

Zur Mikro- und Makrokinetik mehrphasiger heterogen-katalysierter Reaktionssysteme

- Untersuchungen am Modellsystem der Ni-katalysierten
Hydrierung von 1-Octen -

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

-Fachbereich 1-

der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des
akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

Baatar Battsengel

aus Ulaanbaatar/Mongolei

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Andreas Jess

Privatdozentin Dr. rer. nat. Birgit Drießen-Hölscher

Tag der mündlichen Prüfung: 20. September 2002

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1999 bis April 2002 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Andreas Jess, danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung und die Gewährung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen. Für seine stetige Diskussionsbereitschaft, lehrreiche Förderung und freundliche Unterstützung, was erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, möchte ich recht herzlich danken.

Frau Priv.-Doz. Dr. Birgit Drießen-Hölscher danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Leonid Datsevich sei an dieser Stelle für die fruchtbare Diskussionen, stete Hilfsbereitschaft und sein großes Engagement gedankt, die diese Arbeit erst ermöglicht haben.

Allen Arbeitskreismitgliedern möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre und den zahlreichen Diskussionen und für die nette gemeinsame Zeit danken.

Insbesondere danke ich Herrn Professor Dip.-Ing. Albrecht Thiele und meinen Kollegen Herrn Christoph Schmitz, Wieland Wache, Christopher Herbig und Steffen Peter für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Allen Institutsangehörigen besonders Kollegen vom Technikum, Werkstatt und der Analytikabteilung möchte ich für ihre tatkräftige Hilfe meinen Dank aussprechen. Vielen Dank an alle, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders danken möchte ich der Mongolischen Regierung für die finanzielle Unterstützung fürs Studium.

Meinen Eltern, die stets hinter mir gestanden und mich mit Rat und Tat unterstützt haben, möchte ich sehr herzlich danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann Batzaya für sein Verständnis, seine Unterstützung in allen Phasen der Promotion und für die Aufmunterung und Ablenkungen im privaten Alltag.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

Battsengel, B.; Datsevich, L.; Jess, A.: Experimental and Theoretical Studies on Hydrogenation in Multiphase Fixed-Bed Reactors. *Chem. -Ing. -Tech.* 73 (2001), S. 738.

Battsengel, B.; Datsevich, L.; Jess, A.: Experimental and Theoretical Studies on Hydrogenation in Multiphase Fixed-Bed Reactors. *Chem. Eng. Tech.* 25 (2002), S. 621-626

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hintergrund und Problemstellung	4
2.1	Heterogen-katalysierte Mehrphasenreaktionen: Bedeutung und Beispiele	4
2.2	Kinetik mehrphasiger heterogen-katalysierter Reaktionssysteme: Wechselspiel von Stofftransport und chemischer Reaktion	6
2.2.1	Reaktions- und Transportschritte von Mehrphasenreaktionen (Übersicht)	7
2.2.2	Formalkinetik chemischer Reaktionen	9
2.2.3	Stofftransportschritte in mehrphasigen Reaktionssystemen	10
2.2.3.1	<i>Gaslöslichkeit und Gas-Flüssig-Stoffdurchgang</i>	10
2.2.3.2	<i>Flüssig-Fest-Stoffübergang</i>	13
2.2.3.3	<i>Einfluss der Porendiffusion</i>	13
2.2.4	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit mehrphasiger Reaktionen	19
2.3	Literaturangaben zur Kinetik mehrphasiger Reaktionssysteme (Hydrierprozesse)	20
2.3.1	Literaturangaben zur effektiven Reaktionsgeschwindigkeit typischer Hydrierprozesse	20
2.3.2	Literaturangaben zur chemischen Kinetik der Olefinhydrierung: Formalkinetik und Reaktionsmechanismen	23
2.4	Ermittlung der kinetischen Parameter und des Stofftransporteinflusses bei heterogen-katalysierten Mehrphasenreaktionen	26
2.5	Technische Reaktoren für mehrphasige Reaktionssysteme	29
2.6	Einsatz eines Vorsättigers: Ein neues Konzept zur reaktionstechnischen Verbesserung von Dreiphasenreaktionen	35
3	Ziel und Umfang der Untersuchungen	37
3.1	Zielsetzung der Arbeit	37
3.1.1	Mikro- und makrokinetische Untersuchungen zur Ermittlung der Formalkinetik	38

3.1.2	Anwendung des Vorsättigerkonzeptes.....	38
3.1.3	Scale-Up auf der Basis der Untersuchungen im Labormaßstab.....	38
3.2	Modellsystem der Hydrierung von 1-Octen an einem kommerziellen Ni-Katalysator.....	39
3.3	Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen.....	39
4	Versuchsapparaturen und Versuchsauswertung.....	42
4.1	Versuchsapparaturen.....	42
4.1.1	Rüttelreaktor.....	42
4.1.2	Festbettreaktor (Betrieb im Rieselbett- und mit Vorsättigung der flüssigen Phase).....	43
4.2	Versuchsauswertung.....	46
5	V Versuchsergebnisse und Diskussion.....	54
5.1	Charakterisierung des Nickelkatalysators.....	54
5.1.1	Zusammensetzung und Stoffdaten.....	54
5.1.2	Effektive Diffusionskoeffizienten von Octen und Wasserstoff im Porensystem und Tortuosität.....	54
5.2	Reaktionskinetische Untersuchungen zur Octenhydrierung.....	59
5.2.1	Katalysatoraktivierung.....	59
5.2.2	Untersuchungen zur Festlegung der Versuchsparameter zur Bestimmung der Kinetik der chemischen Reaktion (frei von Stofftransporteinflüssen).....	60
5.2.2.1	<i>Vorbemerkungen zur kinetischen Analyse der 1-Octen- Hydrierung.....</i>	<i>60</i>
5.2.2.2	<i>Einfluss der Katalysator- und der Octenkonzentration.....</i>	<i>61</i>
5.2.2.3	<i>Einfluss des Partikeldurchmessers.....</i>	<i>67</i>
5.2.3	Bestimmung der kinetischen Parameter der chemischen Reaktion der Octenhydrierung.....	68
5.2.3.1	<i>Einfluss der Isomerisierung (Doppelbindungsverschiebung) auf die 1-Octen-Hydrierung.....</i>	<i>69</i>
5.2.3.2	<i>Einfluss des Wasserstoffdruckes und der Octenkonzentration.....</i>	<i>71</i>
5.2.3.3	<i>Einfluss der Temperatur.....</i>	<i>73</i>

5.2.3.4	<i>Diskussion des Reaktionsmechanismus der Octenhydrierung am Nickelkontakt</i>	75
5.3	Reaktionstechnische Untersuchungen zur Octenhydrierung.....	76
5.3.1	Octenhydrierung in einem dreiphasigen Rieselbettreaktor.....	76
5.3.2	Octenhydrierung im zweiphasigen Festbett durch den Einsatz einer wasserstoffgesättigten Flüssigkeit (Vorsättigerprinzip).....	78
5.3.2.1	<i>Einfluss des Partikeldurchmessers</i>	79
5.3.2.2	<i>Einfluss der Kreislauftrate</i>	82
5.3.2.3	<i>Einfluss der Wasserstoffkonzentration</i>	87
5.3.2.4	<i>Einfluss der Temperatur</i>	91
6	Überlegungen und Berechnungen zur Octenhydrierung in einem technischen Festbettreaktor	95
6.1	Scale-Up auf der Basis der Untersuchungen im Labormaßstab	95
6.2	Effektive Reaktionsrate in einem technischen Dreiphasenreaktor (Rieselbettreaktor).....	97
6.3	Octenhydrierung in einem technischen Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger.....	100
6.4	Allgemeine Schlussfolgerungen zu mehrphasigen Reaktionssystemen.....	106
7	Zusammenfassung	108
8	Literatur	111
9	Verwendete Symbole, Indizes und Abkürzungen	122
9.1	Symbole (lateinische Buchstaben).....	122
9.2	Symbole (griechische Buchstaben).....	123
9.3	Indizes (tiefgestellt).....	124
9.4	Indizes (hochgestellt).....	124
9.5	Kennzahlen.....	125
9.6	Abkürzungen.....	125
	Anhang	126
A	Ergänzungen zur Versuchsanlage und zu den analytischen Methoden.....	126
B	Ergänzungen zur Versuchsauswertung.....	134
C	Ergänzungen zu den Versuchsergebnisse.....	140

Einleitung

Dreiphasige heterogen-katalysierte Reaktionen unter Beteiligung einer Gasphase, einer Flüssigphase und eines festen Katalysators sind von großer technischer Bedeutung für eine Vielzahl von Prozessen in der Raffinerietechnik und Petrochemie, so z. B. für die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Olefine, Diene, Alkine), für die Entschwefelung (Hydrotreating) von Mineralölfraktionen oder für die Fischer-Tropsch-Synthese. Mehrphasige Reaktionssysteme haben aber auch in vielen anderen Bereichen der industriellen Chemie einen hohen Stellenwert. Erwähnt seien an dieser Stelle nur noch beispielhaft Hydrierprozesse bei der Produktion von Feinchemikalien wie etwa von Aroma- und Geruchsstoffen.

Trotz jahrzehntelanger Forschungen und der dadurch gesammelten Erfahrungen treten bei industriellen Mehrphasenprozessen immer wieder Probleme und neue Fragestellungen auf. Dies ist vor allem auf das komplexe Zusammenspiel der chemischen Reaktionen mit Stoff- und Wärmetransportvorgängen zurückzuführen, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch ausführlich erörtert werden wird.

Es kommt hinzu, dass beispielsweise Hydrierprozesse vor allem im Bereich der Raffinerietechnik weiter verbessert werden müssen, da sich in den vergangenen und auch noch in den nächsten Jahren die Kraftstoffzusammensetzung für Benzin und Diesel durch geänderte gesetzliche Rahmenbedingungen gewandelt hat bzw. noch weiter wandeln wird. Die Absenkung des Schwefelgehaltes ab 2005 auf maximal 50 ppm ist sowohl für Benzin als auch für Dieselmotorkraftstoffe in allen Industrieländern vorgesehen; in Deutschland sind noch niedrigere Werte (< 10 ppm) zu erwarten. Die Anteile von Aromaten/Olefinen im Benzin und von Aromaten/Polyaromaten im Dieselöl sollen ebenfalls zu Gunsten gesättigter Kohlenwasserstoffe weiter gesenkt werden /1/. Daraus folgt, dass die entsprechenden Hydrier- bzw. Hydrotreating-Prozesse weiter erforscht und optimiert werden müssen.

Klassische Reaktoren für Mehrphasenreaktionen sind Rieselbettreaktoren (Festbettreaktoren) und Suspensionsreaktoren. Beide haben neben einer Vielzahl von Vorteilen auch gravierende Nachteile, die die effektiv erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit und unter Umständen auch die Produktverteilung negativ beeinflussen können.

Die Hauptprobleme bei der Entwicklung neuer oder verbesserter heterogen-katalysierter mehrphasiger Reaktionssysteme sind neben dem Einsatz verbesserter Katalysatoren:

- die Vielzahl von Stofftransportvorgängen (Gas-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Katalysator, Porendiffusion) /2 - 6/,
- der Wärmetransport innerhalb des Reaktors (Temperaturprofile, Hotspots, schwierige Temperaturkontrolle) /3, 5 - 10/,
- die komplexe Hydrodynamik /11 - 18/ (Strömungszustände bzw. Verteilung der fluiden Phasen, Druckverlust, Benetzungseffekte, Holdup, Dispersion, Größe der Phasengrenzflächen) und
- bei stark exothermen Reaktionen treten häufig zusätzliche Probleme mit der Wärmeabfuhr auf /19, 20/.

Die genannten Probleme führen oft auch dazu, dass die intrinsische Kinetik (der chemischen Reaktion) eines mehrphasigen Systems nur unter großen Schwierigkeiten und mit entsprechendem Aufwand ermittelt werden kann. Aufgrund dieser Tatsache und den nur sehr unsicheren Korrelationen für den Stofftransport und die Hydrodynamik ist eine gesicherte Übertragung von Ergebnissen aus dem Labormaßstab in den technischen Maßstab beim derzeitigen Kenntnisstand für diese komplexen Mehrphasensysteme nicht möglich.

Zur Optimierung und für ein verbessertes Verständnis von heterogen-katalysierten Dreiphasenreaktionen bzw. -reaktoren muss ein gegebenes Reaktionssystem zunächst durch geeignete Untersuchungsmethoden genau analysiert werden. Die Methoden müssen dabei so gestaltet sein, dass einzelne Stofftransportwiderstände schrittweise bestimmt bzw. ausgeschlossen werden können. Im letzten Schritt kann dann die (intrinsische) Kinetik der chemischen Reaktion ermittelt werden.

Zur Optimierung der bestehenden Verfahren für Mehrphasenreaktionen sind darüber hinaus auch verbesserte Konzepte denkbar. Dazu gehört das sogenannte Vorsättigerprinzip /21/, dass seit einigen Jahren im Arbeitskreis von Prof. Jess am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen bzw. seit Okt. 2001 am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth anhand von verschiedenen Reaktionen /22, 23/ getestet und im Rahmen eines DFG-Projektes (Je 257/2) und von verschiedenen Industrieprojekten weiterentwickelt wird. Dabei wird insbesondere das sogenannte Vorsättigerkonzept untersucht.

