (aktiviert) Elektrolysezeit : 2 min

Stromstärke : 0.2 A

P = 0.5 atü $V_R = 31.41 \text{ cm}^3$

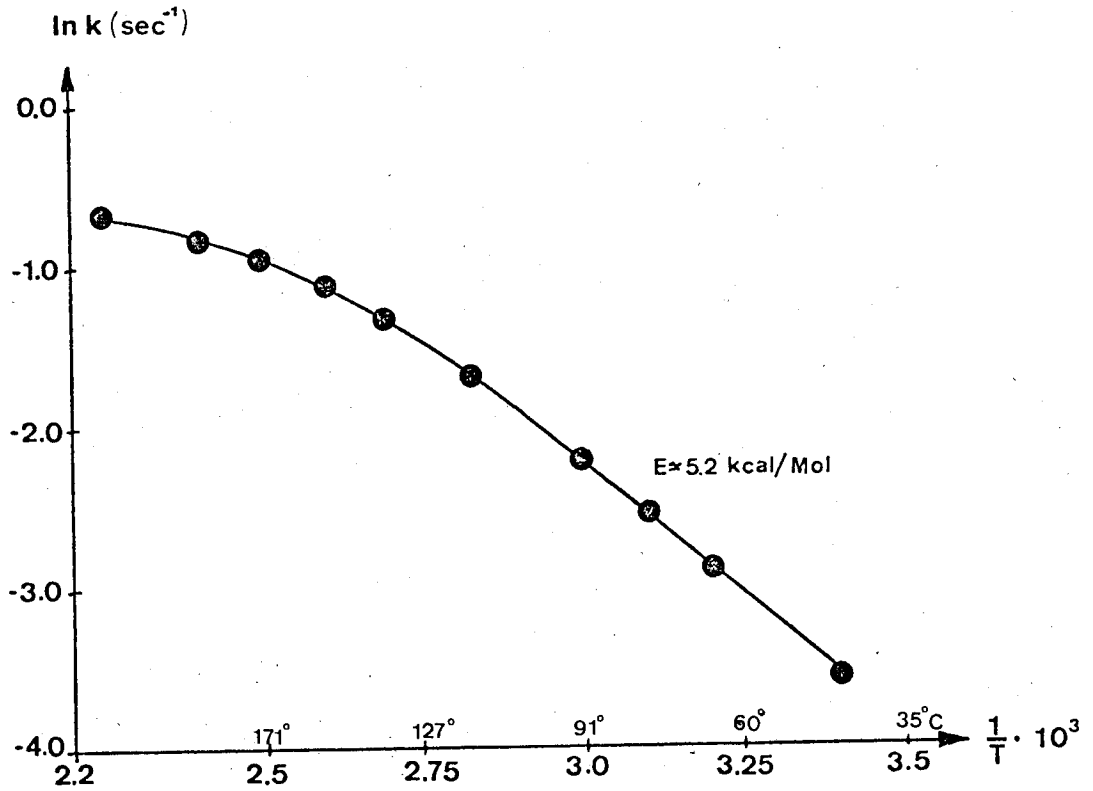


Fig. 41 Graphische Darstellung nach Arrhenius für die Aethylenhydrierung am aktivierten Platin - Kontakt

Messreihe C

Katalysator : Pt (aktiviert)

Elektrolysezeit : 2 min

Stromstärke : 0.2 A

$T_m = 168^{\circ} \text{C}$ $V_R = 31.41 \text{ cm}^3$

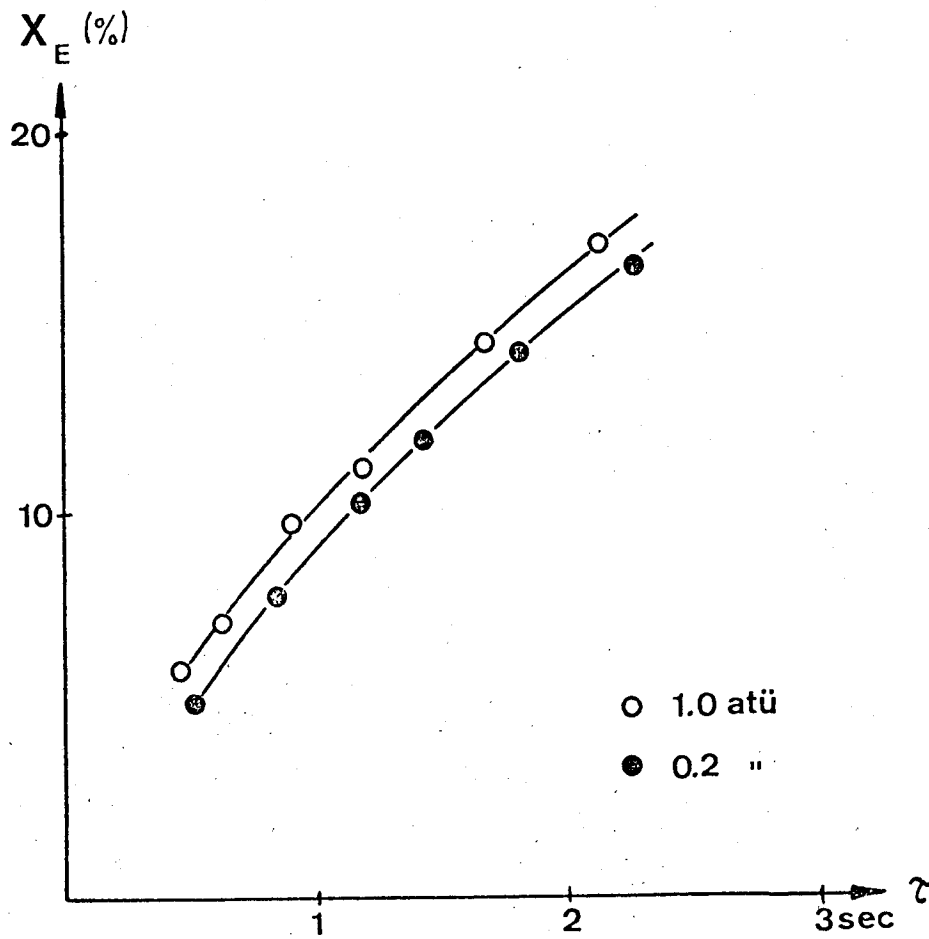


Fig. 42 Einfluss des Totaldruckes auf die stationäre Umsatz-Verweilzeitfunktion

6.3.2 Instationäre Versuche

Der zeitliche Verlauf der Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitspulse war qualitativ der gleiche, wie bei den Versuchen mit dem Nickelkontakt, da an der geometrischen Konzeption des Reaktors nichts geändert wurde.

Uebersicht der durchgeführten Versuche

Messreihe I und II Fig. (43) und (44)

Studium des Einflusses des mittleren Gasdurchsatzes auf den Umsatz bei verschiedenen Pulsverhältnissen. Die Versuche wurden im Temperaturbereich der Stofftransportkontrolle durchgeführt. Es zeigte sich analog, wie bei den Versuchen mit dem Nickelkontakt, dass der Umsatz bei Zunahme der Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsschwankungen (Kompressionszeit) abnimmt. Hingegen war die Umsatzabnahme mit steigender Kompressionszeit eher geringer, als bei den Versuchen mit dem Nickelkontakt.

Messreihe III und IV Fig. (45)

Analoge Messungen wie oben, aber mit nicht aktiviertem Platinkontakt.

Die Versuche zeigten ein qualitativ ähnliches Resultat, wie jene von Messreihe I und II.

Messreihe V Fig. (46)

In der Messreihe V wurde der Einfluss des mittleren Gasdurchsatzes auf den Umsatz bei konstanter Druckamplitude studiert.

Fig. 46 zeigt, dass bei zunehmendem mittlerem Gasdurchsatz der Instationaritätseffekt langsam verschwindet.

Messreihe VI Fig. (47)

In dieser Messreihe wurde gezeigt, dass der Instationaritätseffekt auch bei tiefen Reaktionstemperaturen auftritt.

Messreihe VIII Fig. (48)

Um den Einfluss der Strömungsart auf den Instationaritätseffekt abzuklären, wurde das Reaktorrohr vor der Katalysatorplatte mit einer 10 cm hohen Schicht von Füllkörpern (Glasperlen \varnothing 2mm) versehen, so dass im Reaktor annähernd Pfropfströmung herrschte.

Fig. 48 zeigt, dass dies auf den beobachteten Instationaritätseffekt keinen wesentlichen Einfluss hatte.

Messreihe I

Katalysator : Pt (aktiviert)

Elektrolysezeit : 2 min

Stromstärke : 0.2 A

$P = 0.5 \text{ atü}$ $V_R = 31.41 \text{ cm}^3$

$T_m = 172^\circ \text{ C}$

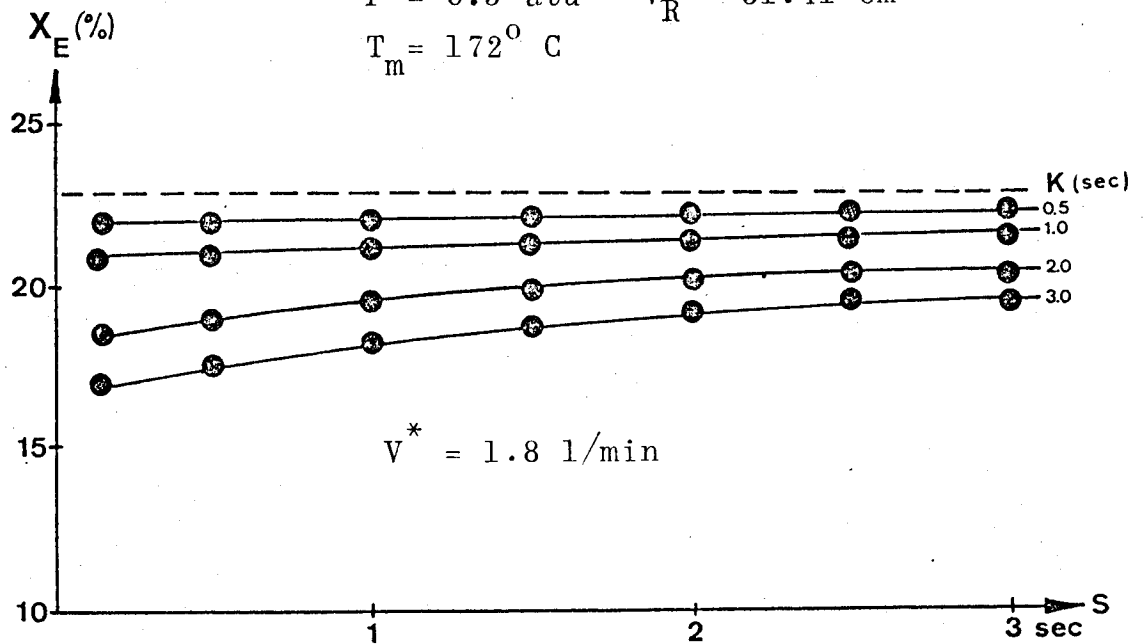


Fig. 43 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit

X_E (%)

Messreihe II

Bedingungen analog Messreihe I, jedoch

$V^* = 4.0 \text{ l/min}$

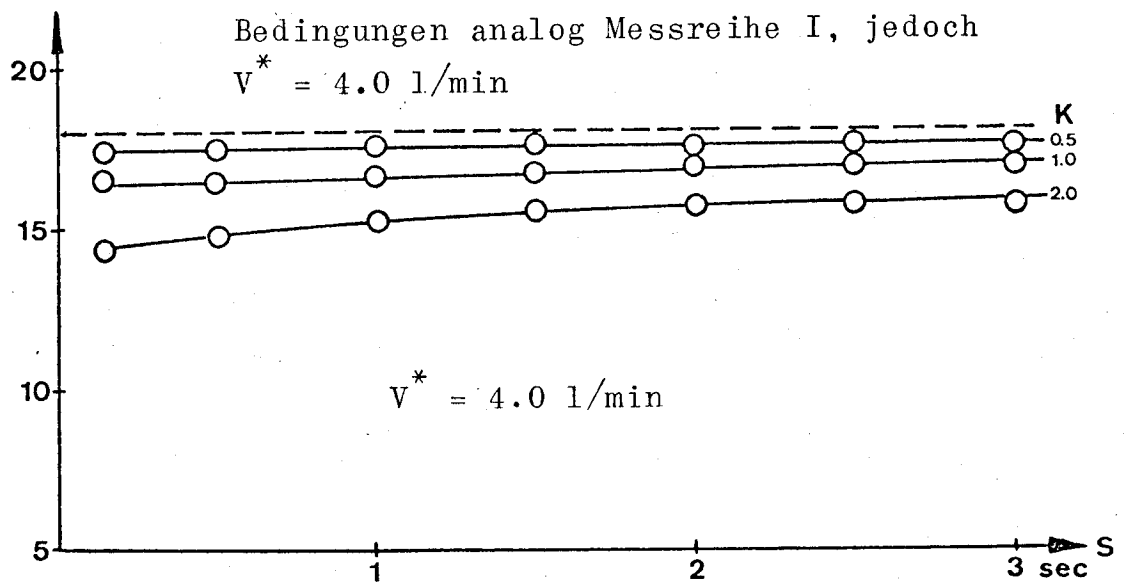


Fig. 44 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit

Messreihe III und IV

Katalysator : Pt (nicht aktiviert)

Elektrolysezeit : 1 min

Stromstärke : 1.0 A

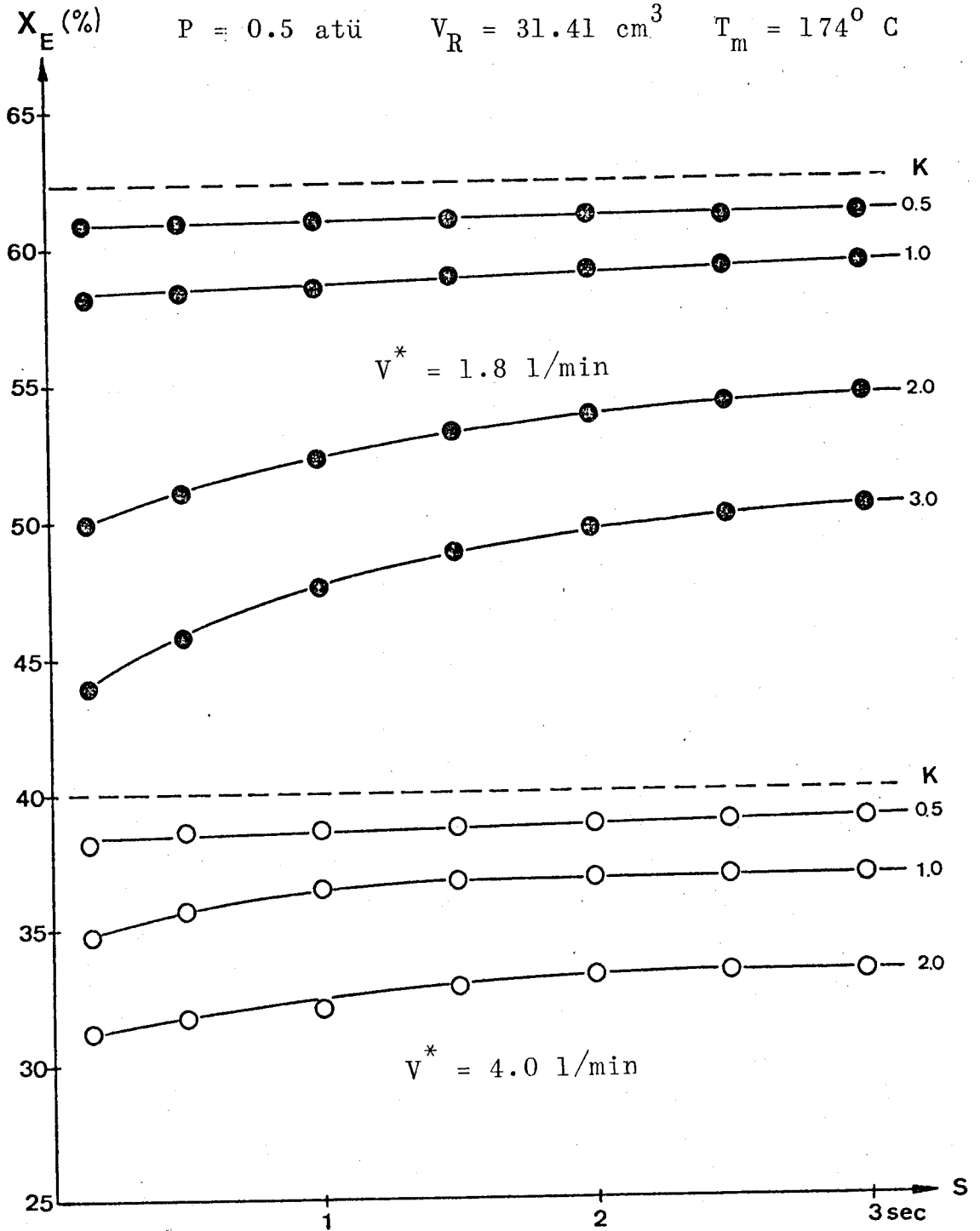


Fig. 45 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. der Kompressionszeit

Messreihe V Katalysator : Pt (nicht aktiviert)

