



Doctoral Thesis

Vergleichende Studie von Dreiphasen-Reaktoren

Author(s):

Kohler, Marc-André

Publication Date:

1984

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000334634> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

VERGLEICHENDE STUDIE VON DREIPHASEN-REAKTOREN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von

Marc-André KOHLER

Dipl. Chem.-Ing. ETH

geboren am 26. August 1957

von Sumiswald BE

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Richarz, Referent
Prof. Dr. A. Renken, Korreferent

1984



SUMMARY

The first part of the present work is devoted to the development of a kinetic model for a relatively complex three-phase reaction system. Central reaction is the reductive alkylation of aniline with acetone to isopropylaniline. Besides, a few more mechanisms in concurrence to the main reaction (in series and in parallel) were observed. Starting from experiments in a slurry-reactor (batch operation), it was possible to establish a model on the base of the Langmuir-Hinshelwood approach in accordance to mechanistic results in the literature which allowed a very good simulation of the measured reaction data. Additionally, the necessary system of differential equations and therefore the expense for the optimisation of the reaction parameters were held in reasonable limits: only seven parameters were sufficient for the calculation of the concentrations of eight mean components in the reaction mixture. For this purpose it was necessary to develop a new conductivity method to measure the formation rate of an intermediate (combination of the two reactants to the imine).

Subsequent to these experiments and models in the slurry-reactor the microkinetic data of the first part were tested on mass transfer effects in a spinning-basket reactor and it was proved that the results were not masked by any limitations using the catalyst powder of less than 50 μm mean particle size. The same experimental runs opened interesting points of view for the choice of catalyst and the reactor operation and were therefore helpful for the comparison of the different reactor types envisaged later.

The most important part of the study were the experiments in a labor-scale trickle-bed reactor. In a first step holdup measurements (tracer method) served to establish the mean residence time of the liquid phase in the column as a function of numerous experimental parameters. Beside interesting results for the static and internal holdup a new correlation for the dynamic holdup was developed allowing a distinctly

better approximation of the measured values in a large operation field of the column than any other approach published so far.

In a second step the reaction mentioned above was carried out also in the trickle-bed reactor. It was possible to demonstrate that the results were highly reproducible over the whole operation parameter ranges (up to 30 bar hydrogen pressure and 160°C). Starting from the microkinetic differential equation system established in the slurry-reactor, the modelling of the experimental data was first approached with apparently restrictive approximations such as cell model for the reactor and plug flow for both mobile phases in the catalytic bed. Nevertheless the accuracy of the simulations was very high and the inclusion of any more complex theory of the literature gave no or hardly significant improvements of the correlation between calculated and measured concentrations in the outlet stream of the trickle-bed reactor.

A comparison of all studied reaction data in the different reactor types proved the possibility of an a priori calculation of the trickle-bed performance from the results in the slurry-reactor or, better, from those of the spinning-basket reactor (inclusion of pore diffusion effects). The forecast accuracy was mainly dependent on the complexity of the reaction system respectively the expectable selectivity of the reaction. All argumentations, criteria and proceeding steps for such a calculation can be found in the last chapter of the present work.

In this way a good approximation of the specifically complex conditions and behaviour of a trickle-bed reactor by relatively simple theories and models has been developed and outlined in this study. For this reason the results might be of particular interest for industrial applications.

I. ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung eines kinetischen Modells für ein relativ komplexes, dreiphasiges Reaktionssystem beschrieben. Zentrale Reaktion ist dabei die reduktive Alkylierung von Anilin mit Aceton zu Isopropylanilin. Daneben konnte aber eine ganze Reihe von parallelen und seriellen Sekundärmechanismen beobachtet werden, welche die Hauptreaktion zum Teil stark konkurrenzieren. Ausgehend von Versuchen im Slurry-Reaktor (Batchbetrieb) konnte ein Modell auf der Basis des Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes entwickelt werden, welches einerseits die Messdaten sehr gut zu simulieren vermochte, und andererseits mit physikalisch-chemisch sinnvollen Vorstellungen in der Literatur kohärent war. Zusätzlich gelang es, das notwendige Differentialgleichungssystem der Kinetik, und damit den Aufwand bei der Optimierung der notwendigen Parameterschätzungen, überschaubar zu halten: lediglich 7 Parameter genügten zur Berechnung der Konzentrationen von 8 entscheidenden Komponenten im Reaktionsgemisch. Eine der Voraussetzung dazu war die Entwicklung einer neuen, konduktimetrischen Messmethode zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit eines Zwischenprodukts (Imin aus den beiden Edukten).

Anschliessend an diese Experimente und Modellierungen im Slurry-Reaktor wurde in einem Spinning-basket-Reaktor verifiziert, dass die mikrokinetischen Resultate aus dem ersten Teil nicht durch Stofftransportvorgänge maskiert waren. Die gleichen Versuche eröffneten auch interessante Aspekte zur Katalysatorwahl und Reaktionsführung und bildeten dadurch einen wichtigen Beitrag zum späteren Vergleich der verschiedenen Reaktortypen.

Wichtigster Teil der Studie waren die Untersuchungen im kontinuierlichen Rieselbett-Reaktor im Labormasstab. In einem ersten Schritt dienten Holdup-Messungen (Tracermethode) zur Ermittlung der mittleren Verweilzeit der flüssigen Phase bei Variation der verschiedenen Betriebsparameter des Reaktors. Daraus konnte, neben interessanten Resultaten für den statischen und den internen Holdup, eine neue Korrelation für

den dynamischen Holdup hergeleitet werden. Diese vermochte die Messdaten in einem weiten Betriebsfeld der Kolonne deutlich besser zu approximieren, als alle bisher bekannten Ansätze.

In einem zweiten Schritt wurde die Reaktion aus dem Slurry-Reaktor auch im Rieselbett-Reaktor durchgeführt. Dabei gelang es erstens zu zeigen, dass die Messresultate im Arbeitsbereich (bis 30 bar Wasserstoffdruck und bis 160°C) sehr gut reproduzierbar waren. Zweitens konnten sie mit verhältnismässig bescheidenem Aufwand (Zellenmodell, angenäherte Pfropfströmung der mobilen Phasen im Reaktor, etc.), ausgehend vom mikrokinetischen Ansatz aus dem Batchreaktor, mit sehr guter Genauigkeit modelliert werden. Der Einbezug von komplexen Theorien aus der Literatur ergab meistens eine nicht (oder kaum) signifikante Verbesserung der Korrelation zwischen experimentellen und simulierten Werten.

Die Modellierungen aller Experimente zeigten, dass eine Vorusberechnung der kontinuierlichen Reaktorleistung aus den Slurry-Daten, oder besser noch aus den Spinning-basket-Werten (Porendiffusionseinflüsse), durchaus möglich war. Die Exaktheit der Prognose hing primär von der Komplexität des Reaktionssystems, respektive der zu erwartenden Selektivität der Reaktion, ab. Die einzelnen Begründungen, Kriterien und Vorgehensschritte sind im Schlusskapitel dargelegt. Damit ist eine gute Annäherung an die, im Detail äusserst komplexen, Verhältnisse im Rieselbett-Reaktor mit verhältnismässig einfachen Theorien und Modellen hergeleitet worden.

Die Resultate dieser Arbeit dürften deshalb nicht zuletzt auch für industrielle Anwendungen interessant sein.