Grundidee dieses Konzeptes ist es, die Flüssigphase vor dem Eintritt in den Reaktor mit der gasförmigen Eduktkomponente (bei Hydrierungen naturgemäß Wasserstoff) zu sättigen und

nur die gesättigte Flüssigkeit über das Katalysatorfestbett zu leiten. Dadurch vereinfacht sich das System zu einem zweiphasigen System (Flüssigkeit und fester Katalysator). Dieses Konzept bietet eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber den klassischen Dreiphasenverfahren, welche in dieser Arbeit noch ausführlich diskutiert werden. Das zweiphasige System mit dem Vorsättiger kann aber auch für gezielte reaktionskinetische Messungen eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden entsprechende reaktionskinetische und reaktionstechnische Untersuchungen anhand der Modellreaktion der Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan durchgeführt. Neben kinetischen Untersuchungen wurden anhand der gewonnenen Daten auch Überlegungen und Berechnungen zur Octenhydrierung in einem technischen Festbettreaktor angestellt. Dabei ging es nicht darum, die technisch nicht so relevante Octenhydrierung als solche zu betrachten, sondern allgemeingültige Schlußfolgerungen für technische mehrphasige (Hydrier)Prozesse zu gewinnen. Die 1-Octenhydrierung wurde deshalb als Modellreaktion ausgewählt, da diese aus chemischer Sicht noch recht einfach ist (nur n-Octan als Endprodukt), und daher für das Studium des Wechselspiels der chemischen Reaktion mit Stoff- und Wärmetransportproblemen gut geeignet ist.

2 Hintergrund und Problemstellung

Heterogen-katalysierte Reaktionen von flüssigen organischen Verbindungen mit Gasen werden in Dreiphasenreaktoren durchgeführt und sind – wie in der Einleitung bereits kurz skizziert - in der chemischen Industrie von großer Bedeutung. Das folgende Kapitel liefert eine kurze Betrachtung derartiger Reaktionen aus chemischer und verfahrenstechnischer Sicht, d. h. welche typischen Mehrphasenreaktionen und -reaktoren es gibt, welche Probleme auftreten, welche Vor- und Nachteile einzelne Reaktortypen haben und wie man das Reaktionssystem besser verstehen und entsprechende Reaktoren verbessern kann.

2.1 Heterogen-katalysierte Mehrphasenreaktionen: Bedeutung und Beispiele

Reaktionen, an denen mehrere Phasen beteiligt sind, werden in der chemischen Praxis relativ häufig angetroffen [24, 25]. Von besonderem Interesse sind hierbei Reaktionen, in denen ein Feststoff zusammen mit einer flüssigen und einer gasförmigen Phase auftritt. Der Feststoff wirkt dabei meistens als Katalysator.

Die mehrphasigen Reaktionssysteme werden üblicherweise in Systeme mit zwei Phasen (Gas-Feststoff, Flüssigkeit-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Feststoff), in Systeme mit drei Phasen (Gas-Flüssig-Fest) und in Systeme mit mehr als drei Phasen unterteilt. Der letztgenannte Fall ist in der Praxis allerdings nur selten anzutreffen.

Man kann bei Gas-Flüssig-Fest-Systemen drei Fälle unterscheiden:

1. Reaktionen, an denen Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe als Reaktanden oder Produkte teilnehmen. Der Hochofenprozess, in dem fester Koks, festes und flüssiges Erz bzw. Eisen und Reduktionsgas miteinander reagieren, mag als Beispiel dienen.
2. Gas-Flüssig-Feststoff-Reaktionen, bei denen der Feststoff als Katalysator wirkt, so z. B. heterogen-katalysierte Hydrierungen: gasförmiger Wasserstoff, eine flüssige organische Verbindung und ein fester Katalysator (z. B. Raney-Nickel).
3. Reaktionen, bei denen zwei Phasen reagieren und die dritte Phase „inert“ ist. Ein bekanntes Beispiel für Gas-Flüssig-Reaktionen mit einer festen Inertphase ist die Absorption von nitrosen Gasen $\text{-NO}_x\text{-}$ mit Wasser oder alkalischer Lösung in gepackten Türmen. In Gas-Feststoff-Reaktionen mit flüssiger Inertphase dient die Flüssigphase

entweder zur Wärmeabfuhr oder zu einer besseren Konzentrationsverteilung der reagierenden Spezies an der Katalysatoroberfläche. Für Flüssig-Feststoff-Reaktionen /26 - 29/ mit einer gasförmigen Inertphase ist als Beispiel die Sandfiltration /30/ in Kläranlagen zu nennen.

In dieser Arbeit wird der technisch bedeutsamste Fall eines Gas-Flüssig-Fest-Systems untersucht, bei dem der Feststoff ein Katalysator ist. Einige Beispiele für die technische Anwendung eines solchen Dreiphasenprozesses¹ /2 - 4, 16, 19, 31 - 34/ sind:

- Hydrotreating zur Verminderung des Schwefel- und Stickstoffgehaltes von Erdölfraktionen,
- Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan,
- Hydrierung von Aldehyden zu Alkoholen,
- Hydrierung von Propin/Propadien (Aufarbeitung des C₃-Schnittes der Naphthapyrolyse),
- Hydrierung von Nitroverbindungen wie z. B. von Nitrobenzol zu Anilin und die
- Kraftstoffgewinnung durch Fischer-Tropsch-Synthese².

Ein Hauptproblem bei Mehrphasenreaktionen besteht darin, dass eine hohe effektive Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Vielfalt der Stofftransporteinflüsse (Gas-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Katalysator und Porendiffusion) oftmals nicht zu realisieren ist, da die effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch die entsprechenden Stofftransportmechanismen beeinflusst oder sogar bestimmt wird und daher nicht nur die Kinetik der chemischen Reaktion maßgeblich ist /35/.

¹ Die genannten Beispiele beschränken sich nur auf Prozesse mit Wasserstoff als Reaktionspartner, da im Rahmen dieser Doktorarbeit nur ein Verfahren unter Beteiligung von Wasserstoff untersucht wurde.

² Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird zwar nur gasförmiges Synthesegas über den festen Katalysator geleitet; die dritte flüssige Phase entsteht aber im Reaktor durch die Bildung höherer (flüssiger) Kohlenwasserstoffe.

2.2 Kinetik mehrphasiger heterogen-katalysierter Reaktionssysteme: Wechselspiel von Stofftransport und chemischer Reaktion

Um einen Reaktor zu planen, ist es notwendig, das Zusammenwirken chemischer und physikalischer Einflussgrößen einschließlich der reaktionstechnischen Eigenschaften des Reaktors zu untersuchen /36/.

In Abb. 2-1 ist dieses Zusammenwirken graphisch dargestellt.

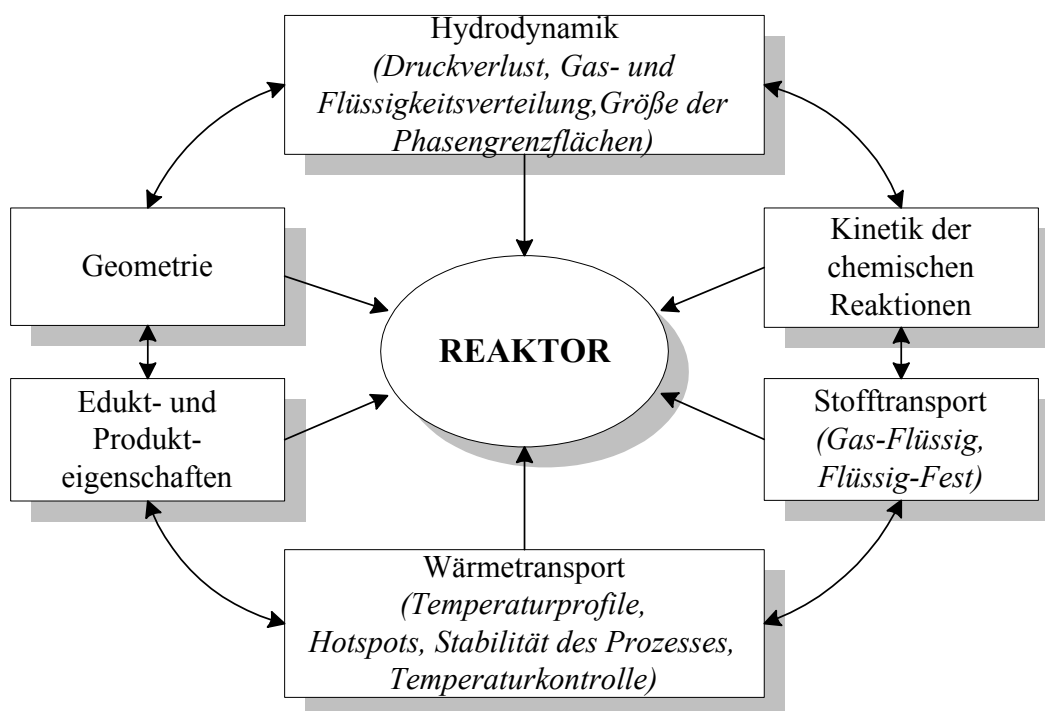


Abb. 2-1: Zusammenwirken chemischer und physikalischer Einflussgrößen für die Auslegung eines mehrphasigen Reaktors /36/

Bei heterogen-katalysierten mehrphasigen Reaktionssystemen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der Kinetik der chemischen Reaktion (intrinsische Kinetik, Mikrokinetik), sondern auch von ihrem Wechselspiel mit der Kinetik der Transportvorgänge an den Phasengrenzflächen und in den Phasen selbst ab (Makrokinetik).

Für das Verständnis und für die Auslegung eines Reaktors ist es dabei besonders wichtig, die intrinsische, d. h. die „wahre“ Kinetik der chemischen Reaktion zu bestimmen. Nur wenn diese intrinsische Kinetik bekannt ist, die bei dem jeweiligen Katalysator die maximal

mögliche Reaktionsgeschwindigkeit festlegt, kann das Potential für mögliche reaktionstechnische Verbesserungen bestimmt werden, um daraus Optimierungsstrategien zu entwickeln.

2.2.1 Reaktions- und Transportschritte von Mehrphasenreaktionen (Übersicht)

Im Gegensatz zu homogen-katalysierten Prozessen spielen bei der heterogenen Katalyse Stofftransporteffekte unter Umständen eine außerordentlich wichtige Rolle. In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsparametern kann im Grenzfall der Stofftransport sogar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Allgemein müssen folgende Stofftransport- und Reaktionsschritte in Betracht gezogen werden (Abb. 2-2):

1. Stoffübergang des gasförmigen Reaktanden aus der freien Gasphase an die Gas-Flüssigkeit-Phasengrenze und Lösung in der Flüssigphase,
2. Stoffübergang durch die Diffusion des gelösten gasförmigen Reaktanden in die Kernphase der Flüssigkeit,
3. Diffusion des gelösten gasförmigen Reaktanden durch die Flüssigkeit-Feststoff-Phasengrenzschicht zum Katalysator,
4. Diffusion der flüssigen Eduktkomponente durch die Flüssigkeit-Feststoff-Phasengrenzschicht zum Katalysator,
5. Diffusion des gelösten gasförmigen Reaktanden innerhalb der Poren des Katalysators bis hin zu den aktiven Zentren (Porendiffusion),
6. Diffusion der flüssigen Eduktkomponente durch die Poren zu den aktiven Zentren,
7. Adsorption des gelösten gasförmigen Reaktanden an der katalytisch aktiven Oberfläche (Chemisorption),
8. Adsorption der flüssigen Eduktkomponente an der katalytisch aktiven Oberfläche,
9. *Chemische Reaktion(en) an der Katalysatoroberfläche,*
10. Desorption des Produktes³,

³ Hier wird vereinfachend nur der Fall eines (flüssigen) Produkts betrachtet.

11. Diffusion des Produktes aus den Poren an die äußere Oberfläche der Katalysatorpartikel und
12. Diffusion des Produktes durch die äußere Flüssigkeitsgrenzschicht in die Kernphase der Flüssigkeit.