Elektrolysezeit : 4 min Stromstärke : 0.6 A

P = 0.5 atü $V_R = 31.41 \text{ cm}^3$ $T_m = 169^\circ \text{ C}$

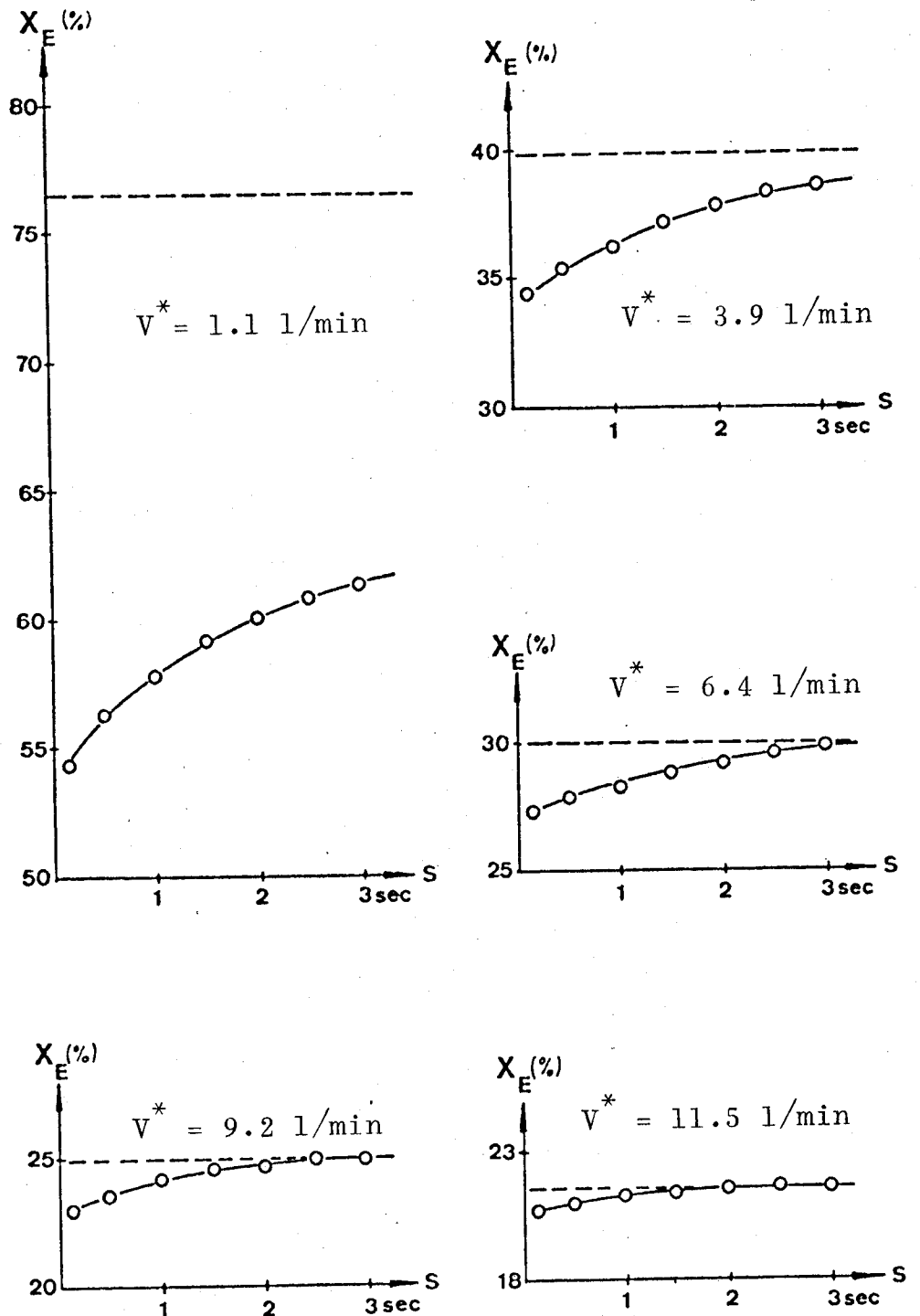


Fig. 46 Umsatz in Funktion der Strömungszeit bei konstanter Druckamplitude (0.08 at) für verschiedene mittlere Gasdurchsätze

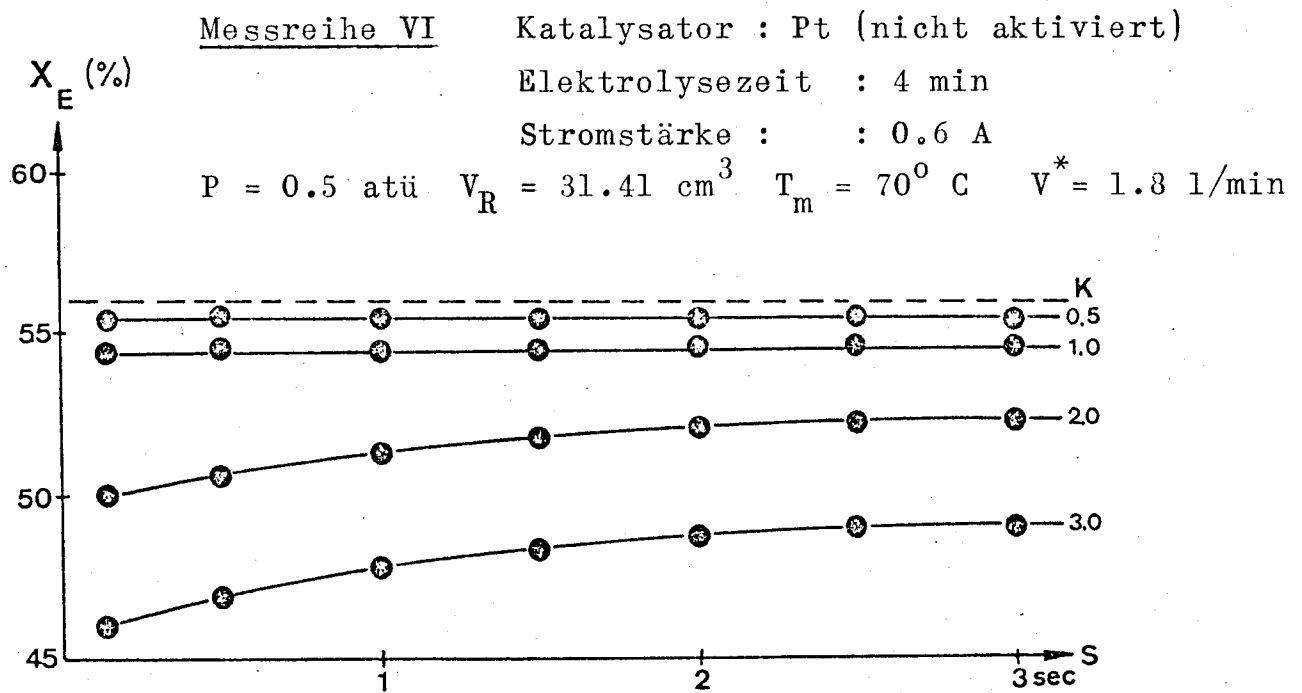


Fig. 47 Einfluss der instationären Betriebsart bei niedriger Reaktionstemperatur

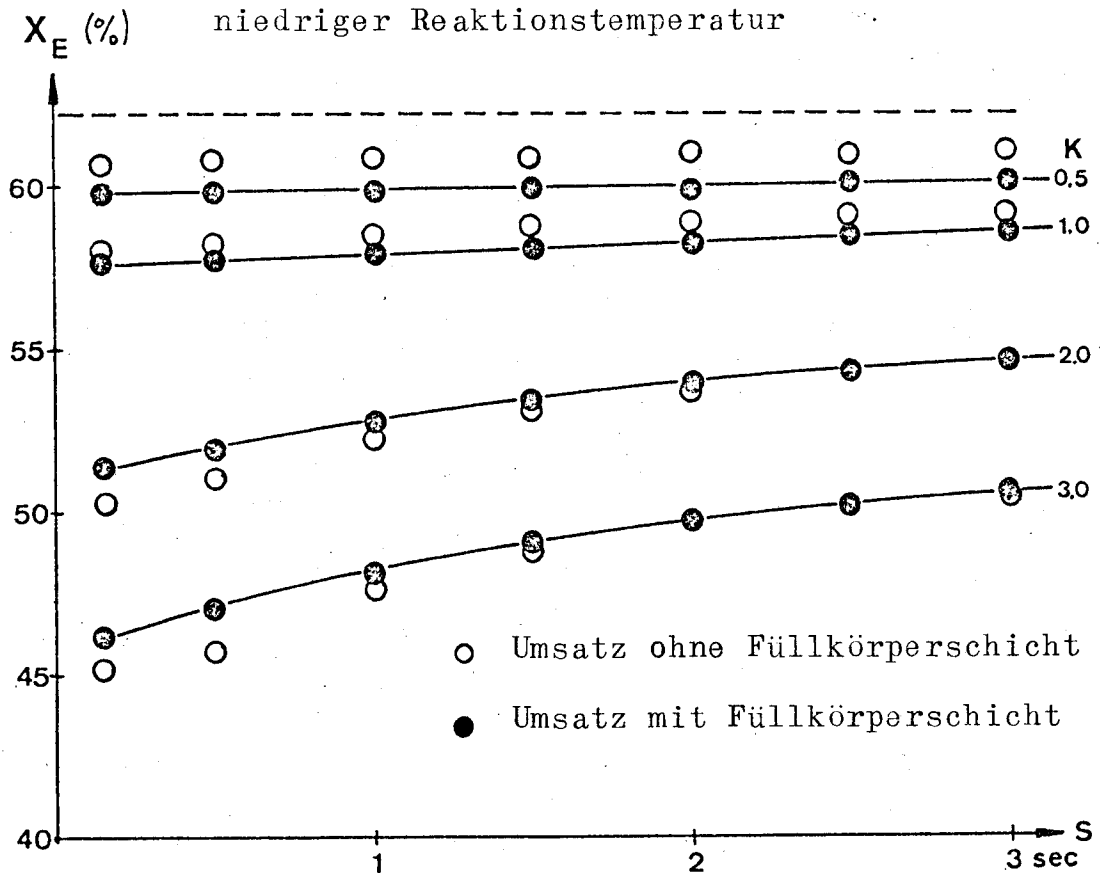


Fig. 48 Umsatz in Funktion der Strömungs- bzw. Kompressionszeit bei vorgelagerter Füllkörperschicht

Messreihe VIII

Messbedingungen analog, wie bei Messreihe III

6.4 Zusammenfassung der instationären Integralreaktorversuche

Es wurden mehrere instationäre Versuchsreihen im Integralreaktor durchgeführt. Die Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitspulse wurden gemäss Methode II (siehe S. 70 "Pulserzeugung durch vorgängige Kompressionsphase") erzeugt.

Je nach Messreihe wurden die folgenden Parameter variiert:

1. Kompressionszeit $K = 0.15 - 3 \text{ sec.}$

Durch Variation der Kompressionszeit konnte die Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsamplitude variiert werden.

2. Strömungszeit: $S = 0.15 - 3 \text{ sec.}$

Bei konstanter Kompressionszeit konnte mit der Strömungszeit die Pulsfrequenz variiert werden.

3. Mittlerer Gasdurchsatz: $V^* = 1.1 - 15 \text{ l/min.}$

4. Reaktionstemperatur $T_m = 20 - 180^\circ \text{ C}$

5. mittlerer Totaldruck $p = 0.3 - 1.1 \text{ atü}$

6. Strömungsart (Füllkörperschicht vor Katalysator)

$$0 < \frac{D}{v \cdot L} < 0.024$$

7. Reaktoreinlauflänge 65 cm bzw. 20 cm

8. Katalysator: nichtporöser Pt - Kontakt
poröser Ni - Kontakt

Die Resultate der instationären Integralreaktor-Versuchsreihen lassen sich wie folgt charakterisieren:

Es zeigten sich analoge, jedoch stärkere Tendenzen, als bei den instationären Differentialreaktor-Versuchen. Am evidentesten waren die folgenden Phänomene:

1. Je grösser die Instationarität (Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsamplitude) war, desto geringer wurde der Umsatz bei gegebener Temperatur, bzw. gegebenen mittleren Gasdurchsatz.
2. Die Instationarität hatte den grössten Einfluss auf den Umsatz im Bereich niedriger Gasdurchsätze. Bei grösseren mittleren Gasdurchsätzen (> 20 l/min) verschwand der Einfluss gänzlich.
3. Der Instationaritätseinfluss trat im gesamten Reaktionstemperaturbereich auf.
4. Der mittlere Totaldruck hatte sowohl bei instationärer, wie auch bei stationärer Fahrweise nur einen geringen Einfluss auf den Umsatz.
5. Der Instationaritätseinfluss trat auch bei Verwendung eines kürzeren Reaktorrohres auf. Der aufgetretene Effekt scheint somit nicht apparaturspezifisch zu sein.
6. Der Instationaritätseinfluss wurde durch Änderung der Strömungsart im Reaktor (vorgelagerte Füllkörperschicht) praktisch nicht beeinflusst.
7. Die Versuche mit dem nichtporösen Pt-Kontakt zeigten qualitativ das gleiche Resultat, wie jene mit dem porösen Ni-Kontakt.

IV MODELL ZUR BERECHNUNG DES EINFLUSSES DER INSTATIONÄREN BETRIEBSART AUF DEN UMSATZ

Zur genaueren Analyse des Einflusses der instationären Betriebsart auf den Umsatz, wurde ein mathematisches Modell entwickelt.

1. Allgemeine Modellübersicht

1.1 Zweck des Modells:

Das Modell soll es ermöglichen, den Einfluss der instationären Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsschwankungen auf den Umsatz quantitativ abzuschätzen.

1.2 Gültigkeitsbereich des Modells:

Beim Modellaufbau wurden die folgenden Annahmen getroffen:

1. Im Reaktorrohr herrscht Pfropfströmung. Der axiale Diffusionsstrom kann im Verhältnis zum Transport durch die konvektive Strömung vernachlässigt werden.

Die obige Annahme wurde durch folgende Tatsachen unterstützt:

- a) Die durchgeführten Verweilzeitmessungen, welche nach der Methode von Rosenberg (53) ausgewertet wurden, ergaben für $\frac{D}{v \cdot L}$ maximal 0.024.
- b) Versuche, mit dem Katalysator vorgelagerter Füllkörperschicht, zeigten analoge Resultate, wie jene, ohne vorgelagerte Füllkörperschicht. (siehe Messreihe XI S. 103).

2. Die Reaktion ist raumbeständig und isotherm.
Eduktgemisch 95% Inertgas, 3% H₂, 2% C₂H₄

Volumenfaktor = 0.02

3. Verzögerungsfreies Einstellen der Grenzschicht bei Aenderung der Strömungsgeschwindigkeit v.
(Diese Randbedingung muss deshalb gemacht werden, weil im nachstehenden Modell der instationäre Fall durch Summierung infinitesimaler, stationärer Fälle beschrieben wird.)

1.3 Modellbeschreibung

Bei instationärer Strömung ist die mittlere Verweilzeit τ im Reaktor keine konstante, sondern eine zeitlich abhängige Grösse, da

$$59) \quad \tau = \frac{V_R}{V^*} \quad \text{und} \quad V^* = V^*(t)$$

Der Umsatz X ist im Pfropfströmungsreaktor durch den folgenden Ausdruck definiert:

$$60) \quad \tau = \int_0^X \frac{dX}{-r_E}$$

Die experimentell gemessene Kurve X versus τ kann auch mathematisch berechnet werden, falls ein geeigneter Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit r_E vorhanden ist. In jedem Falle ist es jedoch möglich, durch ein geeignetes Kurvenfitting eine approximative mathematische Funktion für $X = f(\tau, P, T)$ zu finden.

Um den Umsatz bei instationärer Strömung berechnen zu können, muss die zeitliche Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit τ bekannt sein. Wenn die Reaktion derart druckabhängig ist, dass im Bereich der maximal erzeugten Druckamplitude, druckbedingte Umsatzänderungen auftreten, muss zudem die zeitliche Abhängigkeit des Totaldruckes bekannt sein.

Die zeitliche Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit ergibt sich aus der Messung des instationären Durchsatzes $V^*(t)$ und aus der Umrechnung auf die Reaktionsbedingungen.

$$61) \quad \tau(t) = \frac{V_R}{V^*(t)}$$

Der durch Messung von $V^*(t)$ und durch Umrechnung gemäss Gl.(61) ermittelte Kurvenverlauf von $\tau(t)$ kann durch eine geeignete mathematische Funktion beliebig genau approximiert werden.

Im Gegensatz zu $\tau(t)$, kann $P(t)$ direkt gemessen werden.

Durch Einsetzen der Verweilzeit- und Druckfunktion in die Beziehung $X = f(\tau, P, T)$, erhält man einen Ausdruck für die zeitliche Abhängigkeit des Umsatzes bei instationärer Betriebsart.

$$62) \quad X(t) = f(\tau(t), P(t), T)$$

Durch Integration der obigen Gleichung über die Zeit einer Schwingungsperiode t^* , erhält man die in dieser

Zeitdauer umgesetzte Eduktgasmenge.

$$63) \quad \int_0^{t^*} X(t) \cdot dt = \int_0^{t^*} f(\tau(t), P(t), T) dt$$

Der Wert $\int X(t)dt$, welcher in Beziehung (63) berechnet wird, entspricht der aufgrund der variablen mittleren Verweilzeit, und des variablen Druckes, während einer Pulsperiode umgesetzten Eduktgasmenge.

Der über eine Schwingungsperiode gemittelte Umsatz \bar{X} beträgt somit:

$$64) \quad \bar{X} = \frac{1}{t^*} \cdot \int_0^{t^*} X(t) dt = \frac{1}{t^*} \cdot \int_0^{t^*} f(\tau(t), P(t), T) dt$$

Um den sekundären Einfluss, der instationären Betriebsart (der primäre Einfluss ist durch die variable Verweilzeit bzw. den variablen Druck gegeben) auf den Umsatz quantitativ zu bestimmen, werden die auf Grund der variablen Verweilzeit und des variablen Druckes berechneten Umsatzerwartungswerte mit den experimentell bestimmten Werten X verglichen.

$$65) \quad \Phi = X - \frac{1}{t^*} \int_0^{t^*} X(t) \cdot dt = X - \bar{X}$$

\bar{X} = Aufgrund des instationären Modells theoretisch berechneter Erwartungswert für den mittleren Umsatz bei instationärer Betriebsart (%).

X = Experimentell bestimmter, mittlerer, instationärer Umsatz (%).

Durch Normierung der obigen Beziehung erhält man:

66)

$$\Phi = \frac{X - \frac{1}{t^*} \cdot \int_0^{t^*} X(t) \cdot dt}{\frac{1}{t^*} \cdot \int_0^{t^*} X(t) \cdot dt} \cdot 100 = \frac{X - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100$$

Die Grösse Φ (%) ist ein direktes Mass für den sekundären Einfluss der instationären Betriebsart auf den Umsatz.

Nimmt Φ negative Werte an, so bedeutet dies, dass durch die instationäre Betriebsart eine Umsatzminderung stattfindet; umgekehrt bedeuten positive Φ - Werte eine Umsatzsteigerung bei instationärer Betriebsart.

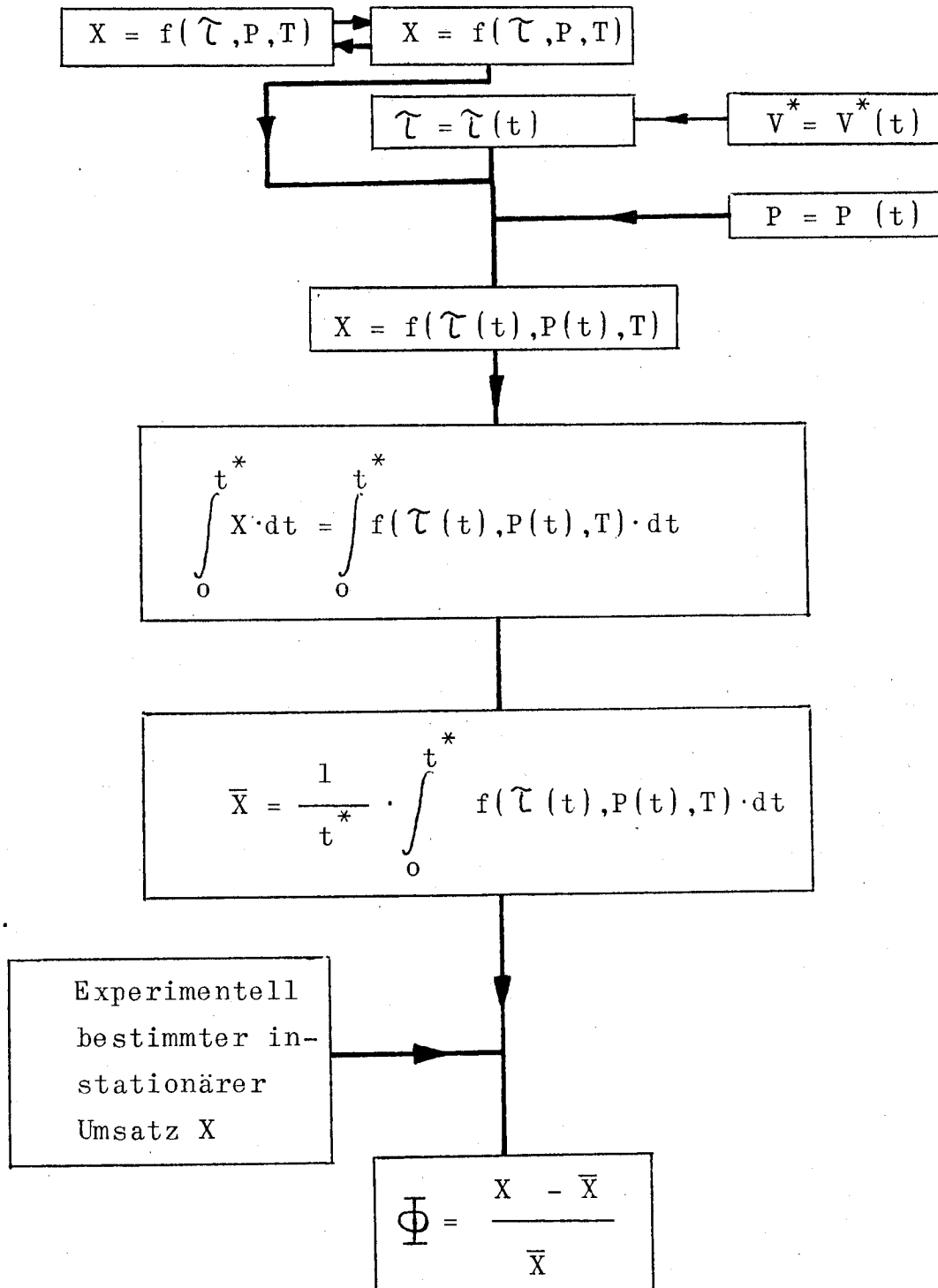
Ist kein sekundärer Einfluss (Stoff- bzw. Wärmetransportbeeinflussung) vorhanden, so wird $X = \bar{X}$ bzw. $\Phi = 0$.

1.4 Schematische Darstellung des Gesamtmodellaufbaues

Kinetische
Messungen

Mathematische
Modelle

Druck- und
Strömungs-
messungen



2. Mechanistische Modelle zur theoretischen Berechnung der Umsatz-Verweilzeitkurven

2.1 Zweck der Modelle

Wie in 1.3 (Modellbeschreibung) gezeigt wurde, benötigt man für die Berechnung des Umsatz-erwartungswertes \bar{X} eine analytische Gleichung von der Form:

$$X = f(\tau, P, T)$$

Die obige Gleichung sollte möglichst einfach sein (Integration), und die experimentell bestimmten Kurven X versus τ so genau wie möglich beschreiben, da sich ein Fehler von $X=f(\tau, P, T)$ bei den nachfolgenden Integrationen stark auswirken könnte.

2.2 Modell für die Hydrierung mit dem Nickelkatalysator

Da bei der Aethylenhydrierung am porösen Nickelkontakt starke Porendiffusionseinflüsse auftraten (siehe S. 61), schien es zweckmässig zu sein, einen kinetischen Ansatz zu machen, für welchen η relativ leicht analytisch erhältlich ist. Somit wurde für die Reaktionsgeschwindigkeit der folgende Ausdruck verwendet:

$$67) \quad r_E = k \cdot c_E^n = k \cdot c_E^n \cdot \frac{\tanh \varphi}{\varphi}$$

Der obige Ausdruck für η gilt, wie auf S. 27 erwähnt wurde, streng genommen nur für eine Reaktion 1. Ordnung.

Wie Fig. 2, S. 30 zeigt, liegen die Kurven $\eta = f(\varphi)$ für Reaktionen 1. und 2. Ordnung sehr nahe nebeneinander, so dass ohne Bedenken mit dem obigen Ansatz gerechnet werden kann, da die Reaktionsordnung für die Aethylenhydrierung am Nickelkontakt zwischen 1 und 2 lag. (S.64)

Aus der Materialbilanz über ein differentielles Volumenelement dV (LEVENSPIEL (54)), und der Verwendung des in Gl. (67) angegebenen Ausdruckes für die Reaktionsgeschwindigkeit, erhält man für den Pfropfströmungsreaktor folgende Beziehung:

$$68) \quad \frac{dX_E}{d\tau} = k \cdot c_{E0}^{n-1} \frac{(1-x_E)^n}{(1+\varepsilon \cdot X_E)^n} \cdot \eta$$

c_{E0} = Eduktgaskonzentration am Anfang (mol/cm³)

ε = Volumenfaktor (Definition siehe S. 32)

Für das, bei den Experimenten verwendete Eduktgasgemisch (0.95 N₂ / 0.03 H₂ / 0.02 C₂H₄) wird ε :

$$\varepsilon = 0.02$$

Da $\varepsilon \cdot X_E \ll 1$, kann der Term $\varepsilon \cdot X_E$, in Gl. (68) vernachlässigt werden. Durch Einsetzen der Beziehung von Arrhenius in die vereinfachte Gl. (68),

erhält man:

$$69) \quad \frac{dX_E}{d\tau} = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c_{E0}^{n-1} \cdot (1-X_E)^n \cdot \gamma$$

2.2.1 Temperatur- und Druckverhalten des Nutzungsgrades

Da man für die nachfolgenden Berechnungen die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten benötigte, wurde der Diffusionskoeffizient des Aethylens im Gasgemisch (0.95 N₂ / 0.03 H₂ / 0.02 C₂H₄) in Funktion des Totaldruckes und der Temperatur nach der Methode von WILKE-LEE (55) berechnet.

Tab. 5 Diffusionskoeffizient des Aethylens im Gasgemisch 0.95 N₂ / 0.03 H₂ / 0.02 C₂H₄ in Funktion des Totaldruckes und der Temperatur.

T (°K)	D (cm ² /sec)	P
290 350 410 470	0.169 0.237 0.313 0.397	P = 1 atm
290 350 410 470	0.106 0.148 0.196 0.248	P = 1.6 atm
290 350 410 470	0.844 0.118 0.156 0.199	P = 2 atm

Einfluss des Totaldruckes:

Wie in II 2.1.4 gezeigt wurde, ist der Nutzungsgrad η , wegen der Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, auch druckabhängig.

$$44) \quad \eta = \text{const.} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}}$$

Aus den in Tab. 5, bei verschiedenen Totaldrücken berechneten Diffusionskoeffizienten geht hervor, dass die Druckabhängigkeit im Bereich 0-1 atü klein ist.

Die experimentellen Versuche zeigten eine geringe Druckabhängigkeit (siehe Messreihe I S.87).

Da zudem die maximale Druckänderung bei den instationären Versuchen nur 0.12 at betrug, und der mittlere Totaldruck bei allen instationären Versuchen, welche mit dem Modell ausgewertet wurden 0.5 atü war, konnte der Totaldruckeinfluss vernachlässigt werden.

Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf den Nutzungsgrad ist durch das Temperaturverhalten des Thiele-Moduls gegeben, d.h. es muss die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(T)$, und die der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ bekannt sein.

1) Diffusionskoeffizient $D = D(T)$

Aus den Berechnungen (Tab. 5 geht hervor, dass für den Diffusionskoeffizienten D die folgende Beziehung gilt:

$$70) \quad \frac{D}{D_1} = \left(\frac{T}{T_1} \right)^{1.7}$$

oder allgemein:

$$71) \quad D = A \cdot T^{1.7}$$

$A = \text{Konstante} \neq f(T)$

2) Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = k(T)$

$$47) \quad k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

Setzt man die obigen Temperaturabhängigkeiten für D und k in die Definitionsgleichung (36) für den Nutzungsgrad ein, so erhält man bei gleichzeitiger Umformung:

$$72) \quad \eta = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} = \frac{\tanh \left(L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}} \cdot \frac{e^{-E/2RT}}{T^{0.85}} \right)}{\left(L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}} \cdot \frac{e^{-E/2RT}}{T^{0.85}} \right)}$$

Nach weiterer Umformung ergibt sich:

$$73) \quad \eta = \frac{\left[\tanh \left(L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}} \cdot \frac{e^{-E/2RT}}{T^{0.85}} \right) \right] \cdot e^{E/2RT} \cdot T^{0.85}}{L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}}}$$

Mit der Definitionsgleichung des Tangens-Hyperbolicus:

$$74) \quad \tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

und dem entsprechenden Argument von Gl. (72) hätte man für den Nutzungsgrad folgende Beziehung in Abhängigkeit der Temperatur:

$$75) \quad \eta = \frac{\left[\frac{L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}} \cdot \frac{e^{-E/2RT}}{T^{0.85}} - L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}} \cdot \frac{e^{-E/2RT}}{T^{0.85}}}{L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}} \cdot \frac{e^{-E/2RT}}{T^{0.85}} + L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}} \cdot \frac{e^{-E/2RT}}{T^{0.85}}} \right] \cdot e^{E/2RT} \cdot T^{0.85}}{L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}}}$$

Diese Beziehung ergäbe zusammen mit (69) einen komplizierten, schwerfälligen Ausdruck, der ausserdem bei der nichtlinearen Regression schlecht konvergieren würde (hohe Korrelationen, ungenaue Parameterschätzungen, vgl. HIMMELBLAU (56)).

Infolgedessen drängt sich eine Vereinfachung des Ausdruckes für η auf.

Nach F. WOOD (57), lässt sich die Funktion

$$y = \tanh x \text{ durch } y = \frac{x}{x - b} \text{ sehr gut approximieren.}$$

Die graphischen Darstellungen dieser Funktionen gehen durch den Ursprung und nähern sich für $x \rightarrow \infty$ asymptotisch dem Wert $y = 1$.

Ausserdem zeigen sie einen analogen Verlauf im ersten Quadranten des Koordinatensystems.

Mittels der obigen Approximation ergibt sich für den Nutzungsgrad folgender Ausdruck:

$$76) \quad \eta = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} = \frac{\frac{e^{\varphi} - e^{-\varphi}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}}{\varphi} = \frac{\varphi}{\varphi - b}$$

und somit:

$$77) \quad \eta = \frac{1}{\varphi - b}$$

Der Thiele-Modul tritt im obigen Ausdruck für η nur noch einmal auf, was eine enorm günstige Vereinfachung darstellt.

Unter Berücksichtigung der Definition für den Thiele-Modul und durch Einsetzen der Beziehung (77) in Gl. (69) erhält man:

78)

$$\frac{dX_E}{d\tau} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot c_{E0}^{n-1} \cdot (1-X_E)^n \cdot \frac{1}{\left(L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}} \cdot \frac{e^{-E/2RT}}{T^{0.85}} - b \right)}$$

Da bei den vorliegenden kinetischen Versuchsreihen mit konstantem Eduktgasgemisch gearbeitet wurde, ist es zweckmässig k_0 und C_{E0}^{n-1} in einer Konstanten zusammenzufassen:

$$C = k_0 \cdot c_{E0}^{n-1}$$

Durch Einsetzen von C in Gl. (78) erhält man:

$$79) \quad \frac{dX_E}{d\tau} = \frac{e^{-E/RT} \cdot (1 - X_E)^n}{\left(B^* \cdot \frac{e^{-E/2RT}}{T^{0.85}} - D \right)}$$

wobei: $B^* = \frac{L \cdot \sqrt{\frac{k_0}{A}}}{C}$ und $D = \frac{b}{C}$

2.2.2 Nichtlineare Regression

Mit der Beziehung (79) wurden für mehrere stationäre Versuchsserien nichtlineare Regressionen mit Hilfe des NLWOOD-PROGRAMMES (58) durchgeführt. Dabei stellten $dX_E/d\tau$ die abhängige Variable (erhalten durch graphische Ableitung der Umsatz-Verweilzeitkurven), T und τ die unabhängigen Variablen der Regression dar.

Die Resultate der Regressionen zeigten, dass der Wert von D im Nenner der Beziehung (79) verglichen mit dem andern Term äusserst klein war (maximaler Wert für D betrug $2.1 \cdot 10^{-3}$), so dass er vernachlässigt werden konnte.

Durch die obige Feststellung liess sich Gl. (79) wie folgt vereinfachen:

$$80) \quad \frac{dX_E}{d\tau} = B' \cdot T^{0.85} e^{-E/2RT} \cdot (1 - X_E)^n$$

wobei: $B' = 1/B^*$ und $E = 5.5 \text{ kcal/mol}$

Da die durchgeführten Regressionen hohe Korrelationen zwischen den Parameterschätzungen (E, B' und n) und damit eine sehr schlechte Konvergenz aufwies, musste eine Transformation von Gl. (80) durchgeführt werden.

Transformation der Gleichung (80)

Aus der Theorie der nichtlinearen Regressionen (vgl. D.M. HIMMELBLAU (56)) geht hervor, dass hohe Werte der nichtdiagonalen Elemente der $X^T X$ - Matrix zu hohen Korrelationen bei den Parameterschätzungen führen. Die nichtdiagonalen Elemente sind dann klein, wenn der Mittelwert der linearen Koeffizienten von jedem Parameter θ_i klein ist.

Im nichtlinearen Fall entspricht dies der Bedingung, dass der Mittelwert der Ableitung $\frac{\partial f}{\partial \theta}$ klein sein sollte.

Hohe Korrelationen zwischen den Parametern können bei der nichtlinearen Regression, infolge der langen Grate in der Quadratsummenfläche zu Schwierigkeiten bei der Lokalisierung des Minimums führen.

Gleichungen, wie sie die Arrheniusgleichung darstellt, sind in dieser Beziehung schwierig zu behandeln.

Die Ableitungen $\frac{\partial f}{\partial \theta}$ für die Arrheniusgleichung sind:

$$\frac{\partial k}{\partial k_0} = e^{-E/RT} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial k}{\partial E} = -\frac{k_0}{R \cdot T} \cdot e^{-E/RT}$$

In den durchgeführten stationären Versuchsreihen wurde T nur in einem Bereich von ca. $\pm 50 \text{ C}^\circ$ geändert. Deshalb sind die nichtdiagonalen Elemente

der $X^T X$ Matrix erheblich, was mit grosser Wahrscheinlichkeit zu hohen Korrelationen zwischen den Parametern, und damit zu Schwierigkeiten in der Bestimmung des Minimums führt.

Die Verhältnisse können verbessert werden, indem man eine neue Konstante k_1 (definiert bei der mittleren Temperatur T_0 der Experimente) einführt.

$$81) \quad k = k_1 \cdot e^{(-E/R) \cdot (1/T - 1/T_0)}$$

Durch Gleichsetzen von (81) mit $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$ und anschliessendem Koeffizientenvergleich erhält man:

$$k_0 = k_1 \cdot e^{E/RT_0}$$

Die Ableitungen $\frac{\partial k}{\partial \theta_i}$ der Gl. (81) ergeben:

$$\frac{\partial k}{\partial k_1} = e^{(-E/R) \cdot (1/T - 1/T_0)}$$

bzw.

$$\frac{\partial k}{\partial E} = \frac{k_1}{R} (1/T - 1/T_0) \cdot e^{-(E/R) \cdot (1/T - 1/T_0)}$$

Wie aus den obigen Beziehungen ersichtlich ist, wird $\frac{\partial k}{\partial E}$ nun positive und negative Werte annehmen.

Die nichtdiagonalen Elemente der $X^T X$ - Matrix werden nun kleiner und die Schätzung der Parameter k_1 und E viel weniger korreliert sein, als die Parameter k_0 und E . Ebenso kann man sagen, dass k_1 in der Mitte des Experimentierbereiches viel genauer geschätzt sein wird als k_0 .

Die obige Transformation lässt sich analog auf Gl. (80) übertragen. Nach erfolgter Transformation erhält man:

$$82) \frac{dX_E}{d\tau} = B \cdot T^{0.85} e^{(-E/2R) (1/T - 1/T_0)} \cdot (1 - X_E)^n$$

wobei B' durch B ersetzt wurde. (analog wie k_0 durch k_1 im obigen Fall).

Um die Wirkung der durchgeführten Transformation zu zeigen, werden die bei den Regressionen erhaltenen Korrelationsmatrizen von Gl. (80) und (82) in Tab. 6 gegenübergestellt.

Tab. 6 Wirkung der Transformation

Korrelationsmatrix Gl. (80)			
	E	B'	n
E	1.0000		
B'	0.9998	1.0000	
n	0.9675	0.9970	1.000

Fortsetzung von
Tab. 6, siehe folgende
Seite!