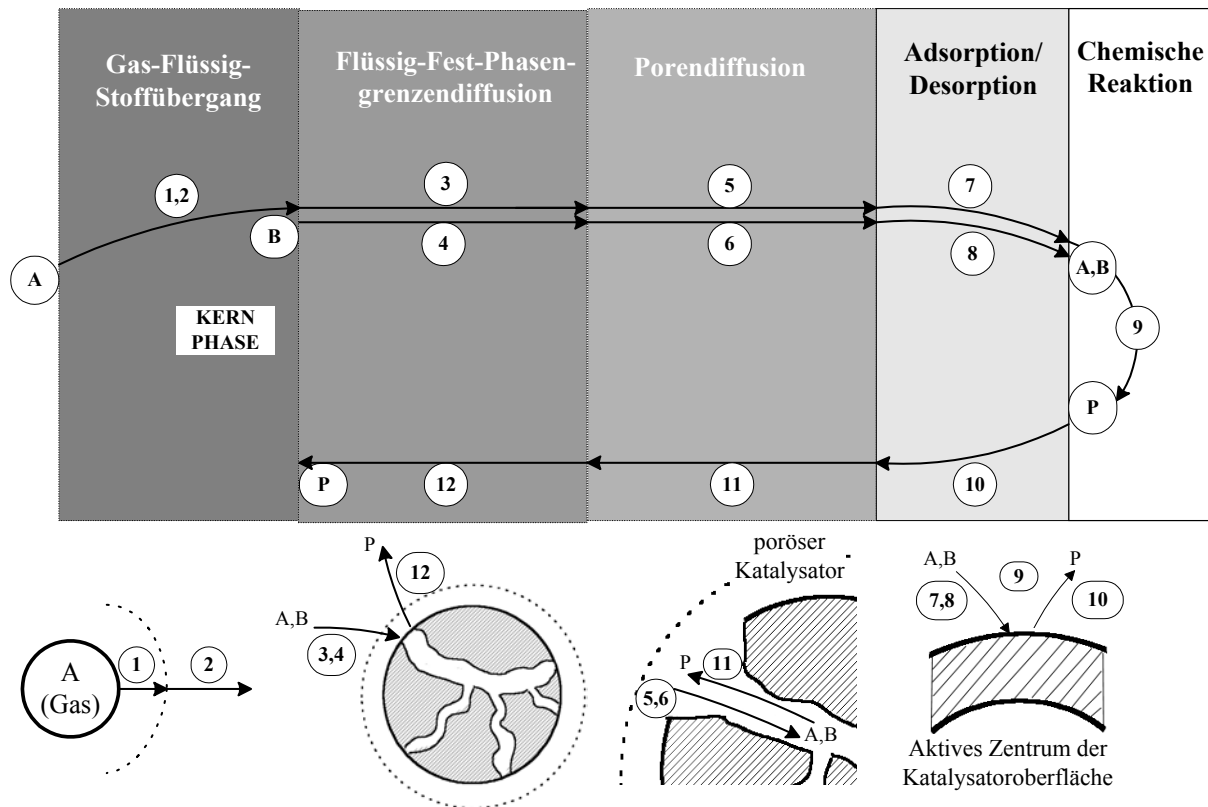


Abb. 2-2: Einzelschritte bei heterogen-katalysierten Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen /37/

Im einfachsten Fall ist einer der oben genannten Transport- bzw. Reaktionsschritte sehr viel langsamer als alle anderen und daher geschwindigkeitsbestimmend. Dabei muss angemerkt werden, dass im stationären Fall, d. h. dem technisch relevanten Fall, alle Teilschritte genau gleich schnell sind, da sich entsprechend der Größen der einzelnen Koeffizienten des Stofftransportes (Stoffübergangskoeffizienten, Grenzschichtdicke), der Ab- und Desorption und der chemischen Reaktion (Geschwindigkeitskonstante) die entsprechenden Konzentrationen bzw. Konzentrationsgradienten einstellen. In diesem Sinne sind hier die Begriffe „langsam“ und „schnell“ zu verstehen.

2.2.2 Formalkinetik chemischer Reaktionen

Ein wichtiger Schritt ist naturgemäß die chemische Reaktion. Die chemische Kinetik kann allerdings nur dann bestimmt werden, wenn keine Hemmungen durch die im vorhergehenden Kapitel genannten Transportschritte vorliegen.

Unter Kinetik versteht man – zumindest in der technischen Chemie und der chemischen Verfahrenstechnik - üblicherweise meist nur die quantitative Beschreibung des zeitlichen bzw. sich mit der Ortskoordinate verändernden Ablaufs einer chemischen Reaktion (Formalkinetik). Sie gibt den funktionalen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den sie beeinflussenden Größen an. Die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, der Absolutdruck, die Temperatur sowie bei katalytischen Reaktionen die Art und die Konzentration des Katalysators sind diese Einflussfaktoren. Im allgemeinen erfolgt die experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktionsteilnehmer A und B nach einem sogenannten formalkinetischen Ansatz, z. B. (für einen absatzweise betriebenen Reaktor) durch einen einfachen Potenzansatz:

$$r = -\frac{1}{V_R} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (2-1).$$

Der jeweiligen Koeffizient k ist die Geschwindigkeitskonstante. Die Indizes a und b sind die jeweiligen Reaktionsordnungen und V_R das Reaktionsvolumen. Die Geschwindigkeitskonstante ist von der Temperatur abhängig und wird (im Fall einer rein chemisch kontrollierten Reaktion) durch die Arrhenius-Gleichung wiedergegeben:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2-2).$$

Für die Bestimmung der Kinetik mittels experimenteller Daten müssen die Einflussfaktoren systematisch variiert werden. Bei Reaktionen, an denen mehrere Edukte teilnehmen, sollten in einzelnen Versuchsreihen die Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer außer einem einzelnen Edukt konstant gehalten werden.

Für eine einfache Reaktion erster Ordnung wird die Geschwindigkeitskonstante z. B. für einen idealen Rohrreaktor wie folgt bestimmt:

$$r = -\frac{d\dot{n}}{dV_R} = -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^1 \text{ mit } \tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (2-3),$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \cdot \int_0^\tau d\tau \rightarrow k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c} \quad (2-4).$$

2.2.3 Stofftransportschritte in mehrphasigen Reaktionssystemen

Um die bereits im Kap. 2.2.1 qualitativ dargestellten Stofftransportschritte der Mehrphasenreaktion (Gas-Flüssig-Fest) näher zu beschreiben, wird als Modellreaktion die Hydrierung eines flüssigen Olefins A an einem Katalysator betrachtet (Abb.2-3):

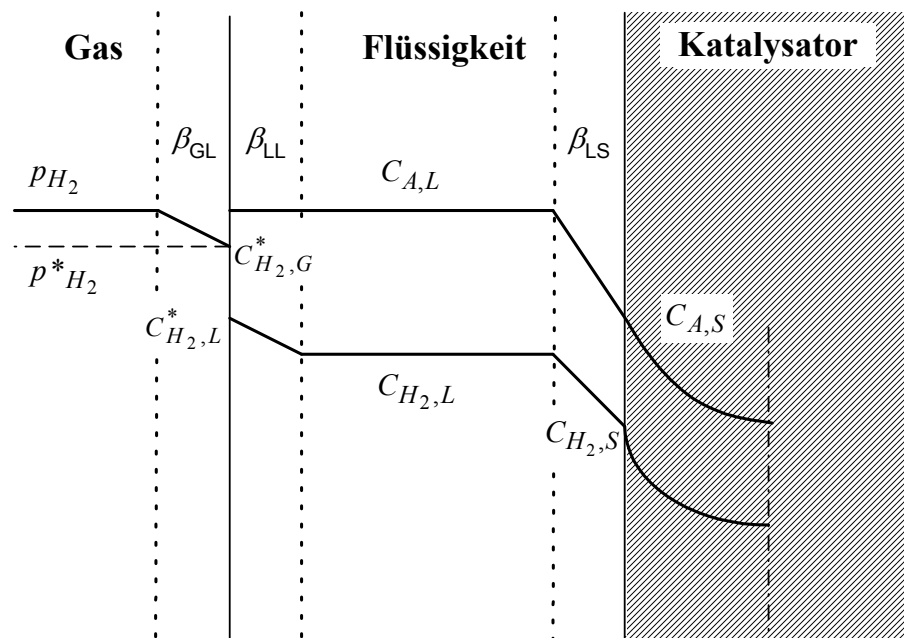
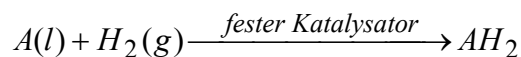


Abb. 2-3: Stofftransportsschritte in einem Dreiphasensystem.

$C_{H_2,G}^*$ ist die Gaskonzentration an der Gas-Flüssig-Phasengrenze und $C_{H_2,L}^*$ die sich nach dem Henry-Gesetz einstellende Konzentration des gelösten Wasserstoffs an dieser Phasengrenze. Vereinfacht wird in Abb. 2-3 der Partialdruck der unter Umständen flüchtigen organischen Komponente vernachlässigt.

2.2.3.1 Gaslöslichkeit und Gas-Flüssig-Stoffdurchgang

Das Gas, im vorliegenden Fall Wasserstoff, muss zuerst die Gas-Flüssig-Phasengrenze (nur bei $H_2 < 100\%$) „erreichen“, und anschließend in die Kernphase der Flüssigkeit diffundieren (Abb. 2-3). Hierbei kann sowohl der gasseitige als auch der flüssigkeitsseitige Stoffübergang

einen Einfluss ausüben. Meist ist jedoch der flüssigkeitsseitige Stofftransport für den Stoffdurchgang „Gas-Flüssig“ bestimmend.

Die Wasserstofflöslichkeit in der flüssigen Phase wird üblicherweise durch das Henrysche Gesetz beschrieben, wonach die Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase proportional zum Wasserstoffpartialdruck an der Phasengrenze ist:

$$p_{H_2}^* = H \cdot C_{H_2,L}^* = C_{H_2,G}^* \cdot R \cdot T \quad (2-5).$$

(* steht für die Phasengrenze bzw. den Gleichgewichtszustand, H ist die Henrykonstante von Wasserstoff in der flüssigen Phase.)

Für die Wasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase an der Gas-Flüssig-Phasengrenze gilt demnach:

$$C_{H_2,G}^* = \frac{H}{RT} \cdot C_{H_2,L}^* \quad (2-6).$$

Die Geschwindigkeit für den Stoffübergang aus der Gasphase in die Flüssigkeit, die im stationären Zustand der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, kann wie folgt beschrieben werden:

$$r_{H_2,\text{eff}} = \beta_{GL} \cdot A_{GL} \cdot (C_{H_2,G} - C_{H_2,G}^*) = \beta_{LL} \cdot A_{GL} \cdot (C_{H_2,L}^* - C_{H_2,L}) \quad (2-7).$$

Die Geschwindigkeit des Stoffübergangs hängt somit von der Größe der Phasengrenzfläche und der Wasserstoffkonzentration bzw. dem Wasserstoffpartialdruck ab.

Aus den Gl. (2-5) bis (2-7) folgt schließlich für den Stoffdurchgang durch beide Grenzfilme:

$$r_{H_2,\text{eff}} = k_{GL} \cdot A_{GL} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{H} - C_{H_2,L} \right) \quad (2-8).$$

Darin ist k_{GL} der Stoffdurchgangskoeffizient:

$$k_{GL} = \frac{1}{\frac{R \cdot T}{H} \cdot \frac{1}{\beta_{GL}} + \frac{1}{\beta_{LL}}} \quad (2-9).$$

Bei sehr hohen Wasserstoffpartialdrücken ohne die Anwesenheit einer weiteren gasförmigen Komponente bzw. bei niedrigen Dampfdrücken der flüssigen Phase lässt sich der

Gasphasenwiderstand vernachlässigen, d. h. der Stofftransport aus der Gasphase zur Gas-Flüssig-Phasengrenze ist nicht relevant (Abb. 2-4). Dadurch lässt sich die Geschwindigkeit des Stoffüberganges aus der Gasphase in die Flüssigphase (Abb. 2-4) nach Gl. (2-8) und (2-9) wie folgt bestimmen.

$$r_{H_2, \text{eff}} = \beta_{GL} \cdot A_{GL} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{H} - C_{H_2, L} \right) \quad (2-10).$$

Der Stoffdurchgangskoeffizient k_{GL} entspricht dann dem flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizient β_{LL} . Diese Näherung gilt z. B. für die in dieser Arbeit betrachtete Modellreaktion der Modellreaktion der Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan. So beträgt z. B. bei einem typischen Gesamtdruck von 10 bar und einer typischen Temperatur von 100 °C der Octenanteil an der Gasphase nur 5 Vol. -%.

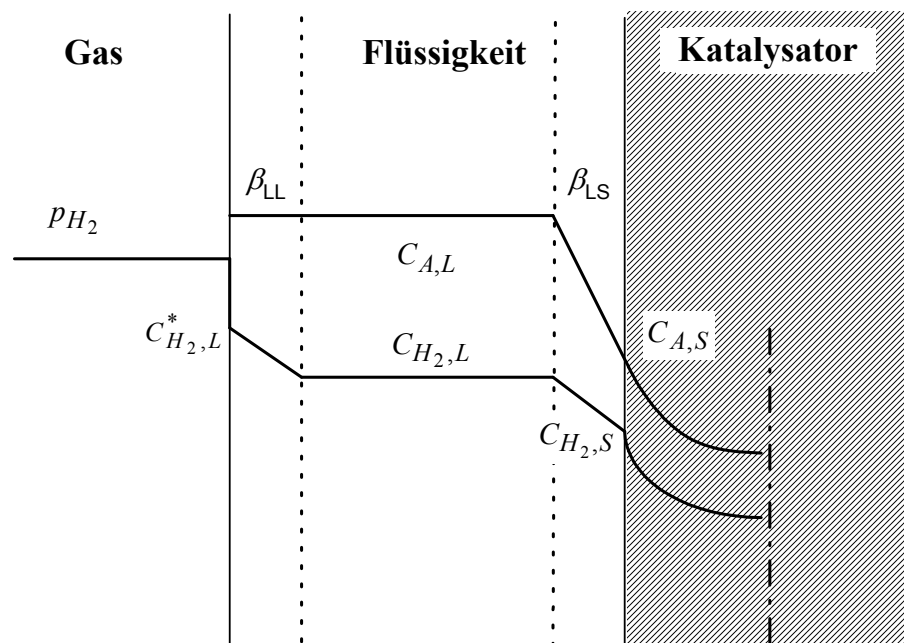


Abb. 2-4: Stofftransportschritte in einem Dreiphasensystem mit vernachlässigbarem gasseitigem Stoffübergang

Der Gas-Flüssig-Stoffdurchgangskoeffizient (k_{GL}) ist ein wichtiger Parameter bei der Durchführung einer Reaktion in dreiphasigen Systemen, da bei schnellen chemischen Reaktionen und sehr hohen Katalysatorkonzentrationen das System durch den Stofftransport aus der Gasphase in die Flüssigphase limitiert werden kann.