Korrelationsmatrix Gl. (82)			
	E	B	n
E	1.0000		
B	0.0402	1.0000	
n	0.0996	0.7659	1.0000

Integration der Gleichung (82)

Mit Gl. (82) ist das Modell und seine Parameter bestimmt. Für den Einbau des stationären Umsatz-Verweilzeitmodells in das instationäre Modell, muss Gl. (82) integriert werden. Nach Separation der Variablen und anschließender Integration erhält man: (83)

83)

$$\int_0^{X_E} \frac{dX_E}{(1-X_E)^n} = \int_0^{\tau} B \cdot T^{0.85} e^{(-E/2R) (1/T-1/T_0)} d\tau$$

daraus folgt: (84)

$$-\frac{1}{(1-n)} \cdot (1-X_E)^{1-n} = B \cdot T^{0.85} e^{(-E/2R) (1/T-1/T_0)} \cdot \tau + C^*$$

Mit Hilfe der Randbedingungen erhält man für C*

$$C^* = -\frac{1}{(1-n)}$$

Nach einigen Umformungen ergibt sich für X_E die folgende Beziehung: (85)

$$X_E = - \frac{1-n}{\sqrt{\left((n-1) \cdot B \cdot T \cdot e^{0.85 (-E/2R) (1/T - 1/T_0)} + 1 \right)}} + 1$$

Eine Grenzwertbetrachtung der obigen Funktion zeigt folgendes Verhalten:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} X_E = 0$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} X_E = 1$$

2.2.2 Regressionsresultate

Die endgültige Beziehung (85) wurde mit mehreren stationären Versuchsreihen im Rahmen einer Diplomarbeit von U. Dudli (59) getestet. Demzufolge wird hier auf eine Wiedergabe sämtlicher Regressionsresultate verzichtet. Nachfolgend sind die Regressionsresultate für die stationäre Umsatz-Verweilzeitfunktion angegeben, welche im instationären Modell verwendet werden.

Die durch die nichtlineare Regression bestimmten Parameterwerte für B und n betragen: (siehe Fig. (49a) und (49b)).

$$B = 0.215$$

$$n = 1.82$$

Durch Einsetzen der durch die Regression bestimmten Werte für B und n in Gl. (85) erhält man die numerische Gleichung für X_E , welche für das instationäre

Fig. 49.a Regressionsresultate

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM
 DEP.VAR.: MIN Y =29.900E-02 MAX Y = 90.200E-02 RANGE Y = 60.300E-02

95 CONFIDENCE LIMITS
 LOWER 20.35E-02
 UPPER 22.70E-02
 17.29E-01
 19.10E-01

T-VALUE
 40.8
 46.7

S.E. COEF.
 52.71E-04
 40.69E-03

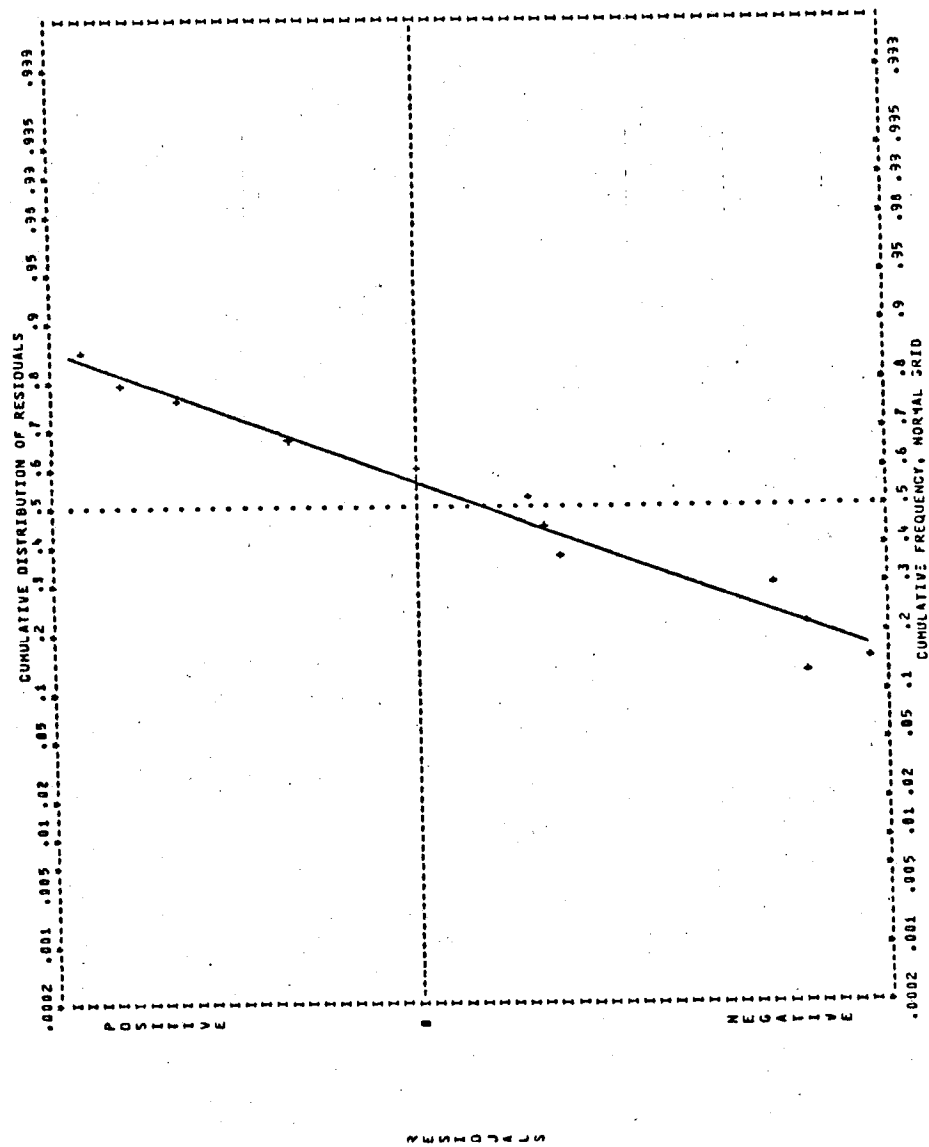
COEF.B(I)
 21.52896E-02
 18.19175E-01

IND.VAR(I) NAME
 1
 2

NO. OF OBSERVATIONS 12
 NO. OF COEFFICIENTS 2
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 10
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00834325
 RESIDUAL MEAN SQUARE .00006971
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .00059710

ORDERED BY COMPUTER INPUT				ORDERED BY RESIDUALS			
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	ORDERED RESID.
1	.902	.899	.003	1	.286	.286	.013
2	.872	.866	.006	2	.777	.777	.012
3	.789	.777	.012	3	.327	.318	.009
4	.581	.682	-.001	4	.866	.872	.005
5	.708	.716	-.008	5	.899	.902	.003
6	.686	.687	-.001	6	.485	.485	-.000
7	.603	.610	-.007	7	.681	.681	-.001
8	.579	.589	-.010	8	.687	.687	-.001
9	.485	.485	-.000	9	.538	.538	-.007
10	.538	.545	-.007	10	.610	.610	-.007
11	.327	.318	.009	11	.716	.716	-.008
12	.286	.286	.013	12	.579	.579	-.010

Fig. 49.b Summenkurve der Restdifferenzen



2.3 Modell für die Hydrierung mit dem Platinkatalysator

Die stationären Versuche (siehe Fig. 40) zeigten, dass die Hydrierung mit dem aktivierten Pt-Kontakt bei niedrigen Reaktionstemperaturen streng nach 1. Ordnung verläuft. Bei höherer Reaktionstemperatur wird die globale Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend durch den Stofftransport (Gasfilmdiffusion) limitiert. Somit ist ein allgemeines theoretisches Modell für eine Reaktion erster Ordnung mit Filmdiffusionseinfluss zu entwickeln.

Da es sich beim verwendeten Platinkatalysator (siehe S. 57) um einen nichtporösen Kontakt handelte, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf das Reaktorvolumen, sondern auf die Katalysatoroberfläche bezogen.

87)

$$r_E' = \frac{1}{F} \cdot \frac{dN_E}{dt} = k' \cdot c_s = \frac{V_R}{F} \cdot r_E = k \cdot \frac{V_R}{F} \cdot c_s$$

r_E = Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf Reaktorvolumen (mol/cm³·sec)

r_E' = Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf Katalysatoroberfläche (mol/cm²·sec)

k = Geschwindigkeitskonstante für r_E (sec⁻¹)

k' = Geschwindigkeitskonstante für r_E' (cm/sec)

F = Katalysatoroberfläche (cm²)

V_R = $V \cdot \theta$ (cm³)

c_s = Konzentration des Eduktgases an der Katalysatoroberfläche (mol/cm³)

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt somit im Bereich der chemischen Reaktionskontrolle:

$$88) \quad r'_E = k' \cdot c_S$$

Im Bereich der Stofftransportkontrolle gilt:

$$89) \quad r'_E = k_m \cdot (c_g - c_S)$$

c_g = Eduktgaskonzentration im Hauptstrom
(mol/cm³)

k_m = Stoffübergangskoeffizient (cm/sec)

Im stationären Fall kann Gl. (88) mit (89) gleichgesetzt werden und es ergibt sich für c_S :

$$90) \quad c_S = \frac{k_m \cdot c_g}{(k' + k_m)}$$

Setzt man die obige Beziehung in Gl. (88) ein, so erhält man folgenden Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit r'_E :

$$91) \quad r'_E = \frac{1}{(1/k' + 1/k_m)} \cdot c_g$$

Wird r'_E durch die Umsatzvariable X_E ausgedrückt, so ergibt sich:

92)

$$-\frac{l}{F} = \frac{d(N_{E0} \cdot (1-X_E))}{dt} = \frac{l}{(1/k' + 1/k_m)} \cdot c_{E0} \cdot (1-X_E)$$

bzw.

93)

$$\frac{N_{E0}}{F} \cdot \frac{dX_E}{d\tau} = \frac{l}{(1/k' + 1/k_m)} \cdot \frac{N_{E0}}{V_R} \cdot (1-X_E)$$

und nach Umformung:

94)

$$\frac{dX_E}{d\tau} = \frac{l}{(1/k' + 1/k_m)} \cdot a \cdot (1 - X_E)$$

wobei: $a = F/V_R \quad (\text{cm}^{-1})$

Aus Gl. (87) ergibt sich folgende Beziehung zwischen k' und k :

$$k' = k \cdot \frac{V_R}{F} = k/a$$

Durch Einsetzen der obigen Beziehung in Gl. (94) erhält man:

$$95) \quad \frac{dX_E}{d\tau} = \frac{1}{(1/k + 1/k_m \cdot a)} \cdot (1 - X_E)$$

bzw.

$$96) \quad \frac{dX_E}{d\tau} = k^* \cdot (1 - X_E)$$

wobei:

$$97) \quad k^* = \frac{1}{(1/k + 1/k_m \cdot a)}$$

Durch Integration der Modellgleichung (96) erhält man:

$$98) \quad -\ln(1 - X_E) = k^* \cdot \tau$$

Die mittlere Verweilzeit wurde für die Versuche mit dem Platin-Plattenkatalysator wie folgt definiert:

$$99) \quad \tau = \frac{L}{v} = \frac{L \cdot Q}{v \cdot Q} = \frac{V_R}{V^*}$$

Q = Reaktorquerschnittsfläche (cm²)

L = Länge der Katalysatorplatte (cm)

v = mittlere Gasgeschwindigkeit (cm/sec)

Die graphische Darstellung der stationären Versuchsergebnisse (Fig. 40) zeigt, dass k^* nur bei tiefer Reaktionstemperatur, d.h. im Bereich der chemischen Reaktionskontrolle, als konstant betrachtet werden darf. (Gerade im $-\ln(1-X_E)$ versus τ Diagramm).

Bei höheren Reaktionstemperaturen muss k^* in einem funktionalen Zusammenhang mit V^* bzw. τ stehen. Im nachstehenden Abschnitt sollen die funktionalen Beziehungen zwischen k^* , k_m , k , τ , T und P abgeklärt werden.

Temperatureinfluss

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist stark (Arrhenius) temperaturabhängig, während der Stoffübergangskoeffizient nur wenig temperaturabhängig ist. Demzufolge wird in der Modellentwicklung in erster Näherung angenommen, dass k_m im Temperaturbereich 20-180° C temperaturunabhängig ist.

Druckeinfluss

Um den Einfluss des Totaldruckes auf die Umsatz-Verweilzeitfunktion abzuklären, wurden mehrere Messreihen (siehe Fig. 42) bei verschiedenem Totaldruck, sonst aber analogen Versuchsbedingungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Totaldruck einen sehr geringen Einfluss auf die Umsatz-Verweilzeitfunktion ausübt (vgl. Fig. 42). In der weiteren Modellentwicklung konnte daher der Einfluss des Totaldruckes vernachlässigt werden.

2.3.1 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Stoffübergangskoeffizient.

Da der Stoffübergangskoeffizient wesentlich von der Strömungsart abhängt, wurde zuerst die Reynoldszahl für den maximalen Durchsatz V^* , welcher bei den Experimenten auftrat bestimmt.

Re für reine Rohrströmung (ohne Platte)

$$100) \quad Re_m = \frac{v_m \cdot d}{\gamma}$$

Re_m = maximale Reynoldszahl (-)

v_m = maximale mittlere Gasgeschwindigkeit
(0.53 m/sec)

d = Reaktorrohrdurchmesser (0.02 m)

γ = kinematische Viskosität ($14.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$)

Durch Einsetzen der angegebenen numerischen Werte in Gl. (100) wird Re_m :

$$Re_m = 757 < 2300 = Re_k$$

Die reine Rohrströmung wäre somit laminar.

Re für reine Grenzschichtströmung an der Platte

$$101) \quad Re_m = \frac{v_m \cdot L}{\gamma}$$

L = Länge der Katalysatorplatte (0.1 m)

daraus folgt:

$$\text{Re}_m = 3.78 \cdot 10^3 < 3.2 \cdot 10^5 = \text{Re}_k$$

Aus der obigen Beziehung folgt, dass auch die reine Grenzschichtströmung an der Platte laminar wäre.

Die beiden berechneten Reynoldszahlen zeigen, dass sowohl die reine Rohrströmung (ohne Platte), wie auch die reine Grenzschichtströmung an der Platte (ohne Rohr) im laminaren Bereich lagen.

Nach BRAUER (60) gilt für die ebene Platte bei laminarer Grenzschichtströmung folgende Beziehung für die mittlere Sherwoodzahl:

$$102) \quad \text{Sh} = \frac{k_m \cdot d}{D} = 0.332 \cdot [f(\text{Sc})]^{-1} \cdot \text{Re}^{0.5}$$

Sc = Schmidt'sche Zahl

Zusammen mit der Definition (101) kann für die obige Gleichung die nachstehende Proportionalitätsbeziehung geschrieben werden:

$$103) \quad k_m \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}} \quad \text{bzw.} \quad k_m = \frac{1}{B'} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}}$$

wobei: B' = Proportionalitätskonstante

Durch Einsetzen des in Gl. (103) gegebenen funktionellen Zusammenhanges zwischen k_m und τ in

Gl. (95) ergibt sich:

$$104) \quad \frac{dX_E}{d\tau} = \frac{1}{(A + B\sqrt{\tau})} \cdot (1 - X_E)$$

wobei: $A = 1/k$ und $B = B'/a$

Die erhaltene Differentialgleichung kann durch Separation der Variablen gelöst werden:

$$\int_0^{X_E} \frac{dX_E}{(1-X_E)} = \int_0^{\tau} \frac{d\tau}{(A + B\sqrt{\tau})}$$

$$= \int_0^{\tau} \frac{A - B\sqrt{\tau}}{(A^2 - B^2\tau)} \cdot d\tau$$

$$= \int_0^{\tau} \frac{A \cdot d\tau}{(A^2 - B^2\tau)} - \int_0^{\tau} \frac{B\sqrt{\tau} \cdot d\tau}{(A^2 - B^2\tau)}$$

Nach Auflösung der Integrale und einigen Umformungen kommt man auf die nachstehende Gleichung für X_E : (105)

$$X_E = -\text{EXP} \left(\frac{A}{B^2} \cdot \left[\ln |A^2 - B^2 \tau| - \frac{2\sqrt{\tau}}{B} + \frac{A}{B^2} \cdot \ln \left| \frac{A+B\sqrt{\tau}}{A-B\sqrt{\tau}} \right| - \frac{A}{B^2} \cdot \ln(A^2) \right] \right) + 1$$

Mit der Beziehung (105) wurde für die Versuchserie A2 (siehe Fig. 40) eine nichtlineare Regression durchgeführt.

Diskussion der Regressionsresultate

Wie aus dem Output des Programmes (vgl. Fig. 50 a, b und c) ersichtlich ist, musste das Modell verworfen werden, und zwar aus folgenden Gründen:

- Grosse Abweichungen zwischen Modell und Experiment
- Die Restdifferenzen sind nicht normal verteilt.
- Die experimentellen Fehler sind nicht unabhängig vom Wert der Zielfunktion
- Ein T-Wert ist null.

Dieses negative Resultat überrascht deshalb, weil sich die Beziehung (105) auf rein theoretischer Basis herleiten liess, unter der Voraussetzung einer laminaren Grenzschichtströmung.

Demzufolge muss angenommen werden, dass diese Voraussetzung in unserer experimentellen Situation nicht erfüllt ist. Anscheinend verhält sich die Strömung im Reaktorsystem "Rohr/Platte" nicht laminar, obwohl die für das Rohr oder die Platte berechnete Reynoldszahl unter der entsprechenden kritischen Reynoldszahl liegt, wie vorgängig bewiesen wurde.

In der weiteren Modellentwicklung wurde deshalb versucht, dieses komplexe, theoretisch schwierig zu behandelnde Strömungssystem durch einen geeigneten empirischen Ansatz zu erfassen.