2.2.3.2 Flüssig-Fest-Stoffübergang

Für den Stofftransport aus der Flüssigphase an den Katalysator gilt sowohl für die in der Flüssigkeit gelöste Gaskomponente als auch für die flüssige Eduktkomponente (im untersuchten Fall Wasserstoff und Octen):

$$r_{A,\text{eff}} = \beta_{LS,A} \cdot A_{LS} \cdot (C_{A,L} - C_{A,S}) \quad (2-11),$$

$$r_{H_2,\text{eff}} = \beta_{LS,H_2} \cdot A_{LS} \cdot (C_{H_2,L} - C_{H_2,S}) \quad (2-12).$$

Dieser Stofftransport kann auch geschwindigkeitsbestimmend werden. So fanden Sherwood und Farkas /38/, dass z. B. bei der Hydrierung von α -Methylstyrol in einer Blasensäule der Flüssig-Fest-Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend ist.

Dieser Stofftransportschritt wird immer dann alleine geschwindigkeitsbestimmend, wenn der Übergang Gas-Flüssigkeit relativ schnell ist, d. h. der Wasserstoff in der Kernphase der Flüssigkeit gesättigt vorliegt und ein relativ aktiver Katalysator verwendet wird. Für den Fall, dass ein vollständiger Umsatz im Hinblick auf die Thermodynamik möglich ist (irreversible Reaktion), wird die Konzentration der „limitierenden“ Komponente an der Katalysatoroberfläche verschwindend gering.

Für den Fall, dass der Stofftransport durch die Partikelgrenzschicht die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, muss bei Mehrkomponentenreaktionen (wie z. B. hier die beiden Komponenten Wasserstoff und Octen) folglich noch das jeweilige Konzentrationsniveau beachtet werden.

Ist z. B. die Konzentration des gelösten Wasserstoffs in der freien fluiden Phase (bei einer äquimolaren Umsetzung) weit unter derjenigen der flüssigen Eduktkomponente, so bedeutet dies:

$$r_{H_2,\text{eff}} = \beta_{LS,H_2} \cdot A_{LS} \cdot (C_{H_2,L} - C_{H_2,S}) \approx \beta_{LS,H_2} \cdot A_{LS} \cdot C_{H_2,L} \quad (2-13).$$

d. h. die Wasserstoffkonzentration ist an der Katalysatoroberfläche praktisch null.

2.2.3.3 Einfluss der Porendiffusion

Die bei der Verwendung poröser Katalysatoren unter Umständen entstehenden Diffusionsprobleme sind bei Fluid-Feststoff-Reaktionen ausgiebig untersucht worden. Das Verhältnis der tatsächlich gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit der

chemischen Reaktion ohne den Einfluss der Porendiffusion wird als Porennutzungsgrad η definiert. Der Porennutzungsgrad hängt (meist nur geringfügig) von der Reaktionsordnung des Oberflächenprozesses und der Geometrie der Katalysatorkörner ab. Würden weder Konzentrations- noch Temperaturprofile auftreten, wäre er gleich eins. Er vermindert sich mit zunehmendem Kornradius, steigender Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion und bei einem geringeren effektiven Diffusionskoeffizient ($\eta < 1$) /39/.

Der Porennutzungsgrad lässt sich aus der Größe und der Form der Katalysatorkörner, dem effektiven Diffusionskoeffizienten, der Konzentration der betrachteten Reaktionspartner (bei einer Reaktion, die nicht erste Ordnung ist) und der beobachteten Bruttoreaktionsgeschwindigkeit abschätzen /39/. Der Porennutzungsgrad wird rechnerisch durch das Thiele-Modul (Φ) bestimmt. Abb. 2-5 zeigt eine graphische Darstellung des Porennutzungsgrads in Abhängigkeit vom Thiele-Modul für isotherme Verhältnisse.

Für irreversible Reaktionen n-ter Ordnung gilt für das Thiele-Modul dabei für Katalysatorteilchen mit einer charakteristischen Länge von L :

$$\Phi' = L \cdot \sqrt{\frac{(n+1) \cdot k_{v,eff} \cdot C_{A,S}^{n-1}}{2D_{eff}}} \quad (2-14).$$

Hierin bedeutet:

Φ' : modifiziertes Thiele-Modul [-],

D_{eff} : effektiver Diffusionskoeffizient⁴ in den Poren des Katalysators [m^2/s],

k_v : volumenbezogene effektive Geschwindigkeitskonstante [$m^3/(m^3_{Kat} \cdot s)$],

L : charakteristische Länge [m] ($L = \frac{\text{Partikelvolumen}}{\text{äußere Oberfläche des Katalysators}}$)

Bei den verschiedenen Formen des Katalysatorpartikels folgt für die charakteristische Größe L für ein flaches Plättchen $L = \text{Dicke}/2$, für Zylinder $L = R/2$ und für einen Kugel $L = R/3$.

⁴ Die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten wird im Kapitel 5.1.2 beschrieben.

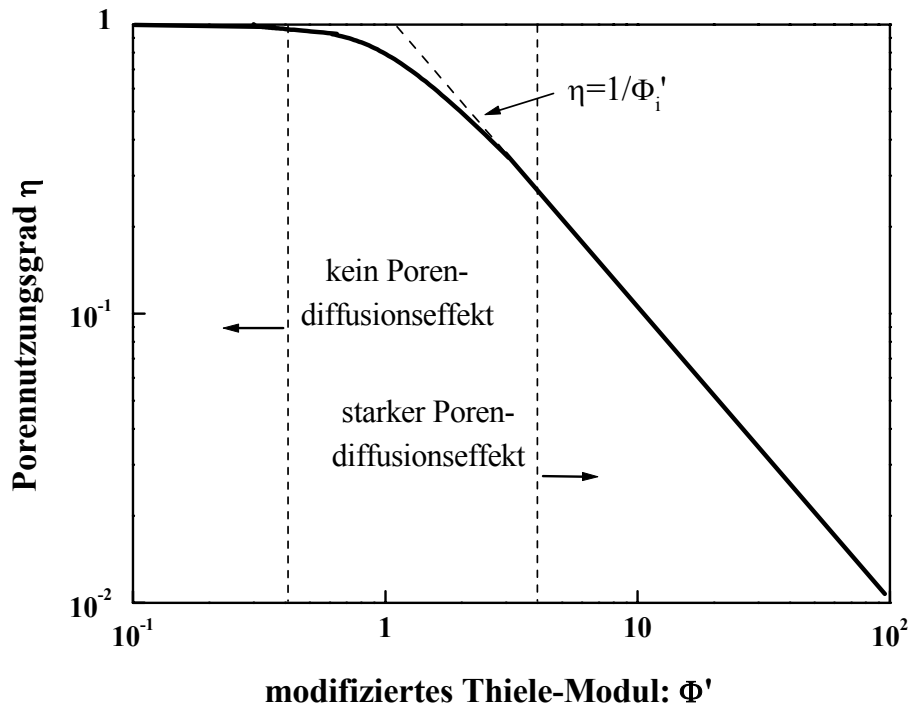


Abb. 2-5: Zusammenhang zwischen Porennutzungsgrad und Thiele-Modul bei isothermen Verhältnissen. (Indizes i gilt für die verschiedenen Formen der Katalysatorpartikel) /39, 40/

Bei einem niedrigen Wert von Φ' ($< 0,4$) wird der Porennutzungsgrad etwa 1, so dass in der Pore kein Konzentrationsprofil auftritt, d. h. der Porendiffusionswiderstand kann vernachlässigt werden. Für hohe Werte von Φ' (> 4) lässt sich der Porennutzungsgrad zu $\eta = 1/\Phi'$ vereinfachen. Für Reaktionen erster Ordnung wird der Porennutzungsgrad wie folgt bestimmt:

$$\eta = \frac{\tanh \Phi'}{\Phi'} \quad (2-15).$$

Für Reaktionen erster Ordnung gilt:

$$\Phi' = L \sqrt{\frac{k_{v,\text{eff}}}{D_{\text{eff}}}} = L \sqrt{\frac{\rho_{\text{Kat,schein}} \cdot k_{m,\text{eff}}}{D_{\text{eff}}}} \quad (2-16).$$

η : Porennutzungsgrad [-],

$k_{m,\text{eff}}$: massenbezogene effektive Geschwindigkeitskonstante [$\text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{s})$],

$\rho_{\text{Kat,schein}}$: scheinbare Dichte des Katalysators [kg/m^3].

Bei stark exothermen Reaktionen kann der Porennutzungsgrad auch größer als eins werden. Er wird dann vom Temperaturprofil innerhalb des Katalysators abhängig, da die freigesetzte Wärme in einem Katalysatorpartikel nicht schnell genug abgeführt wird. In diesem Fall entstehen Temperaturunterschiede sowohl innerhalb des Katalysatorkorns als auch in der äußeren Phasengrenzschicht.

Der Temperaturunterschied in der Phasengrenzschicht ergibt sich aus der Differenz von freigesetzter und abgeführter Wärme:

$$Q_{\text{frei}} = V_{\text{Pellet}} \cdot r_{\text{eff}} \cdot (-\Delta H_R) \quad (2-17),$$

$$Q_{\text{ab}} = \alpha \cdot S_{\text{Pellet}} \cdot (T_S - T_F) \quad (2-18),$$

Hierin bedeutet:

T_F : Temperatur der fluiden Komponente [K],

T_S : Temperatur an der Katalysatoroberfläche [K],

ΔH_R : Reaktionswärme [J/mol],

α : Wärmetransportkoeffizient [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$].

Bei einem Katalysatorpartikel mit der charakteristischen Länge L ergibt sich:

$$\Delta T_{\text{Phasengrenze}} = (T_S - T_F) = \frac{L \cdot r_{\text{eff}} \cdot (-\Delta H_R)}{\alpha} \quad (\Delta H_R < 0) \quad (2-19).$$

Aus der Analogie von Stoff- und Wärmetransport kann die maximale Temperaturdifferenz in der äußeren Grenzschicht abgeschätzt werden /19/. Dies ist der Fall, wenn die Eduktkonzentration an der äußeren Katalysatoroberfläche null wird. Für ΔT_{max} (Temperaturdifferenz zwischen der freien fluiden Phase und der Katalysatoroberfläche) gilt:

$$\frac{\Delta T_{\text{max}}}{T_F} = \frac{\beta_A}{1 + \beta_A} \quad (2-20)$$

mit

$$\beta_A = - \frac{C_F \cdot \Delta H_R \cdot D_F}{\lambda_F \cdot T_F} \quad (2-21),$$

wobei β_A die Prater-Zahl für die äußere Phasengrenzschicht und D_F der Diffusionskoeffizient und λ_F die Wärmeleitfähigkeit der fluiden Komponente sind. Beispielsweise ergibt sich β_A ein

sehr kleiner Wert von 0,01 für die Hydrierung von 1-Octene zu n-Octan ($\Delta H_R = 125 \text{ kJ/mol}$, $C_F = 625 \text{ mol/m}^3$ (10 % Octen), $D_F = 5,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (1-Octen), $\lambda_{Oc} = 0,106 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ und $T = 373 \text{ K}$).

Innerhalb des Partikels können die Temperatur- und Konzentrationsverteilungen durch die Gleichung

$$-\lambda_{eff} \frac{dT}{dx} = D_{eff} \frac{dC}{dx} (-\Delta H_R) \quad (2-22),$$

und der Temperaturunterschied vom Mittelpunkt des Partikels zum Rand hin durch die Gleichung

$$\Delta T_{Partikel} = (T_{Zentrum} - T_S) = \frac{D_{eff} \cdot (C_S - C_{Zentrum}) \cdot (-\Delta H_R)}{\lambda_{eff}} \quad (2-23)$$

dargestellt werden, wobei D_{eff} der effektive Diffusionskoeffizient in den Katalysatorporen (s. Kap. 5.1.3) und λ_{eff} die effektive Wärmeleitfähigkeit im Pellet sind.

Die maximale Temperaturdifferenz zwischen der Kornaußengrenze und dem Korninneren (i) wurde von Prater /41/ berechnet:

$$\beta_i = \frac{T_{Zentrum} - T_S}{T_S} = \frac{\Delta T}{T_S} = -\frac{C_S \cdot \Delta H_R \cdot D_{eff}}{\lambda_{eff} \cdot T_S} \quad (2-24).$$

Die entsprechenden Kurven für nicht isotherme Reaktionen wurden von Carberry /42/, Weisz und Hicks /43/ erstmals dargestellt (Abb. 2-6).

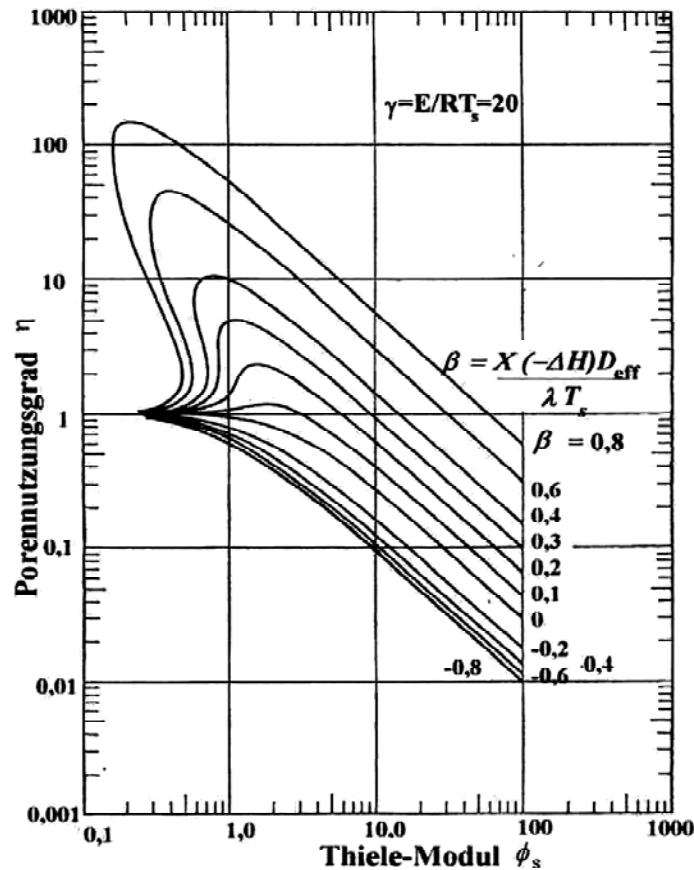


Abb. 2-6: Zusammenhang zwischen dem Porennutzungsgrad und dem Thiele-Modul bei nicht isothermen Verhältnissen /43/

Die maximale Temperaturdifferenz sollte möglichst niedrig sein. Beispielsweise ergibt sich für β_1 ein sehr kleiner Wert von 0,001 für die Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan ($\Delta H_R = -125 \text{ kJ/mol}$, $C_{S, Oc} = 625 \text{ mol/m}^3$ (10 % Octen), $D_{eff, Oc} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\lambda_{eff} = 0,3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ /19/ und $T = 373 \text{ K}$).

Wenn die Porendiffusion einen starken Einfluss ausübt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaßen berechnet: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu den Porennutzungsgraden und den Konzentrationen der Reaktanden $C_{H_2, S}$ und $C_{A, S}$ an der Oberfläche des Katalysators, so z. B. für Reaktionen erster Ordnung bezüglich der gasförmigen bzw. flüssigen Eduktkomponente:

$$r_{H_2} = k_m \cdot \eta_{H_2} \cdot C_{H_2, S} \quad (2-25),$$

$$r_A = k_m \cdot \eta_A \cdot C_{A, S} \quad (2-26).$$

2.2.4 Effektive Reaktionsgeschwindigkeit mehrphasiger Reaktionen

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit für heterogen-katalysierte Hydrierungen wird durch die Kombination der Gleichungen (2 - 5) bis (2 -13), (2 – 25) und (2 - 26) mit $H' = \frac{H}{RT}$ erhalten:

$$\frac{1}{r_{H_2}} = \frac{H'}{c_{H_2}} \cdot \left(\frac{1}{H' \cdot \beta_{GL} \cdot A_{GL}} + \frac{1}{\beta_{LL} \cdot A_{GL}} + \frac{1}{\beta_{LS} \cdot A_{LS}} + \frac{1}{k_m \cdot \eta_{H_2}} \right) \quad (2-27),$$

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{c_{A,L}} \cdot \left(\frac{1}{\beta_{LS} \cdot A_{LS}} + \frac{1}{k_m \cdot \eta_A} \right) \quad (2-28).$$

Dabei muss angemerkt werden, dass in den Gl. (2-27) bzw. (2-28) jeweils vereinfachend unterstellt wurde, dass die Reaktion erste Ordnung bzgl. der gasförmigen Komponente (H_2) bzw. der flüssigen Komponente (A) ist. Bei komplexen Reaktionen ist eine solche einfache Darstellung nicht mehr möglich, wie z. B. bei der in dieser Arbeit untersuchten Octenhydrierung.

2.3 Literaturangaben zur Kinetik mehrphasiger Reaktionssysteme (Hydrierprozesse)

In der Literatur sind vor allem in den letzten Jahren eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu finden, die sich mit Mehrphasensystemen befassen /2-4, 6, 9, 10, 16, 18, 19, 27, 28, 39, 44 - 83/. Zumeist wird eine bestimmte, in einem Dreiphasenreaktor durchgeführte Reaktion im Hinblick auf die Kinetik untersucht oder (meist auf der Basis von Literaturdaten) theoretisch analysiert /27, 28, 56 - 70/. Bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse wird hierbei auch der Einfluss des Stofftransportes und der Hydrodynamik auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

Die Literaturangaben zeigen, dass unter technisch relevanten Bedingungen sehr häufig ein starker Einfluss des Stofftransportes auf die effektive Reaktionskinetik vorliegt. Im nachfolgenden Kapitel werden die Angaben verschiedener Autoren zur effektiven Kinetik von vier technisch bedeutsamen Hydrierreaktionen in Dreiphasenreaktoren vorgestellt. Da in der vorliegenden Arbeit die Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan als Modellreaktion untersucht wurde, werden in Kap. 2.3.2 dann auch Literaturangaben zur chemischen Kinetik dieser Reaktion vorgestellt.

2.3.1 Literaturangaben zur effektiven Reaktionsgeschwindigkeit typischer Hydrierprozesse

Entschwefelung von Erdölfraktionen

Schulz und Mitarbeiter arbeiteten bei ihren kinetischen Untersuchungen zur Entschwefelung an CoMo-Katalysatoren sowohl mit Modellsubstanzen als auch mit realen Ölen /65/. Aufgrund des hohen Wasserstoffüberschusses (700 mol H₂ je mol Öl) lag das Öl allerdings auch bei einem Gesamtdruck von 50 bar in vollständig verdampfter Form vor. Die Ergebnisse sind daher auf die effektive Kinetik in einem Rieselbettreaktor nur eingeschränkt zu übertragen.

Korsten und Hoffmann untersuchten systematisch die Entschwefelung von Vakuumgasölen in einem Rieselbettreaktor im Technikummaßstab /67/. Ihre Untersuchungen zeigen, dass Stofftransporteffekte und die Hydrodynamik einen starken Einfluss auf das Reaktorverhalten ausüben. Dies wird für die Verhältnisse in technischen Reaktoren z. B. durch die Angaben von *Le Page* bestätigt /32/.

Auch *Ancheyta-Juarez et al.* führten Messungen zur Entschwefelung in einem Rieselbettreaktor bei Einsatz von Raffinerieölen durch /66/ und stellten eine Hemmung durch Schwefelwasserstoff fest. Stofftransporteffekte oder ein Einfluss der Hydrodynamik werden allerdings nicht diskutiert.

Weitere Beispiele sind die Ergebnisse der Untersuchungen des Shell-Entschwefelungsprozesses /84 - 87/. Es zeigte sich, dass bei der Vergrößerung der Katalysatorpartikel die Geschwindigkeit geringer wird, was auf einen Porendiffusionswiderstand und/oder einen Stofftransportwiderstand in der äußeren Partikelgrenzschicht hindeutet.

Hydrierung von Nitroaromaten

Ergebnisse kinetischer Untersuchungen zur Hydrierung von Nitroaromaten sind in /58 - 63/ zu finden. *Füdisch, Reschetilowski und Hönicke* untersuchten die Hydrierung von p-Nitrotoluol in Rieselbettreaktoren /62/. Sie vermuten, dass der Stofftransport des Wasserstoffs von der Gasphase in die Flüssigphase einen Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Rajeshekharam und Mitarbeiter /61/ untersuchten die Hydrierung von 2,4-Dinitrotoluol im Rieselbettreaktor. Auf der Basis von kinetischen Daten und einer Reihe von Annahmen bezüglich der Hydrodynamik und des Stofftransportes modellierten sie den Rieselbettreaktor. Nach ihren Modellrechnungen übt sowohl der Stofftransport von der Gas- in die Flüssigphase als auch der von der Flüssigphase an den Katalysator bzw. in das Porensystem einen Einfluss aus, wobei (vermutlich) die Porendiffusion den größten Transportwiderstand darstellt. Sie stellten ferner aufgrund von Simulationsrechnungen fest, dass der Benetzungsgrad des Katalysators mit Flüssigkeit einen großen Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Turek, Geike und Lange untersuchten die Nitrobenzolphydrierung in einem Rührreaktor mit suspendiertem Ni-Katalysator /60/. Auch sie kommen zu dem Schluß, dass äußere und innere Stofftransporteinflüsse die effektive Reaktionskinetik beeinflussen.

Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff in höhere Kohlenwasserstoffe (Fischer-Tropsch-Synthese)

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese im Suspensionsreaktor spielen Stofftransporteffekte (Transport des Synthesegases [H_2 und CO] aus der Gas- in die Flüssigphase) eine Rolle /10/. Dieser Transportschritt hängt wiederum von einer Reihe von Faktoren ab (Blasengröße, Gas-Holdup, Phasengrenzfläche, Diffusionskoeffizienten der in der Flüssigkeit gelösten Gase etc.) /6, 10/.

In Festbettreaktoren übt bei Partikeldurchmessern von mehr als etwa 0,2 mm und den üblichen Reaktionstemperaturen von 200 bis 250 °C die Diffusion in den mit Flüssigkeit gefüllten Poren bei Eisenkatalysatoren einen starken Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit aus /6, 8-10/.

Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe

Die Versuchsergebnisse von *Smits und Mitarbeiter* /57/ zur Hydrierung von Styrol und 1-Octen (in Toluol) in einem Dreiphasenreaktor mit einem monolithischen Pd-Katalysator zeigen, dass der Stofftransport entscheidend die Kinetik beeinflusst, da die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Volumenströme an Wasserstoff und Flüssigkeit zunimmt. Auch in typischen industriellen Hydrierprozessen muß man davon ausgehen, dass Limitierungen durch die Diffusion nicht zu vermeiden sind /4/.

Der Einfluss des Partikeldurchmessers des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei der Hydrierung von α -Methylstyrol zu Cumol von *Satterfield, Pellesof und Sherwood* /87/ untersucht. Die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion (31,8 kJ/mol), die effektive Aktivierungsenergie (22 kJ/mol) und die Diffusionsenergie (12,5 kJ/mol) wurden unter Berücksichtigung der Reaktionshemmung durch Porendiffusion bestimmt.

Davis, Thomson und Crandall /88/ untersuchten die Hydrierung von mehreren Olefinen in Suspensionsreaktoren und stellten dabei fest, dass die weitere Zunahme der Katalysatormenge die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch wenig bzw. nicht mehr beeinflusst. Dieser Effekt wurde auch bei der Hydrierung des α -Methylstyrols zu Cumol untersucht und nachgewiesen /38/. Auch diese Ergebnisse zeigten, dass die chemische Reaktion durch eine Vielzahl von Stofftransportvorgängen limitiert sein muss.

Man kann insgesamt feststellen, dass zwar eine Reihe von Erkenntnis über die effektive Kinetik verschiedener Mehrphasenprozesse vorliegen, die effektive Reaktionsgeschwindigkeit jedoch häufig noch unzureichend verstanden ist, um z. B. eine gesicherte Maßstabsübertragung (Scale-up) durchzuführen.

2.3.2 Literaturangaben zur chemischen Kinetik der Olefinhydrierung: Formalkinetik und Reaktionsmechanismen

Für die Kinetik der Hydrierung von C₂- bis C₈-Olefinen in der Gasphase wird oftmals – wie z. B. von Uchytel und Mitarbeitern /89/ - folgender formalkinetischer Langmuir-Hinshelwood Ansatz verwendet, wobei p_1 der Partialdruck des Olefins ist:

$$r = k \cdot \frac{p_1 \cdot p_{H_2}}{(1 + k_1 \cdot p_1 + k_2 \cdot p_{H_2})^2} \quad (2-29).$$

Hougen und Mitarbeiter /90/ stellten für die Hydrierung von i-Octen zu i-Octan an einem Ni-Katalysator bei hoher Temperatur und niedrigem Druck für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Gleichung auf:

$$r = k \cdot \frac{p_{i-Octen} \cdot p_{H_2}}{(1 + k_1 \cdot p_{i-Octen} + k_2 \cdot p_{H_2} + k_3 \cdot p_{i-Octan})^2} \quad (2-30).$$

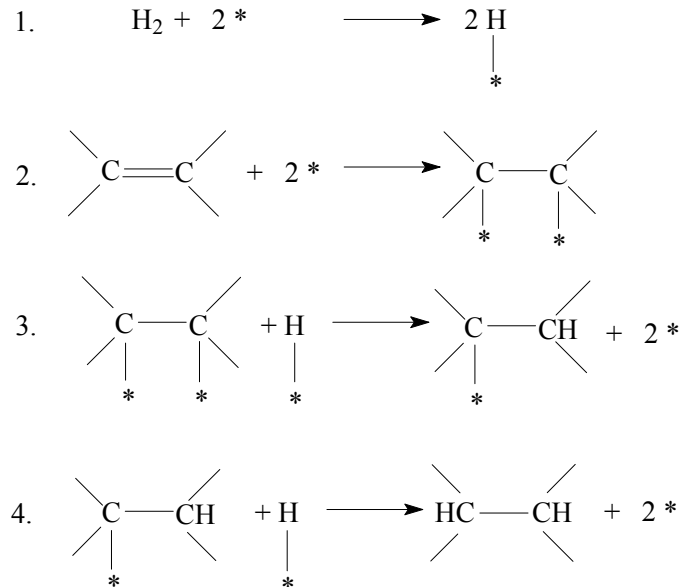
Die Kinetik von Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen werden oftmals in gleicher Weise behandelt wie Fluid-Fest-Reaktionen (Ansätze nach Langmuir-Hinshelwood) /91, 92/.