Fig. 50.a Regressionsresultate

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM
 DEP.VAR.: MIN Y = 0. MAX Y = 23.200E-02 RANGE Y = 23.200E-02

IND.VAR(IT)	NAME	COEF. B(IT)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS
					LOWER UPPER
1	A	15.00040E-01	10.33E-02	14.5	12.80E-01 17.20E-01
2	B	86.10298E-09	81.11E-04	.0	-17.28E-03 17.28E-03

NO. OF OBSERVATIONS 17
 NO. OF COEFFICIENTS 2
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 15
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .02147617
 RESIDUAL MEAN SQUARE .00045123
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .00691839

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----		-----ORDERED BY RESIDUALS-----	
OBS. NO.	OBS. Y	OBS. Y	ORDERED RESID.
1	0.000	0.000	-.000
2	0.000	0.000	-.000
3	0.000	0.000	-.000
4	0.000	0.000	-.000
5	0.000	0.000	-.000
6	.232	.150	-.004
7	.226	.180	-.006
8	.218	.198	-.006
9	.208	.137	-.009
10	.199	.209	-.017
11	.180	.051	-.020
12	.150	.061	-.020
13	.128	.040	-.021
14	.083	.083	-.027
15	.061	.219	-.028
16	.051	.226	-.039
17	.040	.232	-.050

Fig. 50.b Summenkurve der Restdifferenzen

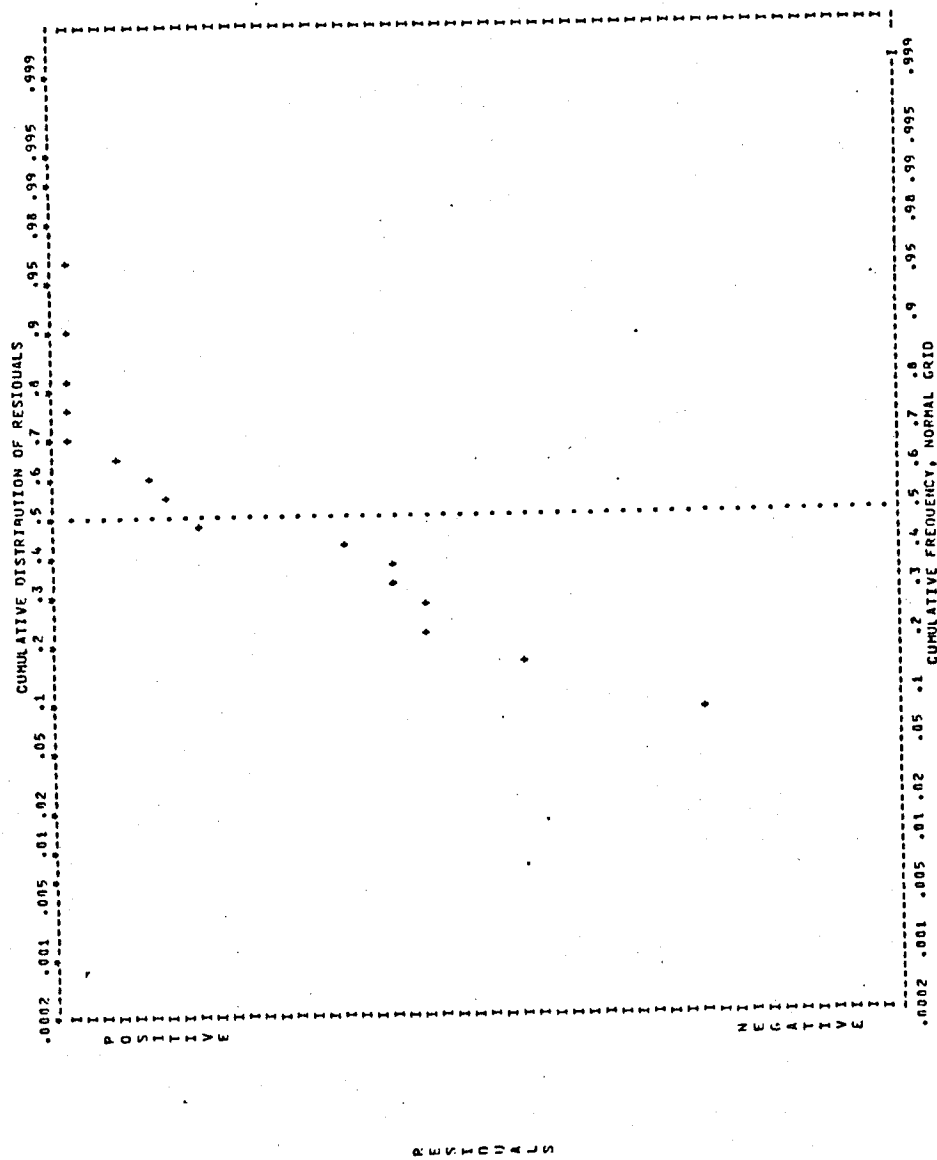
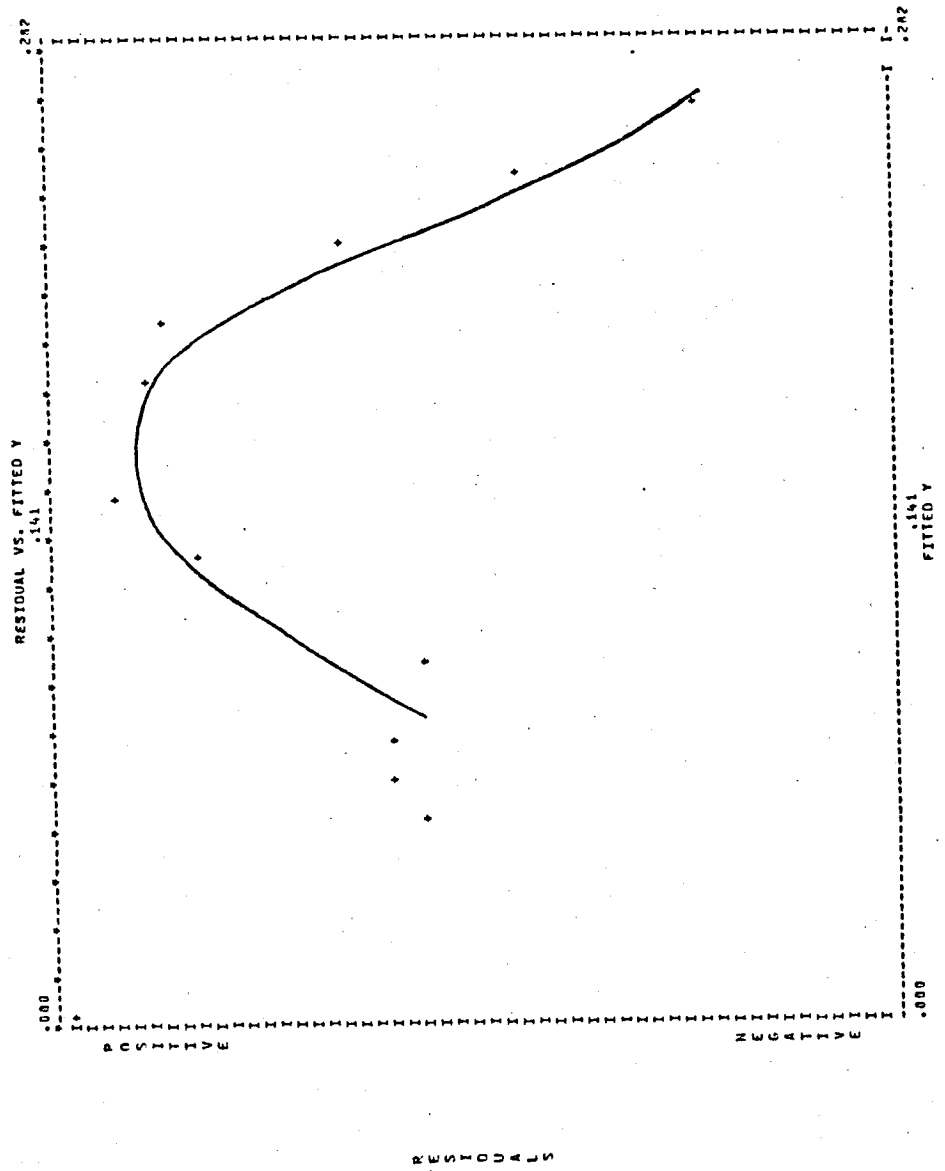


Fig. 50.c Restdifferenzen versus Funktionswert



Ansatz für $k_m = k_m(\tau)$

Da keine theoretische Beziehung für die Berechnung der Grenzschichtdicke bzw. der Stoffübergangszahl für das komplexe geometrische System "Platte/Rohr" angewendet werden konnte, musste $k_m(\tau)$ durch einen empirischen Ansatz angenähert werden. Die Kriterien für die Güte des empirischen Ansatzes für $k_m(\tau)$ waren:

- Die experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, sowie die Aktivierungsenergie mussten durch das Modell so genau wie möglich ermittelt werden.
- Die experimentell bestimmten Umsatz-Verweilzeitkurven mussten durch das Modell so genau wie nur möglich beschrieben werden.

Von sämtlichen geprüften empirischen Ansätzen für $k_m = k_m(\tau)$ erwies sich der nachstehende als der einzige, welcher die obigen Kriterien erfüllt.

$$106) \quad k^* = \frac{1}{(A + 2B\tau + C\tau^2)}$$

Durch Vergleich mit der Definitionsgleichung für k^* (97) ergibt sich:

$$107) \quad 1/k = A \quad \text{und} \quad 1/k_m a = C\tau^2 + 2B\tau$$

Setzt man die Beziehung (106) in die ursprüngliche Modellgleichung (95) ein, so erhält man:

$$108) \quad \frac{dX_E}{d\tau} = \frac{1}{(A + 2B\tau + C\tau^2)} \cdot (1 - X_E)$$

Die Separation der Variablen ergibt:

$$109) \quad \int_0^{X_E} \frac{dX_E}{(1 - X_E)} = \int_0^{\tau} \frac{d\tau}{(A + B\tau + C\tau^2)}$$

Durch Auflösen der Integrale folgt für X_E : (110)

$$X_E = - \text{EXP} \left[- \frac{1}{\sqrt{AC-B^2}} \cdot \text{arctg} \frac{C\tau + B}{\sqrt{AC-B^2}} + \frac{1}{\sqrt{AC-B^2}} \cdot \text{arctg} \frac{B}{\sqrt{AC-B^2}} \right] + 1$$

wobei : $AC > B^2$ erfüllt sein muss.

Für die stationäre Versuchserie A1 - A6 (siehe Fig. 40) wurden mit der Modellgleichung (110) nichtlineare Regressionen ausgeführt, wobei die Koeffizienten A, B und C bestimmt wurden.

2.3.2 Diskussion der Regressionsresultate

Die Resultate der mit der obigen Modellgleichung durchgeführten nichtlinearen Regressionen (siehe Fig. 51.a-f bzw. Fig. 52.a-c) zeigen, dass sich die experimentell bestimmten Umsatz-Verweilzeitfunktionen alle sehr genau mit dem theoretischen Modell beschreiben lassen.

Um eine weitere Aussage über die Modellgüte zu machen, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k aus dem Regressionsparameter A gemäss Gl. (107) berechnet und mit den experimentellen k -Werten verglichen (siehe Tabelle 7).

Tab. 7

Messreihe	A (sec)	$k = 1/A$ (sec ⁻¹)	k_{exp} (sec ⁻¹)	T °C
A1	1.38	0.72	0.52	172
A2	1.81	0.55	0.42	143
A3	1.87	0.53	0.32	112
A4	2.80	0.35	0.26	99
A5	7.35	0.13	0.11	60
A6	35.2	0.028	0.028	21

Die Tabelle 6 zeigt, dass das Modell (110) ziemlich gute Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k liefert.

Bei höheren Reaktionstemperaturen werden die theoretisch bestimmten k -Werte deshalb etwas ungenauer geschätzt, weil vor allem Datenpaare aus dem geradlinigen Teil der X_E versus τ Kurve zur Schätzung von k beitragen. Je gekrümmter die X_E versus τ Kurven sind, desto kürzer ist der geradlinige Teil und desto weniger Datenpaare tragen zur Schätzung von k bei, so dass als Folge diese ungenauer wird.

Ein Vergleich zwischen experimentell und theoretisch ermittelter Aktivierungsenergie zeigt, dass auch die Aktivierungsenergie durch das Modell gut geschätzt wird.

$$E_{\text{exp}} = \underline{5.2 \text{ kcal/mol}} \quad E_{\text{theor.}} = \underline{5.7 \text{ kcal/mol}}$$

Fig. 51.a Regressionsresultate der Messreihe A1

Messreihe A1 T = 172° C

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

DEP.VAR.: MIN Y = 10.500E-01 MAX Y = 26.800E-02 RANGE Y = 25.750E-02

95 CONFIDENCE LIMITS
 LOWER UPPER
 12.26E-01 15.41E-01
 31.13E-02 18.37E-01
 10.12E+00 13.76E+00

T-VALUE
 18.6
 3.0
 13.9

S.E. COEFF.
 74.33E-03
 36.00E-02
 95.82E-02

COEF.(I)
 13.3370E-01
 10.74370E-01
 11.93975E+00

ING.VAR(I) NAME
 1 A
 2 B
 3 C

NO. OF OBSERVATIONS 19
 NO. OF COEFFICIENTS 3
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 16
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00323756
 RESIDUAL MEAN SQUARE .0001049
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .0016771

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----				-----ORDERED BY RESIDUALS-----			
OBS. NO.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL	OBS. NO.	OBS. Y	FITTED	ORDERED RESID.
1	.268	.273	-.005	1	.084	.077	.007
2	.267	.271	-.004	2	.261	.259	.002
3	.266	.268	-.002	3	.255	.254	.001
4	.264	.263	.001	4	.258	.257	.001
5	.262	.262	.000	5	.264	.263	.001
6	.261	.260	.001	6	.042	.041	.001
7	.258	.257	.001	7	.262	.262	.000
8	.255	.254	.001	8	.238	.238	.000
9	.250	.250	.000	9	.245	.245	.000
10	.245	.245	.000	10	.184	.184	.000
11	.238	.238	.000	11	.250	.250	.000
12	.211	.227	-.016	12	.011	.011	.000
13	.194	.211	-.017	13	.227	.227	.000
14	.120	.134	-.014	14	.021	.022	-.001
15	.094	.123	-.029	15	.210	.211	-.001
16	.042	.077	-.035	16	.266	.268	-.002
17	.021	.041	-.020	17	.271	.271	-.004
18	.011	.022	-.011	18	.268	.273	-.005
19	.011	.011	.000	19	.120	.128	-.008

Fig. 51.b Regressionsresultate der Messreihe A2

Messreihe A2 T = 143° C

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

DEP.VAR. : MIN Y = 60.000E-03 MAX Y = 26.300E-02 RANGE Y = 20.300E-02

IND. VAR (I)	NAME	COEF. B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	LOWER	UPPER
1	A	16.19932E-01	11.96E-02	15.2	15.67E-01	20.71E-01
2	B	30.85498E-03	45.75E-02	.1	-93.44E-02	99.61E-02
3	C	12.64414E+00	91.67E-02	13.8	10.71E+00	14.58E+00

95 CONFIDENCE LIMITS

NO. OF OBSERVATIONS 20

NO. OF COEFFICIENTS 3

RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 17

RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00357445

RESIDUAL MEAN SQUARE .00001278

RESIDUAL SUM OF SQUARES .00021720

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----		-----ORDERED BY RESIDUALS-----	
OBS. NO.	OBS. Y	OBS. Y	ORDERED RESID.
.060	.064	.120	.006
.120	.114	.255	.005
.190	.192	.254	.004
.202	.205	.257	.004
.212	.214	.248	.002
.220	.222	.242	.002
.232	.233	.260	.001
.242	.240	.150	.001
.248	.246	.233	.001
.254	.250	.190	.002
.257	.253	.220	.002
.260	.255	.262	.002
.260	.259	.172	.002
.260	.262	.212	.002
.261	.264	.202	.003
.262	.266	.261	.004
.262	.267	.262	.004
.263	.268	.060	.004
.150	.149	.262	.005
.172	.174	.263	.005

Fig. 51.c Regressionsresultate der Messreihe A3

Messreihe A3 T = 112° C

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

DEP.VAR.: MIN Y = 56.000E-03 MAX Y = 25.800E-02 RANGE Y = 20.200E-02

INU.VAR(I)	NAME	COEF.(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS	
				LOWER	UPPER	
1	A	18.73442E-01	60.06E-03	31.2	17.19E-01	20.28E-01
2	B	23.01785E-01	24.22E-02	9.8	17.39E-01	29.84E-01
3	C	47.53577E-01	48.62E-02	9.8	35.04E-01	60.04E-01

NO. OF OBSERVATIONS 8
 NO. OF COEFFICIENTS 3
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 5
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00134805
 RESIDUAL MEAN SQUARE .0000182
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .0000909

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----		-----ORDERED BY RESIDUALS-----	
OBS. NO.	OBS. Y	OBS. Y	ORDERED RESID. SEQ.
1	.258	.095	1
2	.252	.056	2
3	.242	.242	3
4	.225	.252	4
5	.193	.146	5
6	.146	.225	6
7	.095	.260	7
8	.056	.198	8

Fig. 51.d Regressionsresultate der Messreihe A4

Messreihe A4 T = 99° C

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

DEP.VAR.: MIN Y = 21.009E-03 MAX Y = 23.600E-02 RANGE Y = 21.500E-02

IND.VAR(I)	NAME	COEF.(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	A	23.39669E-01	63.30E-03	44.9	26.85E-01	29.95E-01
2	B	10.99079E-01	20.29E-02	5.4	60.17E-02	15.94E-01
3	C	59.29269E-01	36.72E-02	15.9	49.31E-01	67.28E-01

NO. OF OBSERVATIONS	NO. OF COEFFICIENTS	RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM	RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE	RESIDUAL MEAN SQUARE	RESIDUAL SUM OF SQUARES
9	3	6	.00097803	.00000036	.00000574

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----		-----ORDERED BY RESIDUALS-----	
09S. NO.	09S. Y	09S. Y	ORDERED RESID.
1	.236	.076	.075
2	.225	.182	.181
3	.209	.159	.158
4	.181	.236	.236
5	.159	.021	.021
6	.125	.225	.225
7	.075	.040	.041
8	.021	.208	.209
9	.041	.124	.125

Fig. 51.e Regressionsresultate der Messreihe A5



Messreihe A5

T = 60° C

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

DEP.VAR.: MIN Y = 24.000E-03 MAX Y = 15.600E-02 RANGE Y = 13.200E-02

IND. VAR.(I)	NAME	COEF.B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS	
					LOWER	UPPER
1	A	73.20492E-01	56.54E-02	12.9	55.21E-01	91.20E-01
2	B	25.00566E-02	12.66E-01	.2	-37.78E-01	42.78E-01
3	C	23.94504E-01	19.21E-01	1.2	-37.20E-01	85.09E-01

NO. OF OBSERVATIONS 6
 NO. OF COEFFICIENTS 3
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 3
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00190972
 RESIDUAL MEAN SQUARE .0000365
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .00001094

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----		-----ORDERED BY RESIDUALS-----	
OBS. NO.	OBS. Y	OBS. Y	ORDERED RESID. SEQ.
	FITTED Y	FITTED	
	RESIDUAL	ORDERED RESID.	
1	.157	.096	1
2	.137	.137	2
3	.114	.114	3
4	.095	.156	4
5	.063	.062	5
6	.027	.027	6