In den letzten Jahren wurde im Hinblick auf die Hydrierung von Olefinen in flüssiger Phase eine Vielzahl von Untersuchungen angestellt. Die Unterschiede in den formalkinetischen Ansätzen zeigen, dass nicht a priori für einen bestimmten Katalysator eine Formalkinetik festgelegt werden kann.

Die Hydrierung von Olefinen kann durch verschiedene Mechanismen, die aber im einzelnen noch nicht aufgeklärt sind, erklärt werden /93/. Die meisten Mechanismen lassen sich auf das Modell von Horiuti und Polanyi /94/ oder auf das Modell von Twigg /95/ zurückführen.

Gemäß des Horiuti-Polanyi-Modells der Hydrierung von Olefinen, das in Abb. 2-7 dargestellt ist, findet zuerst eine Physisorption von beiden Komponenten (Wasserstoff und Olefin) an der Katalysatoroberfläche mit anschließender Chemisorption statt. In einem weiteren Schritt

reagieren dann die beiden adsorbierten Spezies zu einem vollständig hydrierten Produkt über ein Zwischenprodukt (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus /96/).



* aktive Zentren der Katalysatoroberfläche.

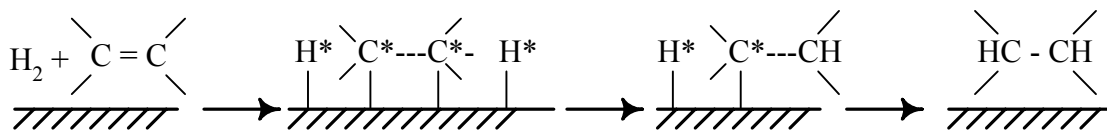


Abb. 2-7: Reaktionsmechanismus der Hydrierung von Olefinen nach dem Modell von Horiuti und Polanyi /94/.

Nach dem Twigg-Modell hydriert das Wasserstoffmolekül eine aktivierte Doppelbindung des Olefins über ein Zwischenprodukt zum vollständig hydrierten Produkt (Abb. 2-8):

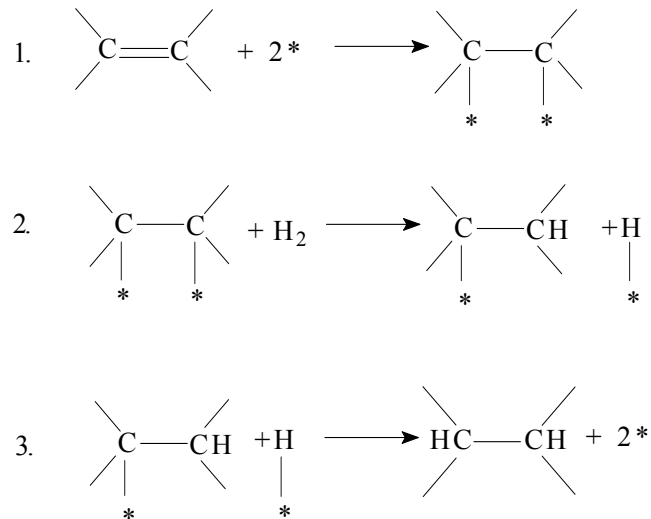


Abb. 2-8: Reaktionsmechanismus der Hydrierung von Olefinen nach dem Modell von Twigg /95/.

Der Mechanismus nach Twigg wurde auch für die Reaktionen zwischen zwei Edukten von Eley und Rideal /97/ vorgeschlagen, d. h. nur ein Reaktand ist adsorbiert und reagiert direkt mit einer Spezies aus der fluiden Phase.

Auf der Basis dieser Mechanismen lassen sich die folgenden Ansätze für die Hydrierung von 1-Octen ableiten:

Horiuti und Polanyi:
$$r_{m,\text{eff}} = k'_1 \frac{k_2 k_3 \cdot C_{\text{Oc}} \cdot C_{\text{H}_2}}{(1 + k_2 C_{\text{H}_2} + k_3 C_{\text{Oc}})^2} \quad (2-31),$$

Twigg:
$$r_{m,\text{eff}} = k'_1 \cdot \frac{k_3 C_{\text{Oc}} \cdot C_{\text{H}_2}}{1 + k_2 C_{\text{H}_2} + k_3 C_{\text{Oc}}} \quad (2-32).$$

Unter der Annahme, dass $k_2 C_{\text{H}_2} \gg k_3 C_{\text{Oc}}$ ist, erhält man im zweiten Fall folgenden formalkinetischen Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r_{m,\text{eff}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{Oc}} \cdot C_{\text{H}_2}}{1 + k_2 \cdot C_{\text{H}_2}} \quad (2-33).$$

Dies entspricht dem Ansatz, der in dieser Arbeit experimentell für die Hydrierung von 1-Octen gefunden wurde.

2.4 Ermittlung der kinetischen Parameter und des Stofftransporteinflusses bei heterogen-katalysierten Mehrphasenreaktionen

Wie bereits in Kap. 2.2.1 beschrieben, ist das Wechselspiel von Stofftransport und chemischer Reaktion ein Hauptproblem von heterogen-katalysierten Mehrphasenreaktionen. Um die bereits ausführlich genannten möglichen Stofftransporteffekte auszuschließen, müssen gezielt einzelne Reaktionsparameter variiert werden, um die Einflussbereiche der jeweiligen Stofftransporthemmung zu erfassen. Die Methoden, die in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, werden nun nachfolgend beschrieben.

Gas-Flüssig-Übergang

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit muss (in einem Suspensionsreaktor) bei einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration (proportional) ansteigen, solange keine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport aus der Gas- in die Flüssigphase vorliegt. Oberhalb eines Grenzwertes der Katalysatorkonzentration ist schließlich so viel Katalysator vorhanden, dass praktisch das gesamte aus der Gas- in die Flüssigphase übergehende gasförmige Edukt (hier Wasserstoff) sofort abreagiert und eine weitere Erhöhung der Katalysatorkonzentration zu keiner weiteren Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. In Abb. 2-9 ist das Verhalten zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Katalysatorkonzentration (vereinfachend ohne das Übergangsgebiet) schematisch dargestellt.

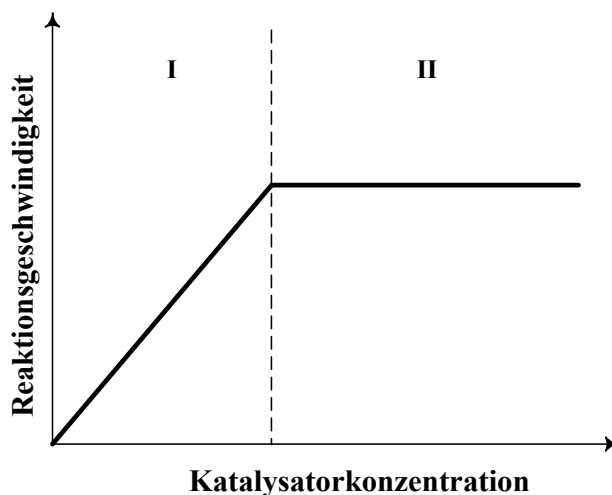


Abb. 2-9: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit in einem dreiphasigen Reaktionssystem (Gas-Flüssigkeit-fester Katalysator). I: Das System ist nicht durch den Gas-Flüssig-Stofftransport limitiert. II: Der Stofftransport aus der Gas- in die Flüssigphase ist geschwindigkeitsbestimmend.

Diffusion der Edukte in der Flüssigphase zum Katalysator

Bei einem gerührten System spielt naturgemäß die Intensität der Rührung eine wichtige Rolle /98, 99/. Der Stofftransport der Edukte in der Flüssigphase zur äußeren Katalysatoroberfläche wird durch eine Erhöhung der Intensität der Rührung verbessert (Abb. 2-10). Bei einer weiteren Erhöhung der Rührintensität ist die Flüssigphase praktisch konzentrationsgradientenfrei, so dass der Stofftransport aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche vernachlässigt werden kann. Im Falle eines kontinuierlich durchströmten Festbettreaktors kann dieser äußere Stofftransportwiderstand auch durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der fluiden Phase vermindert werden.

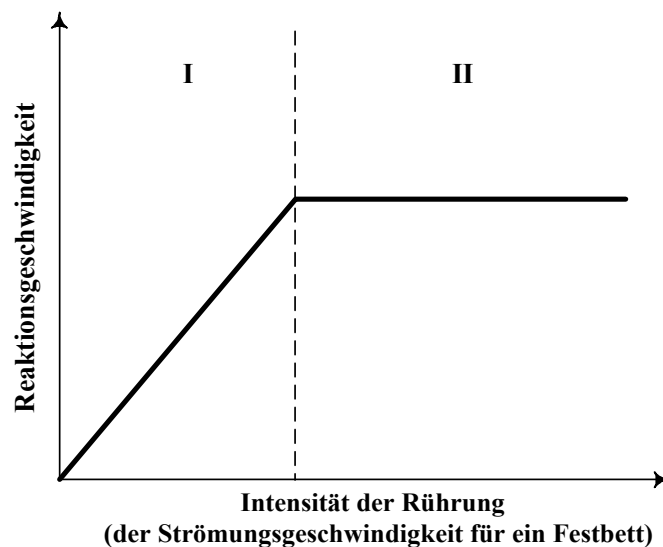


Abb. 2-10: Einfluss der Intensität der Rührung oder der Strömungsgeschwindigkeit (im Festbettreaktor) auf die Reaktionsgeschwindigkeit in einem dreiphasigen Reaktionssystem (Gas-Flüssig-fester Katalysator)

I: Das System ist durch den Stofftransport aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche limitiert.

II: Das System ist nicht durch den Flüssig-Fest-Stofftransport limitiert.

Porendiffusion der Edukte

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit muss bei einer Verkleinerung der Größe der Katalysatorpartikel solange ansteigen, bis keine Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Porendiffusion mehr vorliegt. Wenn in den Poren kein Konzentrationsgradient vorhanden ist, d. h. die Partikelgröße und damit die charakteristische Länge für die Diffusion ausreichend klein ist, wird die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. In

Abb. 2-11 ist dieses Verhalten schematisch wiedergegeben. Im Bereich I übt die Porendiffusion keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, d. h. die intrinsische (chemische) Kinetik bestimmt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Im Bereich II wird das System durch die Porendiffusion beeinflusst.

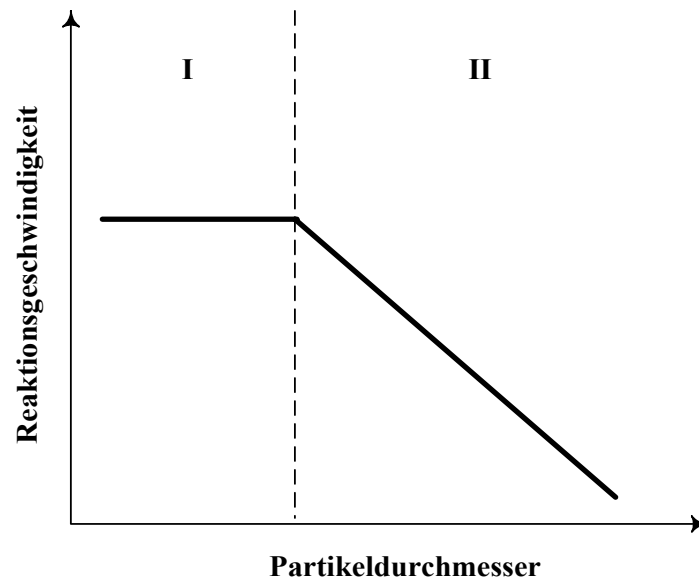


Abb 2-11: Einfluss des Partikeldurchmessers auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit (schematisch) einer heterogen-katalysierten Reaktion (Gas oder Flüssigkeit und fester Katalysator). I: Die Konzentration im Katalysatorkorn entspricht der äußeren Konzentration in der Flüssigphase. II: Es bildet sich ein Konzentrationsprofil innerhalb des Katalysatorkorns aus, und das System ist durch die Porendiffusion begrenzt.

Bestimmung der chemischen Kinetik

Die Ermittlung der Einflussbereiche der Stofftransportvorgänge ermöglicht es schließlich, die chemische Kinetik zu bestimmen, in dem z. B. entsprechende kleine Partikeldurchmesser und eine hohe Rührintensität eingestellt werden. Durch die Variation der Eduktkonzentration(en), des Druckes und der Temperatur kann dann die chemische Kinetik frei von Stofftransporteinflüssen bestimmt werden.

2.5 Technische Reaktoren für mehrphasige Reaktionssysteme

Bei industriellen Reaktoren für mehrphasige Systeme gibt es zwei prinzipielle Bauweisen. Entweder sind die Katalysatorpartikel als Festbett angeordnet (Rieselbettreaktor, Tricklebett) oder sie sind in der flüssigen Phase suspendiert (Suspensionsreaktor, Slurry-Reaktor).

Als Festbettreaktoren kommen Rieselbettreaktoren (Tricklebett-Reaktoren) und sogenannte Sumpfpfasenreaktoren zur Anwendung. Bekannte Beispiele für die Verwendung von Festbettreaktoren sind:

- die katalytische Hydrierung von Nitroverbindungen (Nitrobenzol zu Anilin),
- die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffen (Olefinhydrierung oder z. B. die Hydrierung von α -Methylstyrol zu Cumol /52, 100/),
- die Hydrierung von sauerstoffhaltigen Verbindungen (z. B. von Caprolacton zu Hexandiol),
- die Hydrierung von Schmierölen,
- das Hydrotreating von Mineralölfraction (Benzine, Dieselöl) und
- der Hydrocracken von Schwerölen.