Fig. 51.f Regressionsresultate der Messreihe A6



Messreihe A6 T = 21° C

NON-LINEAR LEAST-SQUARES CURVE FITTING PROGRAM

DEP.VAR.: MIN Y = 70.000E-04 MAX Y = 10.600E-02 RANGE Y = 99.000E-03

IND.VAR(I)	NAME	COEF. (I)	S.E. COEF.	T-VALUE	95 CONFIDENCE LIMITS
					LOWER UPPER
1	A	35.23752E+00	59.03E-01	6.1	20.32E+00 50.16E+00
2	B	12.52031E-02	43.75E-01	.0	-11.12E+00 11.37E+00
3	C	41.39503E-03	23.59E-01	.0	-60.25E-01 61.08E-01

NO. OF OBSERVATIONS 9
 NO. OF COEFFICIENTS 3
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 5
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE .00329984
 RESIDUAL MEAN SQUARE .0001089
 RESIDUAL SUM OF SQUARES .00005444

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----		-----ORDERED BY RESIDUALS-----	
ORS. NO.	OBS. Y	OBS. Y	ORDERED RESID. SEQ.
	FITTED Y	FITTED	
	RESIDUAL		
1	.135	.105	.001
2	.033	.028	.000
3	.031	.093	-.000
4	.053	.041	-.000
5	.055	.081	-.001
6	.041	.054	-.001
7	.023	.055	-.002
8	.014	.007	-.007

Fig. 52.a Summenkurve der Restdifferenzen für Messreihe A2

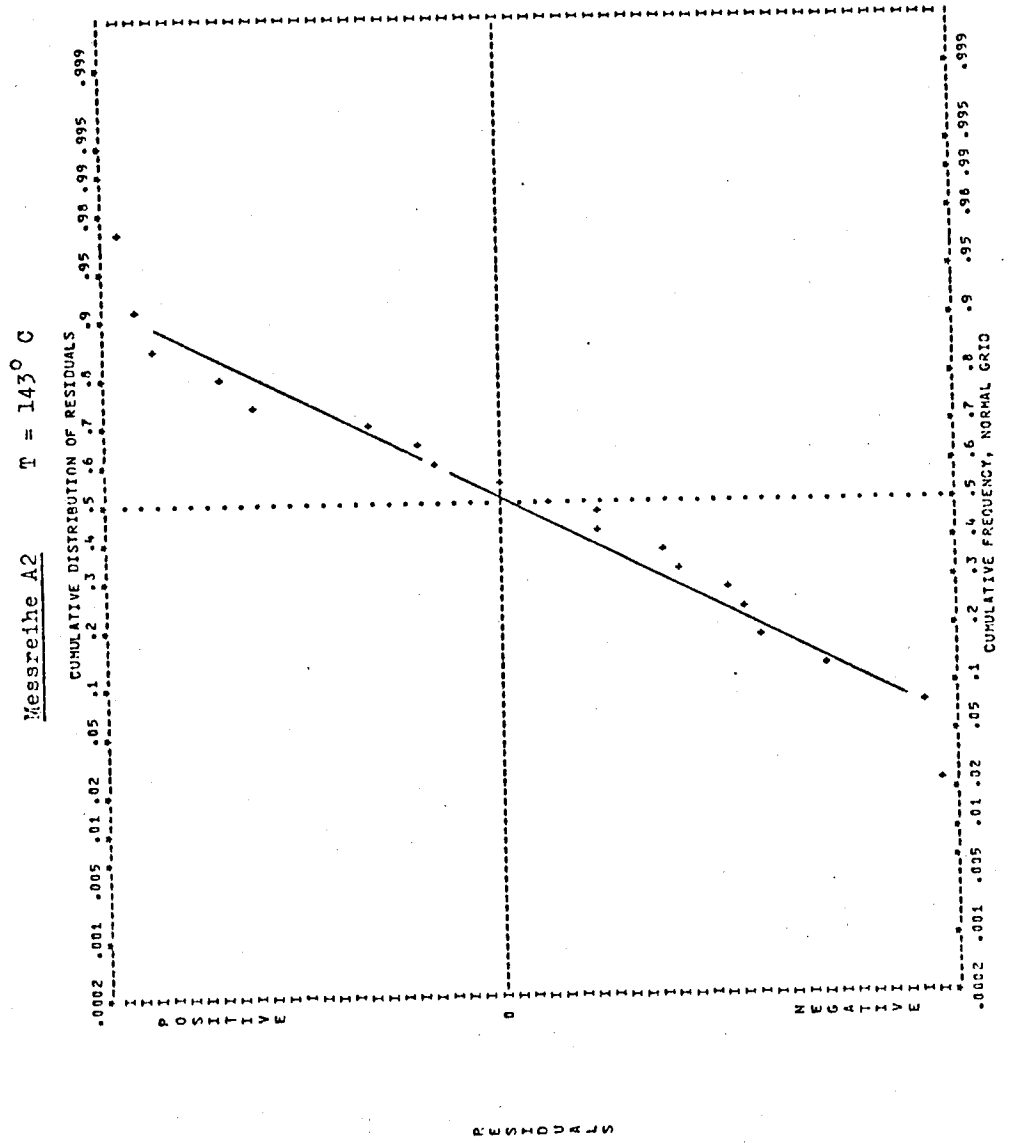


Fig. 52.b Summenkurve der Restdifferenzen für
Messreihe A4

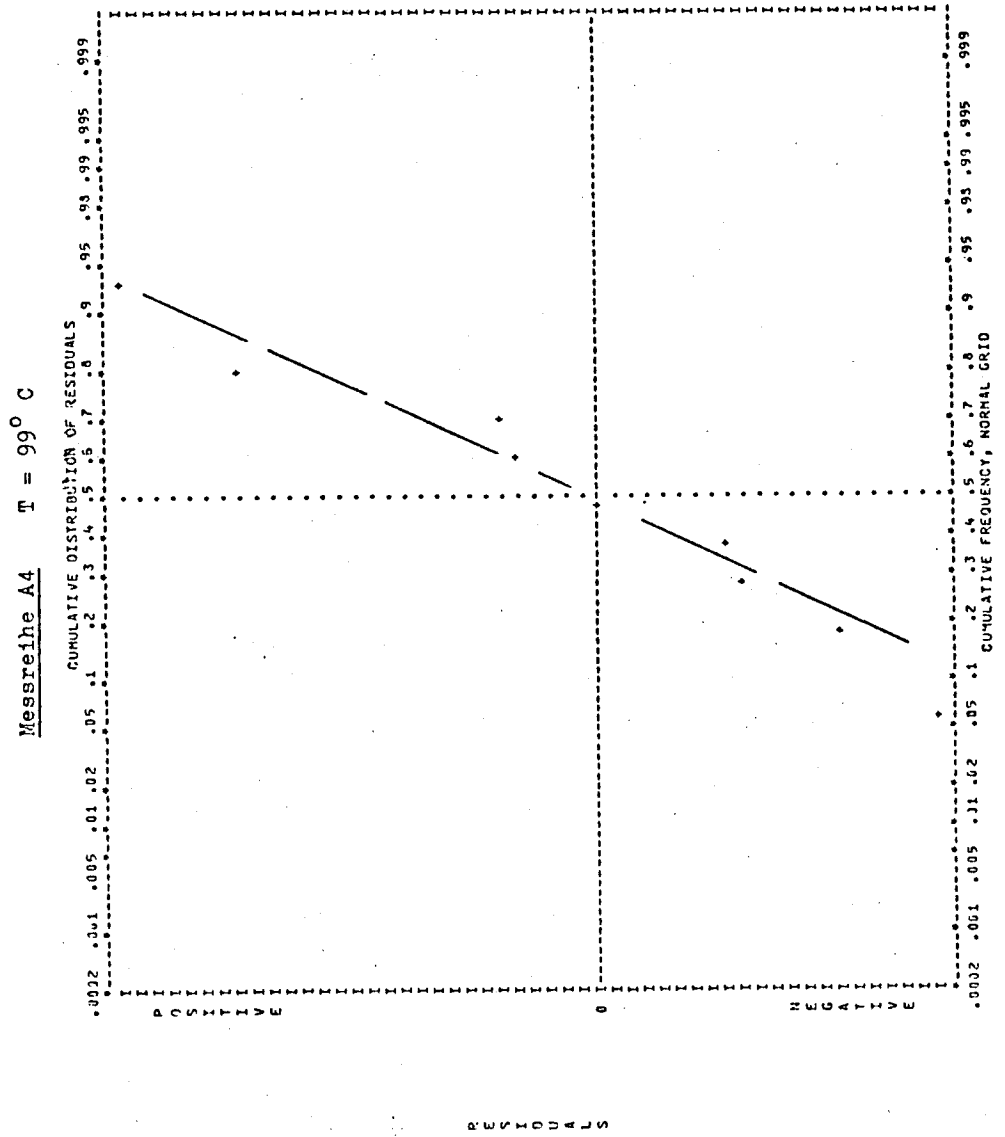
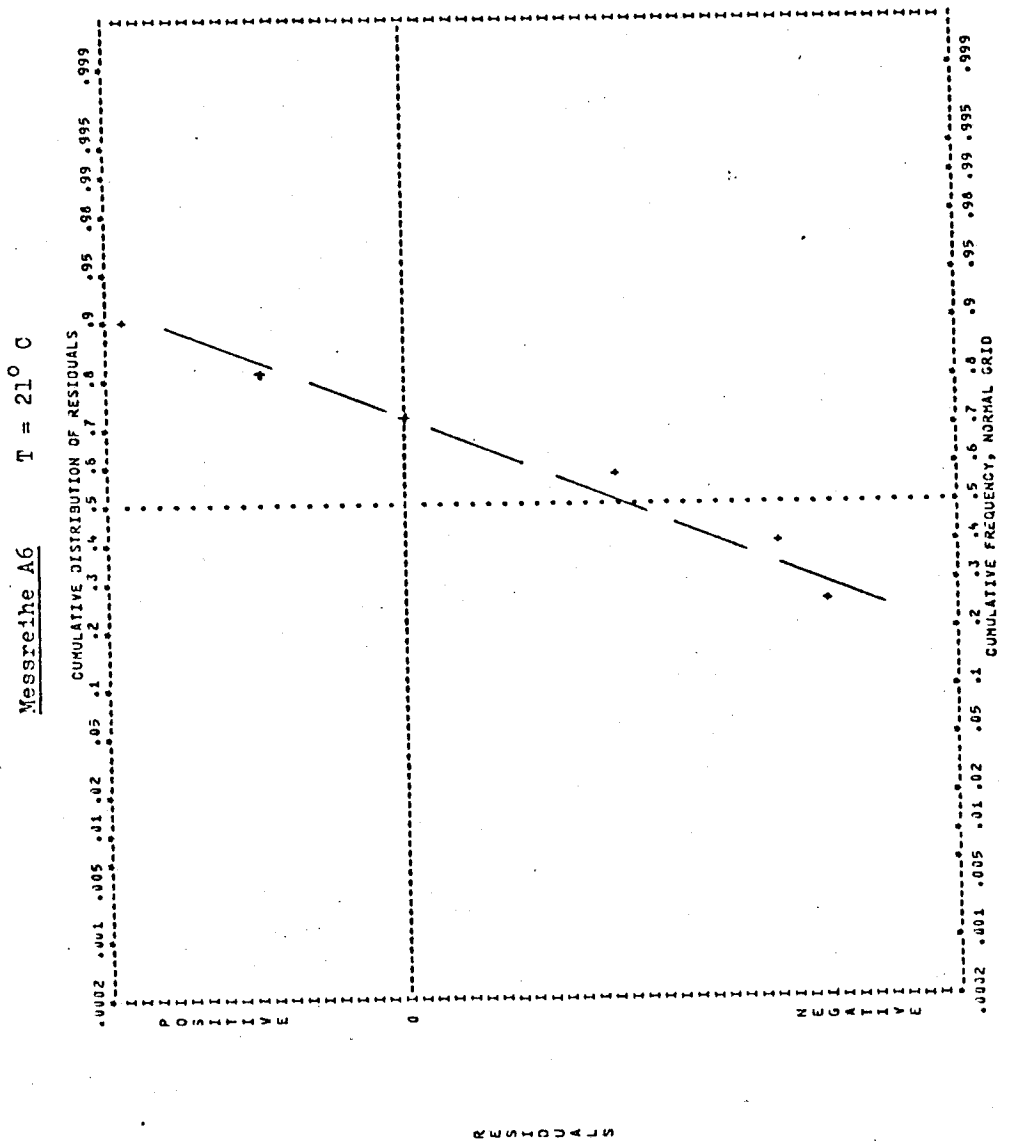


Fig. 52.c Summenkurve der Restdifferenzen für die Messreihe A6



3. Instationäres Strömungsmodell

Aus der schematischen Darstellung des Gesamtmodells (S. 122) geht hervor, dass für das instationäre Modell die Funktion $V^*(t)$ bzw. $\tau(t)$ in analytischer Form benötigt wird.

3.1 Zeitliche Abhängigkeit des Gasdurchsatzes

Wie in III.2 (S. 52) erwähnt, wurde jeweils der zeitliche Verlauf des instationären Gasdurchsatzes im Reaktor mit einer Messdrossel, welche an einen Differenzdrucktransmitter angeschlossen war, gemessen.

In Fig. 28 (S. 90) sind zwei typische Beispiele für den zeitlichen Verlauf des Gasdurchsatzes, wie sie vom Schreiber registriert wurden, wiedergegeben. Fig. 53 (siehe folgende Seite) zeigt die charakteristische Form, welche sämtliche $V^*(t)$ -Kurven aufwiesen.

In Fig. 53 verwendete Symbole:

V_{ma}^*	=	maximaler, während einer Pulsperiode auftretender Gasdurchsatz (ccm/sec)
V_{mi}^*	=	minimaler, während einer Pulsperiode auftretender Gasdurchsatz (ccm/sec)
V_s^*	=	stationärer Gasdurchsatz (ccm/sec)
S	=	Strömungszeit (sec) Definition siehe S. 77
K	=	Kompressionszeit (sec)

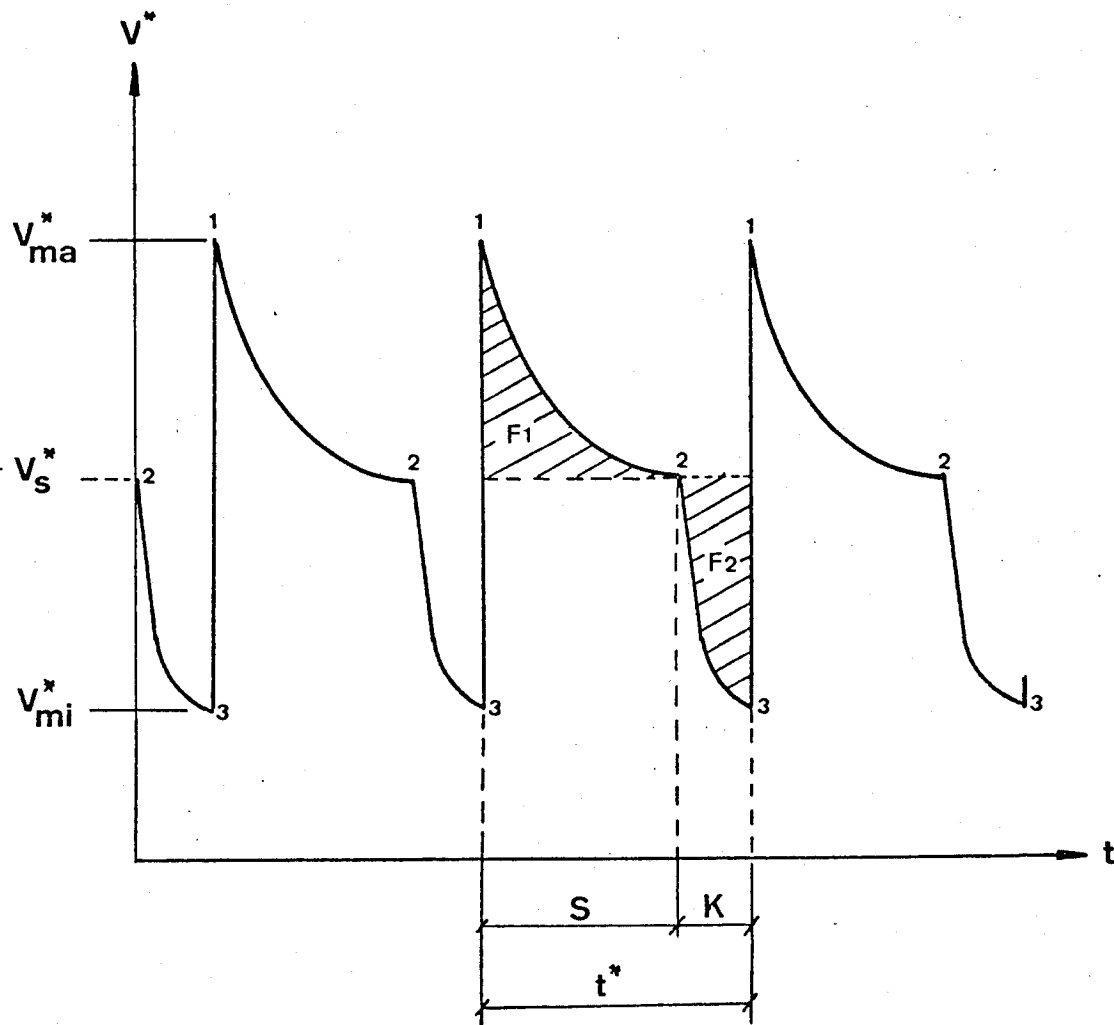


Fig. 53 Gasdurchsatz in Funktion der Zeit bei instationärer Betriebsart

Auf S. 52 wurde die Pulserzeugung kurz beschrieben. Eine Pulsperiode kann in folgende Phasen unterteilt werden (vgl. Fig. 53).

1. Einströmphase

Das Magnetventil vor dem Reaktor öffnet sich, und das komprimierte Gas strömt schlagartig, mit relativ hoher Geschwindigkeit in den Reaktor (V_{ma}^*).

1-2 Strömungsphase

Der Gasdurchsatz nimmt exponentiell ab, um schliesslich den stationären Wert V_S^* zu erreichen.

2-3 Kompressionsphase

Das Magnetventil vor dem Reaktor schliesst, und das Gas im Apparaturteil vor dem Reaktor wird langsam auf den am Reduzierventil der Eduktgasbombe eingestellten Druck komprimiert.

Gleichzeitig strömt das sich im Reaktor befindliche Gas durch ein Drosselsystem nach aussen, wobei der Gasdurchsatz vom Wert V_S^* exponentiell auf den Wert V_{mi}^* sinkt.