Meistens werden Katalysatoren benutzt, deren charakteristische Länge (bei Kugeln der Durchmesser) in der Größenordnung von 1 bis 10 mm liegt /39/. Technische Reaktoren sind häufig 10 bis 30 m hoch, die Durchmesser liegen bei 1 bis 4 m. Die größten Reaktoren für Hydrierprozesse mit einem Katalysatorvolumen von mehreren 100 m^3 werden in der erdölverarbeitenden Industrie eingesetzt /19, 101/.

Das Verhältnis der Reaktorhöhe zum Durchmesser (h/D) liegt typischerweise zwischen 5 und 25 und das Verhältnis des Reaktordurchmessers zum Katalysatorkorndurchmesser D/d_p etwa zwischen 100 und 1000. Ein Beispiel für einen sehr großen Rieselbettreaktor ist der Reaktor der MIRO-Raffinerie in Karlsruhe, welcher zur weiteren Reduzierung des Schwefelgehaltes im Dieselöl (Feinentschwefelung) dient, und kürzlich in Betrieb genommen wurde. Der Reaktorinhalt ist 520 Tonnen schwer, hat eine Länge von 45 m und einen Durchmesser von 4,4 m. Das Gesamtvolumen beträgt damit etwa 700 m^3 /102/.

Der Rieselbettreaktor wurde Ende der zwanziger Jahre zum ersten Mal für eine Hydrierung im Rahmen der Vierstufensynthese des Butadiens technisch genutzt /103/.

Ende der fünfziger Jahre wurde dieser Reaktortyp bei Raffinerieanlagen und Anlagen der Petrochemie für die Entschwefelung (Hydroentschwefelung), für die Hydrierung von Olefinen und Nitroverbindungen, für die selektive Hydrierung und für das Hydrotreating verschiedener Fraktionen des Erdöls mit hohen Siedepunkten entwickelt /39/.

Beim Rieselbettreaktor (Abb. 2-12 a) wird die flüssige Phase von oben mit dem gleich- oder gegenströmenden Gas über das Festbett geführt, wobei im allgemeinen ein relativ geringer Flüssigkeitsgehalt vorliegt. In den meisten Fällen wird das Gas im Gleichstrom geführt. Die Vorteile der Gleichstromfahrweise liegen in der guten Verteilung der Flüssigkeit im Katalysatorbett und der hohen Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstroms. Die Gleichstromfahrweise ist insbesondere in der petrochemischen und chemischen Industrie weit verbreitet /13/.

In kommerziellen Reaktoren für Hydrierprozesse schwankt die Flüssigkeitsgeschwindigkeit zwischen 0,1 cm/s (bei Gasgeschwindigkeiten von 0,1 bis 1 m/s bei STP⁵) und 25 cm/s (bei Gasgeschwindigkeiten zwischen 5 und 20 m/s bei STP) /24/. Dadurch wird der Druckverlust begrenzt, und man kann in dem Bereich arbeiten, in dem die Gasphase die kontinuierliche Phase bildet. Der Rieselbettreaktor wird im allgemeinen adiabatisch betrieben.

Da mehrphasige Reaktionen häufig exotherm sind (z. B. Hydrierungen und Oxidationen), besteht das Problem der Wärmeabfuhr. So beträgt z. B. bei der Nitrobenzolhydrierung zu Anilin und Wasser die Reaktionsenthalpie - 550 kJ/mol je mol oder bei der in dieser Arbeit untersuchten Modellreaktion der Hydrierung von 1-Octens zu n-Octan - 126 kJ/mol. Die Wärmeabfuhr erfolgt meist durch eine Kreislaufführung des Gases und/oder der flüssigen Phase. Oftmals werden die Reaktionen mit hoher Gaszirkulation durchgeführt /3, 24/. In anderen Untersuchungen /104 – 106/ wird die Reaktionswärme durch die Rezirkulation des flüssigen Produktes abgeführt.

Bei den sogenannten Sumpfphasenreaktoren (Abb. 2-12 b), die auch als gepackte Aufstromblasensäulenreaktoren bezeichnet werden /16/, bildet die Flüssigkeit die kontinuierliche Phase, in der das Gas dispergiert ist. Beide Phasen werden meist von unten nach oben im Gleichstrom geführt. Einsatzgebiete des Sumpfphasenreaktors sind die Hydrierungen von Nitroverbindungen, Nitrilen, die selektive Hydrierung von Acetylen oder Olefinen, Fermentationsprozesse sowie mikrobiologische Prozesse /107/.

⁵ STP-Standard Temperature and Pressure

Im Sumpffasenreaktor besteht die Gefahr, dass das Katalysatorbett durch den Gasstrom angehoben wird. Deshalb ist eine Halterung in Form eines Siebes oberhalb des Katalysatorbettes erforderlich. Es besteht weiterhin die Gefahr, dass die Katalysatorfüllung bei großen Gasbelastungen durch die Bewegung der Körner zermahlen wird, was unter Umständen zu einer frühzeitigen Verstopfung des Reaktors führt.

Desweiteren sind Verfahren für Hydrierungen bekannt, bei denen die flüssige Phase von unten nach oben mit großen Mengen an Wasserstoff in der gleichen Richtung durchströmt wird. Die Wasserstoffmenge ist hierbei oftmals 100 bis 300 mal größer als die stöchiometrisch benötigte Menge. Die Gasphase dient einerseits als Kühlmittel, welches die Reaktionswärme aufnimmt und diese nach außen an den Wärmetauscher abgibt. Andererseits sorgt die vom aufwärts strömenden Wasserstoff angetriebene Bewegung der Flüssigkeit für einen hohen Stoffübergang /3, 108/.

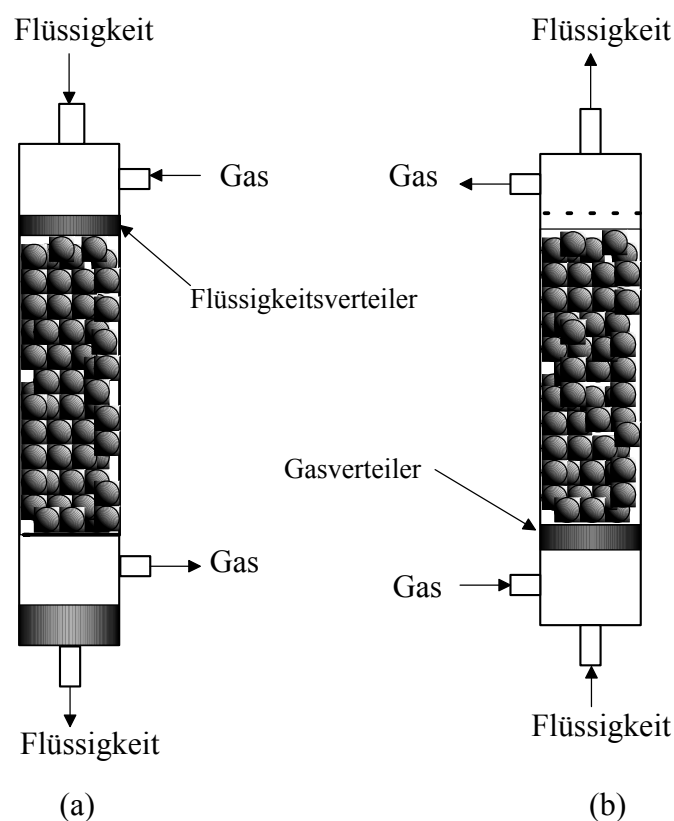


Abb. 2-12: Rieselfbettsreaktor mit Gleichstrom von flüssigen und gasförmigen Reaktanden (a) und Sumpffasenreaktor (b) /16, 35/

Als Alternative zum Rieselbett- und Sumpfpfasenreaktor werden der Suspensionsreaktor und der Fließbettreaktor betrieben. Dabei liegen die Katalysatorpartikel in der Flüssigkeit in suspendierter Form vor. Im Fließbettreaktor werden die Phasen durch den Gasstrom vermischt. Im Suspensionsreaktor werden sie hingegen entweder durch den Flüssigkeitsstrom und/oder die Gasblasen oder durch mechanische Agitation vermischt.

Typische Beispiele des Suspensionsreaktors (Slurry-Reaktor) sind Rührkessel und Blasensäulen. Hierbei liegen die Partikelgrößen der Katalysatoren bei 50 bis 200 μm , zum Teil sogar darunter. Der Katalysator ist in der Flüssigkeit suspendiert, und seine Konzentration liegt typischerweise bei etwa maximal 1 Gew. %. Daher ist für die Suspendierung nur ein geringer Energieaufwand nötig. Bei relativ kleinen Partikeldurchmessern des Katalysators können Suspensionsreaktoren wie Gas-Flüssig-Systeme betrachtet werden.

Der Slurry-Reaktor (Abb. 2-13) wird in der chemischen Industrie vor allem für Hydrierungsprozesse eingesetzt. Die Fischer-Tropsch-Synthese /109/, bei dem Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an feinen Katalysatorpartikeln zu Kohlenwasserstoffe und zum Teil auch zu sauerstoffhaltigen Verbindungen reagieren, wird neben der Festbettsynthese in siedewassergefühlten Rohrbündelreaktoren ebenfalls im Suspensionsreaktor durchgeführt. Der Slurry-Reaktor wird auch bei Fermentationsprozessen verwendet /4/. Hierbei bildet die Biomasse den Feststoff, der als Katalysator zur Enzymproduktion dient. Außerdem werden Slurry-Reaktoren als Mehrzweckreaktoren für die Produktion von speziellen Pharmaka und Feinchemikalien /36/ verwendet. Desweiteren dient er auch zur Herstellung von Polymeren.

Das Verhältnis von Flüssigkeit zur Katalysatormenge ist im Slurry-Reaktor grundsätzlich viel größer als im Rieselbettreaktor.

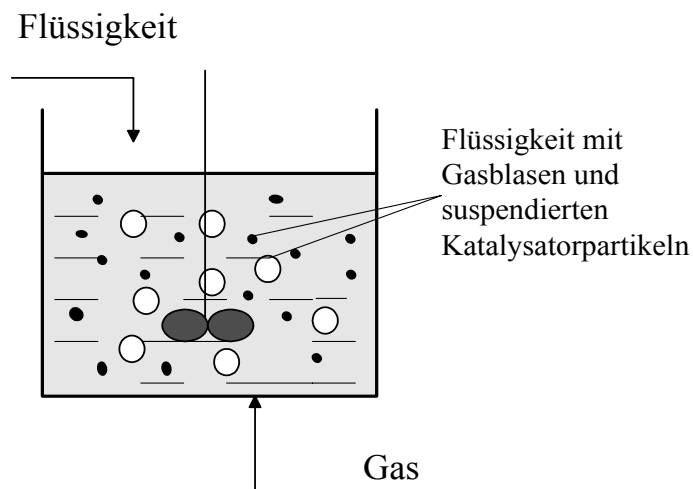


Abb. 2-13: *Suspensionsreaktor (Slurry-Reaktor)*

Rieselbettreaktoren (Tricklebettreaktor) oder Suspensionsreaktoren (Slurry-Reaktor) sind die wichtigsten und meist verbreiteten Reaktortypen bei dreiphasigen Systemen.

Wie in Kapitel 2.2 bereits erläutert, übt bei sehr kleinen Katalysatorpartikeln der Gas-Flüssig-Stoffübergang meist keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, stattdessen ist die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. Demgegenüber muss beim Festbettreaktor der Katalysatordurchmesser jedoch relativ groß sein, um einen zu hohen Druckverlust zu vermeiden.

Ein weiteres Problem von Rieselbettreaktoren ist die Tatsache, dass bei einer stark exothermen Reaktion der Temperaturanstieg schwierig zu kontrollieren ist. Um diesen zu begrenzen, wird häufig mit einer hohen Kreislauftrate des Gases gearbeitet. Hierdurch steigt jedoch der Gasverbrauch stark an, und es sind hohe Investitions- und Energiekosten für die Rekompensation des Gases erforderlich.

Der Suspensionsreaktor (Slurryreaktor) hat zwar den wesentlichen Vorteil, dass durch die feinen Katalysatorpartikel der Stofftransport von der flüssigen Phase zu den Katalysatorpartikeln keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat und das Reaktionsgemisch durch den Einbau z. B. von Kühlschlangen relativ einfach gekühlt werden kann. Häufig tritt aber das Problem auf, dass die Abtrennung des Katalysators vom Produkt und seine Rückführung in den Reaktor sehr aufwendig und schwierig sind. Die geringe

Katalysatorkonzentration und die dadurch bedingte geringe volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit machen zudem große Reaktorvolumina erforderlich.

In Tab. 2-1 sind die Vor- und Nachteile der beiden klassischen Verfahren für mehrphasige Systeme /36/ noch einmal zusammengefaßt.