3.2 Analytische Funktion für die zeitliche Abhängigkeit des Gasdurchsatzes

Eine genaue Analyse der gemessenen $V^*(t)$ -Kurven zeigte, dass es sich bei den Ausströmvorgängen jeweils um Exponentialgesetze der folgenden Form handelte:

$$111) \quad V^*(t) = V_0^* \cdot e^{-t/z}$$

wobei die Konstante z die Zeit (sec) angibt, während welcher der Durchsatz V_0^* auf den e -ten Teil absinkt. Die Zeitkonstante z konnte für jedes Pulsverhältnis experimentell gemessen werden.

Für die Strömungsphase S ergibt sich somit:

$$112) \quad V^*(t) = V_S^* + (V_{ma}^* - V_S^*) \cdot e^{-t/z}$$

wobei: z = Zeitkonstante (sec) der Strömungsphase

Analog erhält man für die Kompressionsphase:

$$113) \quad V^*(t) = V_{mi}^* + (V_s^* - V_{mi}^*) \cdot e^{-t/z}$$

wobei: z = Zeitkonstante (sec) der Kompressionsphase

Sämtliche Grössen in den obigen Beziehungen konnten aus den gemessenen $V^*(t)$ -Kurven ermittelt werden.

3.3 Ueberprüfung der analytischen Funktion für die zeitliche Abhängigkeit des Gasdurchsatzes

Wie in der Versuchsmethodik (S. 83) erwähnt, wurden alle Versuche so durchgeführt, dass bei instationärer und stationärer Betriebsart pro Zeiteinheit (t^*) die gleiche Eduktgasmenge durch den Reaktor strömte, was bei jedem Versuch auf drei verschiedene Arten (Gasuhr, Thermistor und Differenzdrucktransmitter) gemessen wurde.

Damit war die folgende Bedingung erfüllt:

$$114) \quad \int_0^{t^*} V^*(t) dt = V_s^* \cdot t^*$$

Aus der obigen Bedingung geht hervor, dass für die in Fig. 53 schraffierten Flächen

$$F1 = F2 \text{ gilt.}$$

Oder anders ausgedrückt: (115)

$$(V_{ma}^* - V_s^*) \cdot \int_0^S e^{-t/z} dt = K \cdot (V_s^* - V_{mi}^*) - (V_s^* - V_{mi}^*) \cdot \int_S^{S+K} e^{-t/z'} dt$$

Durch Integration der obigen Gleichung erhält man: (116)

$$(V_{ma}^* - V_s^*) \cdot \left[-z \cdot e^{-t/z} \right]_0^S = K \cdot (V_s^* - V_{mi}^*) - (V_s^* - V_{mi}^*) \cdot \left[-z' \cdot e^{-t/z'} \right]_S^{S+K}$$

Nach Einsetzen der Integrationsgrenzen und Division durch $(V_{ma}^* - V_s^*)$ ergibt sich:

117)

$$z \cdot (1 - e^{-S/z}) = \frac{(V_s^* - V_{mi}^*)}{(V_{ma}^* - V_s^*)} \cdot \left[K - z' (1 - e^{-K/z'}) \right]$$

Sämtliche aus den $V^*(t)$ -Kurven gemessenen Grössen (V_{ma}^* , V_s^* , V_{mi}^* sowie z und z') wurden jeweils mit der obigen Massenbilanz überprüft.

Die maximale Abweichung der Massenbilanzwerte betrug ca. 5 %. Diese Abweichung wurde aber nur bei sehr kurzen Strömungszeiten ($S = 0.15 - 0.5$ sec) festgestellt. Bei grösseren Strömungszeiten war die Abweichung wesentlich geringer (ca. 2 %).

3.4 Analytische Funktion für die zeitliche Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit

Durch Einsetzen der analytischen Funktion $V^*(t)$ in Gl. (61) ergibt sich für die Strömungsphase:

$$118) \quad \tilde{\tau}(t) = \frac{V_R}{V^*(t)} = \frac{V_R \cdot e^{t/z}}{(V_{ma}^* - V_s^*) \cdot \alpha}$$

bzw. für die Kompressionsphase:

$$119) \quad \tilde{\tau}(t) = \frac{V_R}{V^*(t)} = \frac{V_R \cdot e^{t/z}}{(V_s^* - V_{mi}^*) \cdot \alpha}$$

wobei: α = Druck- und Temperaturkorrekturfaktor

$$120) \quad \alpha = \frac{P_{me} \cdot T_R}{P_R \cdot T_{me}}$$

P_{me} = statischer Druck an der Durchsatzmesstelle (at)

P_R = statischer Druck im Reaktor (at)

T_{me} = Gastemperatur an der Durchsatzmesstelle ($^{\circ}K$)

T_R = Gastemperatur im Reaktor ($^{\circ}K$)

4. Auswertung der Versuche mit instationärem Modell

Durch numerische Integration der Gl. 64 (siehe Modellbeschreibung) wurde der aufgrund der instationären Druck- und Durchsatzverhältnisse theoretisch zu erwartende Umsatz \bar{X} berechnet. Aus dem theoretisch berechneten, und dem experimentell gemessenen Umsatz X konnte hernach Φ gemäss Gl.(66) ermittelt werden. Die Resultate sind in den nachfolgenden graphischen Darstellungen aufgezeichnet.

Fig. 54 und 55 zeigen den Einfluss der Instationären Betriebsart, wie er beim porösen Nickelkontakt auftrat. In Fig. 56 und 57 sind die Verhältnisse, wie sie sich für den nichtporösen Platinkontakt ergaben, dargestellt. Fig. 56 gibt die Verhältnisse am aktivierten (starke Stofftransportkontrolle vgl. Fig. 40), und Fig. 57 diejenige am nichtaktivierten Pt-Kontakt (keine Stofftransporteinflüsse) wieder.

Erläuterungen zu den graphischen Darstellungen:

In den graphischen Darstellungen sind jeweils \bar{X} und X_E versus S bzw. K , sowie Φ versus S bzw. K aufgetragen.

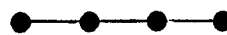


-  $\hat{=}$ experimentell bestimmte Kurven
-  $\hat{=}$ theoretisch berechnete Kurven
-  $\hat{=}$ Umsatz bei stationärer Betriebsart

Fig. 54 Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen
Resultate der Messreihe II (siehe S.94)

Versuchsbedingungen:

Katalysator : ICI 42.1 A (4 g)

$V^* = 1.8 \text{ l/min}$ $P = 0.5 \text{ atü}$

$V_R = 1.341 \text{ cm}^3$ $T_V = 171^\circ \text{ C}$

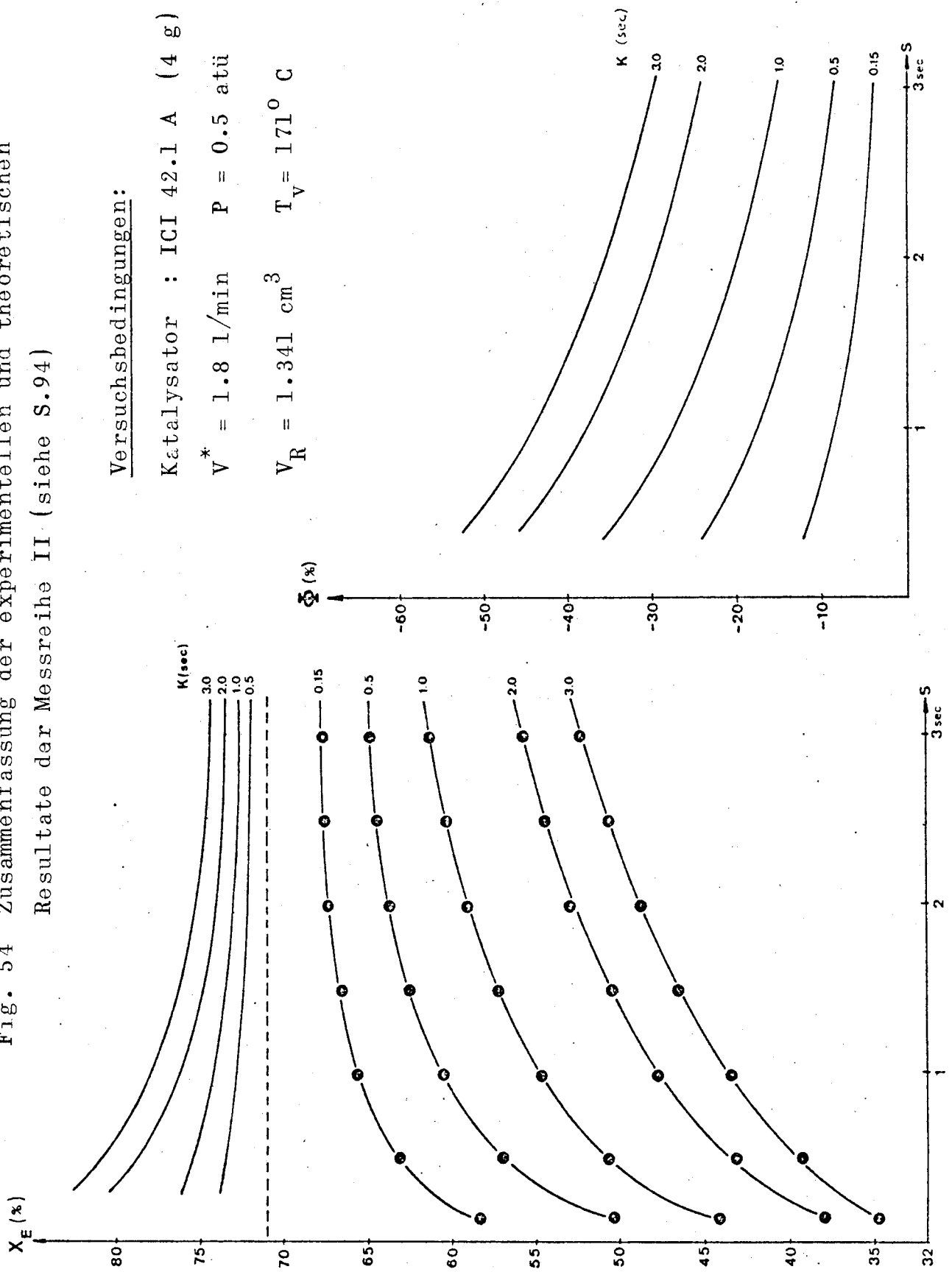
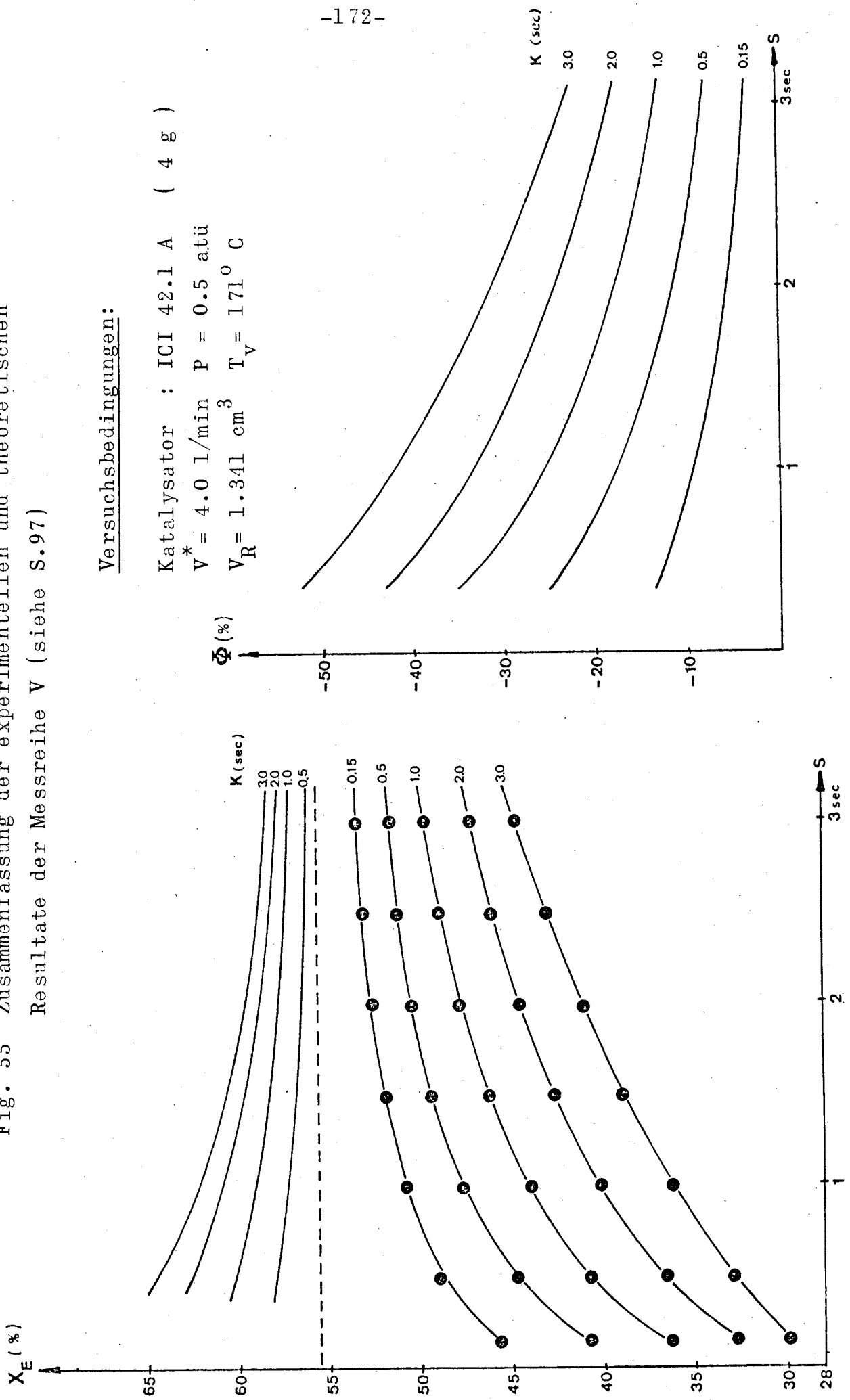


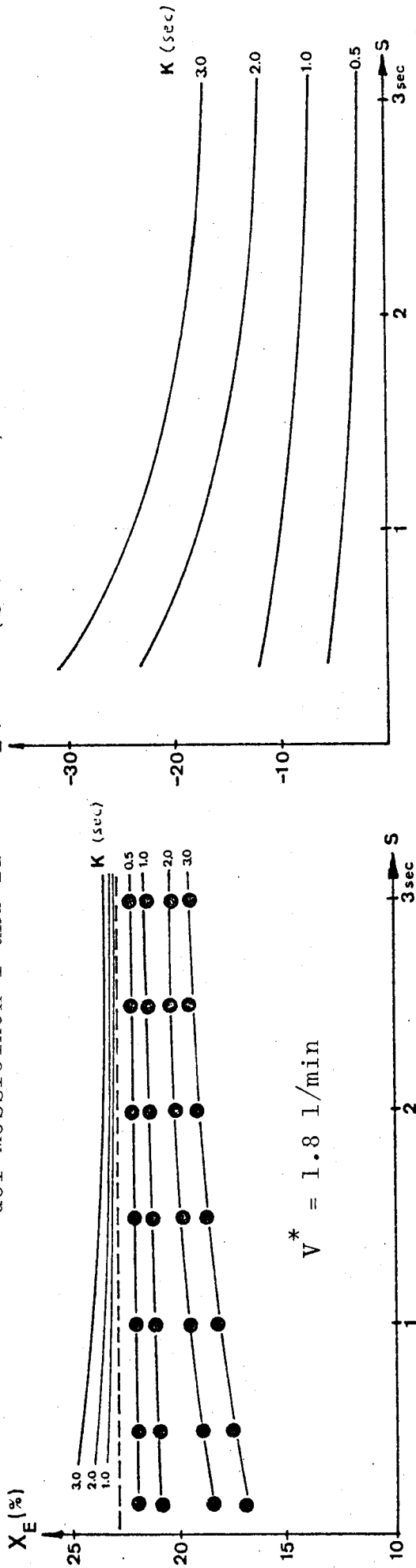
Fig. 55 Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen
 Resultate der Messreihe V (siehe S.97)



Versuchsbedingungen:

Katalysator : ICI 42.1 A (4 g)
 $V^* = 4.0$ l/min $P = 0.5$ atü
 $V_R = 1.341$ cm³ $T_V = 171^{\circ}$ C

Fig. 56 Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen Resultate der Messreihen I und II (siehe S.111)



Versuchsbedingungen von I und II:

Katalysator : Platin (aktiviert)
 $P = 0.5 \text{ atü}$ $V_R = 31.41 \text{ cm}^3$ $T_m = 172^\circ\text{C}$

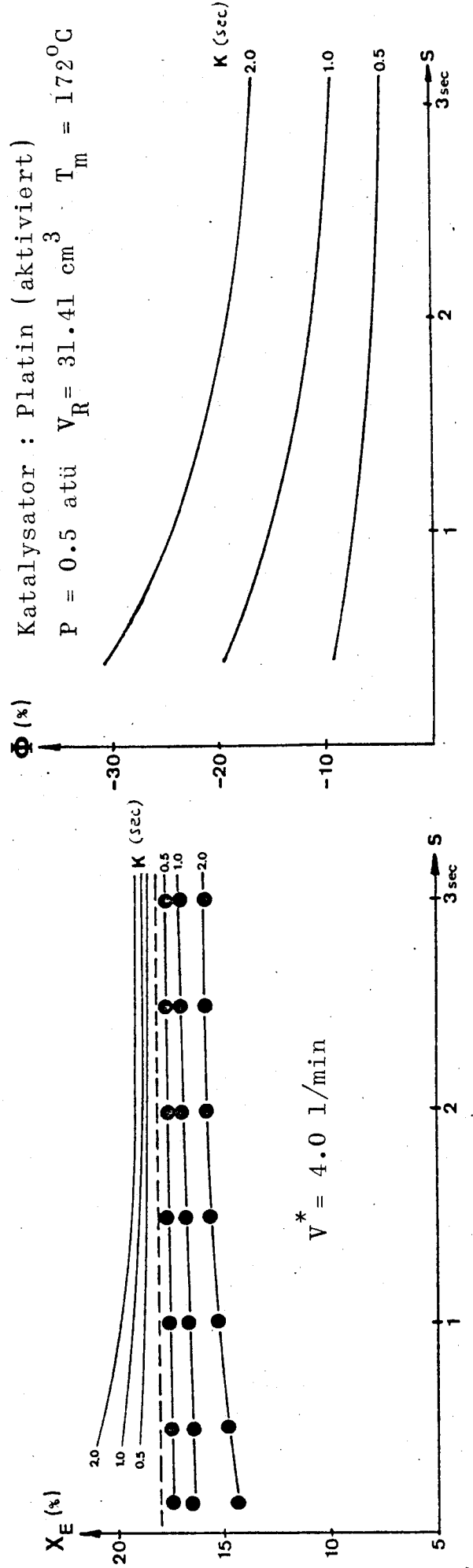
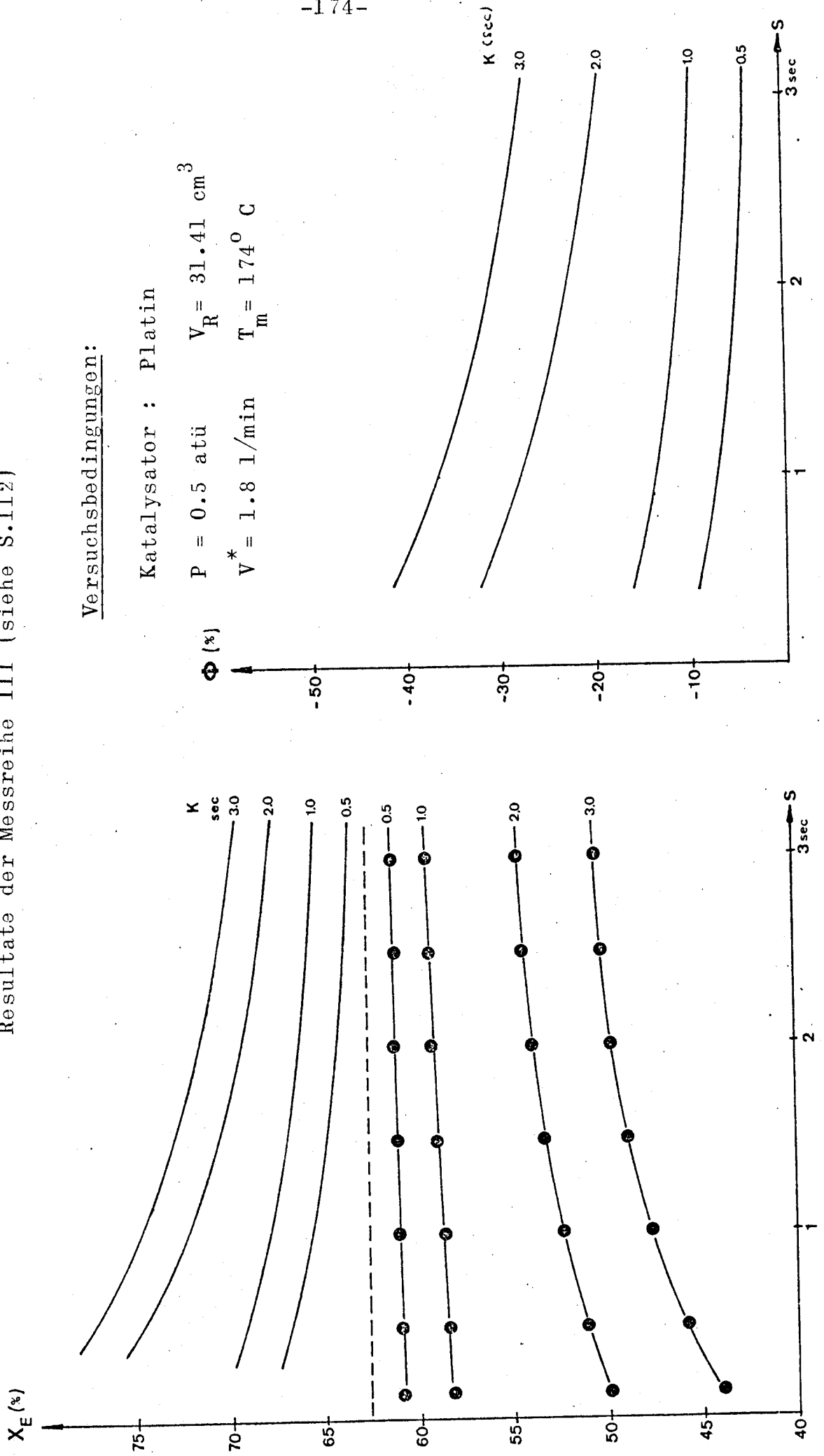


Fig. 57 Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen
 Resultate der Messreihe III (siehe S.112)



5. Diskussion der Resultate

Die experimentellen Resultate zeigen, dass im instationär betriebenen Integralreaktor die Umsätze wesentlich kleiner werden, als bei stationärer Betriebsart. Insbesondere wird der aufgrund der instationären Druck- und Gasgeschwindigkeitsschwankungen, mit dem instationären Modell berechnete Erwartungswert für den Umsatz, nicht erreicht. Dies bedeutet, dass bei der instationären Betriebsart zusätzliche Stofftransportphänomene auftreten, welche eine Erhöhung des mittleren Stofftransportwiderstandes verursachen.

Wie die Resultate (Fig. 54-57) zeigen, traten durch diesen Instationaritätseffekt Umsatzminderungen bis zu 60% bezüglich des Erwartungswertes auf.

Der Instationaritätseffekt kann wie folgt begründet werden (vgl. Fig. 53):

Während der Kompressionsphase sinkt die Gasgeschwindigkeit im Reaktor exponentiell auf einen minimalen Wert. Da dieser Vorgang relativ langsam verläuft, kann sich die entsprechende Strömungsgrenzschicht (Stofftransportwiderstand) ausbilden. Hingegen ist der Einströmungsvorgang sehr schnell, so dass sich die beim Ausströmungsvorgang (Kompressionsphase) gebildete Grenzschicht während der kurzen Einströmphase nicht abbaut. Demzufolge trat kein verzögerungsfreies Einstellen der Grenzschicht ein, wie im instationären Modell angenommen wurde.

Das obige Phänomen führte dazu, dass der mittlere Stofftransportwiderstand bei instationärer Betriebsart grösser war, als bei stationärer.

Zusammenstellung der aus den graphischen Darstellungen der Resultate (Fig. 54 - 57) gewonnenen Erkenntnisse:

- Die bei instationärer Betriebsart auftretenden Stofftransporteinflüsse sind umso grösser, je stärker die Instationarität (Druck- bzw. Gasgeschwindigkeitsamplitude) ist.

- Der stärkste Einfluss der Instationarität ist im Gebiet der chemischen Reaktionskontrolle zu beobachten (vgl. Fig. 56 und 57), während der Einfluss bei starker Stofftransportkontrolle wesentlich geringer ist.
Wie die Resultate zeigen, kann bei instationärer Betriebsart ein durch die chemische Reaktion kontrollierter Prozess durch den Stofftransport kontrolliert werden.

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.

NOMENKLATURTABELLE

A, B, C	Koeffizienten und Konstanten
c	Konzentration (mol/cm^3)
c_g	Konzentration im Hauptstrom (mol/cm^3)
c_s	Konzentration an der Katalysatoroberfläche (mol/cm^3)
c_p	spezifische Wärme bei konstantem Druck ($\text{cal}/^\circ\text{K}\cdot\text{mol}$)
d	Porendurchmesser (cm) bzw. (Å)
d_m	Moleküldurchmesser (cm)
D	Gesamtdiffusionskoeffizient (cm^2/sec)
D_n	Diffusionskoeffizient für normale Gas- diffusion (cm^2/sec)
D_k	Knudsendiffusionskoeffizient (cm^2/sec)
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient (cm^2/sec)
D_0	Oberflächendiffusionskoeffizient (cm^2/sec)
E	beobachtbare Aktivierungsenergie (kcal/mol)
E_0	wahre Aktivierungsenergie (kcal/mol)
E_{Ads}	Adsorptionswärme (kcal/mol)
E_s	mittlere Sattelenergie (kcal/mol)
F	Katalysatoroberfläche (cm^2)
ΔH	Reaktionsenthalpie (kcal/mol)
K	Kompressionszeit (sec)
K_p	Gleichgewichtskonstante (-)
k_0	wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

k	globale, beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_m	Stoffübergangskoeffizient (cm/sec)
L	Porenlänge bzw. allgemein Länge (cm)
M	Molekulargewicht (g)
M^*	Massenstrom (g/sec)
N	Molzahl (-)
N^*	Diffusionsstrom (mol/cm ² ·sec)
N_k	Knudsenzahl (-)
n	Reaktionsordnung (-)
P	Totaldruck (atm, atü)
P_i	Partialdruck (atm)
P_{ma}	maximaler Totaldruck (atü)
P_{mi}	minimaler Totaldruck (atü)
PZ	Pulszeit (sec)
Q	Reaktorquerschnitt (cm ²)
r	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf Reaktorvolumen (mol/cm ³ ·sec)
r'	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf Katalysatoroberfläche (mol/cm ² ·sec)
r''	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf Katalysatorgewicht (mol/g·sec)
r_e	äquivalenter Porenradius (cm)
Re	Reynoldszahl (-)
Re^*	Reynoldszahl bei stationären Bedingungen (-)

Re_p^*	modifizierte Reynoldszahl bei stationären Bedingungen (-)
R_p	Partikelradius (cm)
S	Strömungszeit (sec)
S_g	spezifische Katalysatoroberfläche (m^2/g)
Sh	Sherwood-Zahl
Sc	Schmidt'sche Zahl (-)
T	Temperatur ($^{\circ}C$, $^{\circ}K$)
T_g	Gastemperatur ($^{\circ}C$)
T_k	Korntemperatur ($^{\circ}C$)
T_m	mittlere Reaktortemperatur ($^{\circ}C$)
T_n	Gastemperatur nach Katalysator ($^{\circ}C$)
T_v	Gastemperatur vor Katalysator ($^{\circ}C$)
t	Zeit (sec)
t^*	Zeit einer Pulsperiode (sec)
V^*	Volumendurchsatz (l/min) (ccm/sec)
V_s^*	stationärer Volumendurchsatz (l/min) (ccm/sec)
V_{ma}^*	maximaler Volumendurchsatz (l/min)(ccm/sec)
V_{mi}^*	minimaler Volumendurchsatz (l/min)(ccm/sec)
V	totales Reaktorvolumen (cm^3)
V_t	totales Volumen des Kreislaufreaktors (cm^3)
V_R	= $V \cdot \theta$ Zwischenkornvolumen (cm^3)
V_p	Porenvolumen (cm^3)

V_g	spezifisches Porenvolumen (cm^3/g)
v	mittlere Strömungsgeschwindigkeit (cm/sec)
\bar{w}	mittlere Molekülgeschwindigkeit (cm/sec)
Δx	Dicke der Diffusionsschicht (cm)
X	Umsatz (%)
\bar{X}	Erwartungswert für den mittleren Umsatz bei instationärer Betriebsart (%)
z	Zeitkonstante der Strömungsphase (sec)
z'	Zeitkonstante der Kompressionsphase (sec)
α	Druck- und Temperaturkorrekturfaktor (-)
β	maximale, relative Uebertemperatur im Korn ($^{\circ}\text{K}$)
δ	kinematische Viskosität (cm^2/sec)
δ'	reduzierte Aktivierungsenergie
ϵ	Volumenfaktor (-)
ϵ_{AB}	maximale Anziehungsenergie zwischen zwei Molekülen A und B (kcal)
θ	Porosität (Katalysator bzw. Katalysatorbett) (-)
η	Nutzungsgrad (-)
λ	mittlere freie Weglänge (cm)
λ_g	thermische Leitfähigkeit ($\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot^{\circ}\text{K}$)
μ	dynamische Viskosität (Poise)
ζ	Widerstandszahl (-)
τ	mittlere Verweilzeit (sec)
φ	Thiele Modul (-)

γ Tortuositätsfaktor (-)

Φ Instationaritätseinfluss (%)

Indices

E Aethylen

g Gas

k Korn

LITERATURVERZEICHNIS

1. M.L. Charpenet
Journées Intern. Combust. Conversion Energie, 269
Paris 1964
2. E.N. Shurkin
gaz. prom. 11, 42 (1967) (Russ.) ref. in VTB
6808/9 (1968)
3. J.E. Crump, E.W. Price
A.R.S. Journal 31, 1026 (1961)
4. L.A. Watermeier
A.R.S. Journal 31, 564 (1961)
5. R.W. Hart, F.T. Mc Clure
J. Chem. Phys. 30, 1501 (1959)
6. F.T. Mc Clure, J.F. Bird, R.W. Hart
A.R.S. Journal 32, 314 (1962)
7. J.W. Porter
Combust. Flame 11, 501 (1967)
8. A.P. Burdakov, V.J. Elchin, V.E. Nakoryakov
Kinetica Goreniya Iskop. Topliv, Akad. Nauk. SSR,
Sibirsk-Otd. Khim-Met. Inst. 1963,77
ref. in Chem. Abstr. 61, 13089 a (1964)
9. K. Yamazaki, M. Hayaschi, A. Iwama
Int. Chem. Eng. 5, 186 (1965)
10. H. Schenk, J. Cloth
Stahl und Eisen 80, 1453 (1960)
11. Brit. Pat. 991759 (1965)
12. U.S. Pat. 3245892 (1966)
13. Brit. Pat. 1 015 962 (1965)
14. A. Renken
Dissertation (1968) T.U. Hannover

15. Estermann, Frisch, Stern
Z. Phys. 73, 348 (1931)
16. W.C. De Marcos
U.S. At. Energy Comm. K-1435 (1959)
17. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis und R.B. Bird
Molecular Theory of Gases and Liquids, New York
(1954)
18. C.H. Bosanquet
British TA Report BR-507, (1944)
19. A. Wheeler
Advances in Catalysis III, 249, New York (1951)
20. D. Scott, K. Cox
J. Chim. phys. 57, 1010 (1960)
21. M. Volmer
Z. physik. Chem. 115, 253 (1925)
22. L.Rutz, K. Kammermeyer
U.S. At. Energy Comm. AECU-3921, (1958)
23. E. Wicke
Ang. Chem. B 19, 57 (1947)
24. J.O. Hirschfelder
Molecular Theory of Gases and Liquids, 478
New York (1954)
25. R.C. Reid and T.K. Sherwood
The Properties of Gases and Liquids, 274 New York
(1958)
26. R. Gilliland
Ind. Eng. Chem. 26, 681, (1934)
27. R. Wilke, C. Lee
Ind Eng. Chem. 47, 1253 (1955)
28. E.W. Thiele
Ind. Eng. Chem. 31, 916 (1939)

29. P.B. Weisz, J.S. Hicks
Chem. Eng. Sci. 17, 265 (1962)
30. P.B. Weisz, C.D. Prater
Advances in Catalysis VI, 143 (1954)
31. A. Wheeler, in P.H. Emmet
Advances in Catalysis III, 281 (1951)
32. P.H. Emmet
Journ. of Catalysis, Vol. 3, 66 , New York (1955)
33. P.H. Emmet
Journ. of Catalysis, Vol. 3, 70 , New York (1955)
34. Zur Strassen
Z. physik. Chem. A 169, 81 (1934)
35. U. Grassi
Il Nuovo Cimento, 11, 147 (1916)
36. A. und L. Farkas
J. Am. Chem. Soc. 60, 22 (1938)
37. K.J. Laidler
Discussions Faraday Soc. 8, 47 (1950)
38. H. Eyring
Discussions Faraday Soc. 8, 39 (1950)
39. M. Polanyi, R.K. Greenhalgh
Trans. Faraday Soc. 35, 520 (1939)
40. G.H. Twigg
Discussions Faraday Soc. 8, 152 (1950)
41. O. Beeck
Discussions Faraday Soc. 8, 118 (1950)
42. J.H. Sinfelt
Ind. Eng. Chem. 58, No. 12, 18 (1966)
43. P. Sabatier, J. Senderens
Compt. rend. 124, 1358 (1897)

44. R.N. Pease, C.A. Harris
J. Am. Chem. Soc. 49, 2503, (1927)
45. R.N. Pease, A. Wheeler
J. Am. Chem. Soc. 57, 1147 (1935)
46. R.P. Eischens, W.A. Pliskin
Advances in Catalysis X, 4 (1958)
47. J.P. Leinroth, T.K. Sherwood
A. I. Ch. E. 10, No. 4, 524 (1964)
48. A. Kouskova, J. Adamek, V. Ponec
Collection Czechoslov, Che. Commun. Vol. 35, 2538
(1970)
49. R.H. Cunningham, J.J. Carberry, J.M. Smith
A.I. Ch. E. 11 No. 4, 636 (1965)
50. R. Wynkoop, R.H. Wilhelm
Chem. Eng. Progr. Vol. 46, No. 6, 300 (1950)
51. C. Kemball
Advances Catalysis 11, 223 (1959)
52. G. Kortüm
Einführung in die chemische Thermodynamik
Verlag Chemie (1966)
53. D.U. von Rosenberg
A. I. Ch. E. Journal 2, 55 (1956)
54. O. Levenspiel
Chemical Reaction Engineering, 109, John Wiley
New York (1962)
55. C.R. Wilke, C.Y. Lee
Ind. Eng. Chem. 47, 1255 (1955)
56. D.M. Himmelblau
Process Analysis by statistical Methods
John Wiley (1970)

57. U. Daniel u. F. Wood
Fitting Equations to Data, 25, John Wiley (1971)
58. NL-WOOD Programm für nichtlineare Regressionen
System-Engineering-Group ETH-Zürich
59. U. Dudli
Diplomarbeit Nr. 3665 (1974) ETH
60. H. Brauer
Stoffaustausch, einschliesslich chemischer
Reaktionen, 279, Verlag Sauerländer (1971)

LEBENS LAUF

Ich wurde am 14. April 1945 in Zürich geboren, und besuchte dort die Primar- und Sekundarschule. Hernach trat ich 1962 in eine Mechanikerlehre ein. Während der vierjährigen Lehrzeit bereitete ich mich nebenberuflich auf die Matura vor. Im April 1966 schloss ich die Lehrzeit mit der Abschlussprüfung ab, und arbeitete darauf noch während einem Jahr als Mechaniker in einer Maschinenbaufirma. Im Herbst 1967 bestand ich die Eidgenössische Maturitätsprüfung, Typus C, und begann das Studium an der Abteilung für Chemie der ETH. Ende 1971 schloss ich das Studium mit dem Diplom (Ingenieur-Chemiker) ab. Seit dem Frühjahr 1972 arbeitete ich, unter der Leitung von Prof. Dr. W. Richarz, an der vorliegenden Promotionsarbeit und war während zwei Jahren als Assistent im reaktionstechnischen Praktikum tätig.