Tab. 2-1: Vor- und Nachteile klassischer Verfahren für mehrphasige Reaktionssysteme

	Vorteile	Nachteile
Festbett-Reaktor	◆ keine Probleme mit der Katalysatorabtrennung ◆ relativ einfaches Reaktordesign	◆ relativ geringe effektive massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit und schwieriges Scale-Up ◆ komplexe Temperaturkontrolle, d.h. meist hohe Gasrezirkulationsraten (<i>Runaway, Sicherheitsaspekte wegen hoher Gasmengen im Reaktor</i>) ◆ geringe Katalysatoreffektivität ◆ schnellere Desaktivierung des Katalysators (<i>Hot-spot</i>) ◆ relativ hoher Druckverlust (folglich hohe Energiekosten)
Suspensions-Reaktor	◆ relativ hohe effektive Reaktionsgeschwindigkeit pro Katalysatormasse (<i>geringe Transportwiderstände</i>) ◆ einfache und sichere Temperaturkontrolle, d.h. einfache Wärmerückgewinnung	◆ geringe reaktorvolumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit (<i>geringe Katalysatorkonzentration</i>) ◆ Probleme mit der Katalysatorabtrennung (<i>fein suspendierte Partikel</i>) ◆ schwierige kontinuierliche Prozeßführung ◆ relativ komplexer Reaktoraufbau

Neben den oben genannten Vor- und Nachteilen haben diese Verfahren alle einen weiteren Nachteil gemeinsam: Die Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit in Dreiphasenreaktoren ist äußerst komplex, da sie von vielen Faktoren abhängt. Deshalb muss die Kinetik ausführlich bestimmt werden, d. h. alle Stofftransportwiderstände, die intrinsische Kinetik der chemischen Reaktion und auch hydrodynamischer Phänomene wie die Benetzung des Katalysators mit Flüssigkeit müssen in Betracht gezogen werden. Erst so wird es möglich, eine größere Anlage auszulegen (Scale-Up).

2.6 Einsatz eines Vorsättigers: Ein neues Konzept zur reaktionstechnischen Verbesserung von Dreiphasenreaktionen

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in einem mehrphasigen System resultiert aus dem Wechselspiel von Stofftransport und chemischer Reaktion. Um eine hohe effektive Reaktionsgeschwindigkeit zu realisieren, ist es wichtig, Stofftransportwiderstände zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurde das Vorsättiger-Verfahren /21/ entwickelt. Das Konzept beruht auf dem Prinzip, dass ein Vorsättiger vor dem Reaktor geschaltet wird, in dem das flüssige Edukt mit dem gasförmigen Edukt (bei der Hydrierung naturgemäß Wasserstoff) gesättigt wird. Dieses Gemisch wird dann in den Reaktor geführt, wodurch das System auf eine zweiphasige Reaktion zwischen dem Katalysator und der mit dem Gas gesättigten Flüssigkeit reduziert wird. Der Stoffübergangswiderstand aus der Gasphase in die Flüssigphase ist somit ausgeschlossen. Das Reaktorschema ist in Abb. 2-14 dargestellt.

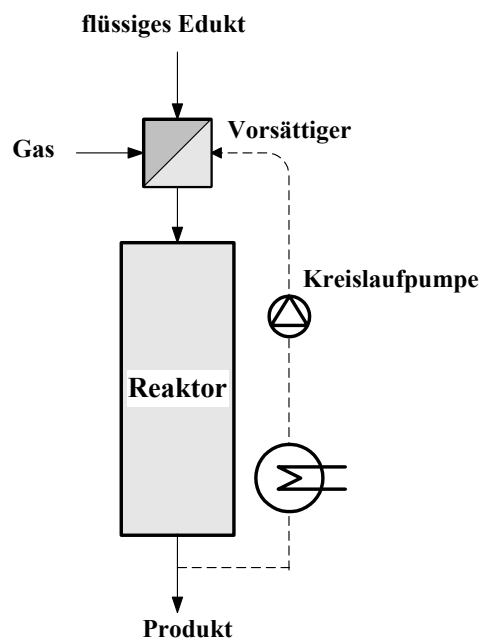


Abb. 2-14: Schematische Darstellung des Vorsättigerprinzips

Sofern die Löslichkeit vom Wasserstoff im Vergleich zur stöchiometrisch notwendigen Menge gering ist, muss die flüssige Produktphase im Kreislauf gefahren werden. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn die flüssige Eduktkomponente in hoher Konzentration eingesetzt wird. Da nur eine flüssige Phase vorliegt, wird die rechnerische Erfassung des Einflusses der Fluidodynamik deutlich weniger komplex. Außerdem bestimmen „nur“ noch

Diffusionsvorgänge in der flüssigen Kernphase bzw. in den Katalysatorporen - neben der chemischen Reaktion - die effektive Reaktionskinetik.

Folgende grundsätzliche Vorteile können bei dem Einsatz eines Zweiphasenreaktors mit einem Vorsättiger gegenüber den klassischen Dreiphasenreaktoren erwartet werden:

- Der Einfluss des Stoffübergangs von der flüssigen Phase an den Katalysator bzw. der Porendiffusion kann durch eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit (schmalere Reaktor und/oder Kreislaufführung der Flüssigkeit) bzw. durch den Einsatz kleinerer Partikel gezielt vermindert werden. (Im Falle des Zweiphasenreaktors ist der Druckverlust nicht so entscheidend durch den Energieverbrauch bestimmt, sondern vielmehr durch die mechanische Stabilität des Katalysators.) Dadurch ist eine höhere effektive Reaktionsgeschwindigkeit je Reaktorvolumen und Katalysatormenge zu realisieren.
- Der Reaktoraufbau ist im Vergleich zu klassischen Reaktoren für dreiphasige Systeme einfacher.
- Die Kreislaufführung einer Flüssigkeit ist apparativ und energetisch weniger aufwendig als die von Gasen: Der geringere Gas- und Energieverbrauch durch den Wegfall der Rekomprimierung des Kreislaufgases führen zu geringeren Investitions- und Betriebskosten.
- Bei exothermen Reaktionen wird die Wärme durch den hohen Flüssigkeitsanteil und die Flüssigkeitsrezirkulation gut abgeführt.
- Aufgrund des relativ geringen Gasanteils kann bei reaktiven Gasen, wie etwa Wasserstoff, eine Erhöhung der Betriebssicherheit ermöglicht werden.
- Ein Scale-Up vom Labormaßstab auf den Maßstab eines technischen Festbettreaktors ist wesentlich einfacher als bei einem Dreiphasenreaktor.

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

3.1 Zielsetzung der Arbeit

Im Kapitel 2.2 wurde bereits dargestellt, dass für die Auslegung eines mehrphasigen Reaktors die Ermittlung der Reaktionskinetik des ausgewählten Systems von entscheidender Bedeutung ist. Dabei sollte sowohl die intrinsische Kinetik der chemischen Reaktion als auch der Einfluss des Stofftransports bekannt sein bzw. bestimmt werden.

Bei Untersuchungen zur Reaktionskinetik von Dreiphasenreaktionen werden üblicherweise bisher zwei Methoden eingesetzt (vgl. Kap. 2.3 „Literaturangaben“):

- *Die Kinetik wird unter Bedingungen untersucht, bei denen keine störenden Einflüsse der Fluidodynamik und des Stofftransportes vorliegen, z. B. durch den Einsatz fein aufgemahlener Katalysatorpartikel in einem gut durchmischten Rührkesselreaktor oder durch Messungen in der Gasphase nach einer vollständigen Verdampfung des unter technisch relevanten Bedingungen flüssigen Eduktes. Diese Bedingungen sind dann allerdings meist weit von denen eines technischen Dreiphasenreaktors entfernt.*
- *Die Untersuchungen werden in einem Dreiphasenreaktor - meist im Labormaßstab - durchgeführt. Bei der reaktionskinetischen Interpretation der Ergebnisse wird der Einfluss des Stofftransportes und der Hydrodynamik durch die Verwendung von entsprechenden Korrekturfaktoren (z. B. aus Literaturangaben) berücksichtigt. Die Kinetik der chemischen Reaktionen kann dann allerdings nur ungenau bestimmt werden, da die von verschiedenen Autoren angegebenen Korrelationen in einem weiten Bereich streuen /44 - 56/. Entsprechend problematisch ist die Extrapolation der Messergebnisse auf einen technischen Maßstab.*

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten anhand der Modellreaktion der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen systematische reaktionskinetische und reaktionstechnische Untersuchungen durchgeführt werden, um sowohl die chemische Kinetik als auch die effektive Reaktionsrate in einem technischen Reaktor zu studieren. Außerdem sollte das Konzept des Zweiphasenreaktors mit Vorsättiger getestet und durch entsprechende kinetische Gleichungen ein technischer Reaktor nach diesem Konzept berechnet werden.

3.1.1 Mikro- und makrokinetische Untersuchungen zur Ermittlung der Formalkinetik

Zum Zweck der Ermittlung der Reaktionskinetik sollten ausführliche mikro- und makrokinetische Untersuchungen (s. Kap. 2.2) anhand der Modellreaktion der Ni-katalysierten Hydrierung von 1-Octen in einem gut durchmischten Rüttelreaktor (Näheres in Kap. 4.1) durchgeführt werden. Auf der Basis der Versuchsergebnisse sollte ein formalkinetischer Ansatz aufgestellt werden, der alle Einflussgrößen auf die chemische (intrinsische) Reaktionsgeschwindigkeit enthält. Dazu sollten die möglichen Einflussparameter (Katalysatorkonzentration, Partikelgröße des Katalysators, Wasserstoffkonzentration und Temperatur) variiert werden /110 a, b/.

3.1.2 Anwendung des Vorsättigerkonzeptes

Im Rahmen dieser Arbeit sollte außerdem ein *Zweiphasenreaktor (Flüssigkeit und Katalysator) mit einer Vorsättigung der flüssigen Phase* (hier mit Wasserstoff) als weitere Methode zur Bestimmung kinetischer Daten von Mehrphasenreaktionen getestet werden. Neben der chemischen Reaktion bestimmen dann „nur“ noch Diffusionsvorgänge in der äußeren Katalysatorgrenzschicht bzw. in den Katalysatorporen die effektive Reaktionskinetik, da kein Stofftransportwiderstand mehr aus der Gasphase in die Flüssigkeit vorliegt. Dieses wesentlich einfachere Reaktionssystem kann sehr genau unter praxisnahen Bedingungen (Partikelgröße und Fluidgeschwindigkeit) untersucht werden. Durch den anschließenden Vergleich mit Untersuchungen in einem Dreiphasenreaktor kann dann auch der Einfluss der Fluidodynamik und des Stofftransportes Gas/Flüssigkeit beurteilt werden.

3.1.3 Scale-Up auf der Basis der Untersuchungen im Labormaßstab

Der Zweiphasenreaktor ist aber nicht nur ein Instrument für kinetische Untersuchungen, sondern auch eine interessante Alternative zu klassischen Dreiphasenreaktoren. Gestützt auf die Untersuchungen im Labormaßstab sollten daher auch Überlegungen und eine mathematische Berechnung für ein Scale-up auf einen technischen Maßstab für das Zweiphasensystem angestellt werden.

3.2 Modellsystem der Hydrierung von 1-Octen an einem kommerziellen Ni-Katalysator

Bei einer heterogen-katalysierten Reaktionsführung ist die Katalysatorausswahl sehr wichtig. Hydrierkatalysatoren lassen sich in zwei Gruppen - die metallischen und oxidischen Katalysatoren - einteilen. Typischerweise kommen Metalle der Fe / Pt / Cu -Gruppen zum Einsatz.

Neben den Arbeiten mit Nickel und Kupferchromat-Kontakten von *Adkins* /111, 112/, der Herstellung von Pt-Katalysatoren von *Adams* /113, 114/ und der von hochaktiven Ni-Katalysatoren für verschiedene Hydrierungen von *Raney* /115, 116/ wurde ein breites Spektrum an Katalysatoren entwickelt /117 - 119/. Katalysatoren auf der Basis von Nickel sind die am häufigsten verwendeten Hydrierkatalysatoren.

Für die hier untersuchte Reaktion der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan wurde ein bewährter kommerzieller Ni-Katalysator (NISAT) der Firma Südchemie ausgewählt. Wichtige Eigenschaften des angewendeten Katalysators sind in Tab. 5-1 in Kap. 5.1 erfaßt. Die oben genannte Hydrierung wurde als Modellsystem ausgesucht, da sie eine relativ einfache Reaktion ist, die praktisch nur aus einer gasförmigen Phase - Wasserstoff -, einer flüssigen Phase - 1-Octen - und dem festen Ni-Katalysator besteht. Außerdem entsteht nur ein Endprodukt (n-Octan).

3.3 Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen

Mikro- und makrokinetische Untersuchungen

Um die Kinetik von einem Dreiphasensystem, das aus einer Gasphase, einer Flüssigphase und einem festen Katalysator besteht, besser zu verstehen, wurde die Hydrierung von 1-Octen in einem Rüttelreaktor (Slurry-Reaktor) mit einer definierten Menge des suspendierten Nickel-Katalysators durchgeführt. Um die Einflüsse der Gas-Flüssig-, Flüssig-Fest-Stoffübergänge und der Porendiffusion auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen und um anschließend die intrinsische (chemische) Reaktionsgeschwindigkeit zu charakterisieren, wurden die Reaktionsbedingungen systematisch variiert (Octenkonzentration, Katalysatorkonzentration, Partikelgröße, Druck und Temperatur).

Anwendung des Vorsättigerskonzeptes

Die folgenden zwei Fälle sollten für die Erprobung des Zweiphasenreaktors (Vorsättigerkonzept) im Hinblick auf eine verbesserte Reaktionsführung anhand der genannten Modellreaktion untersucht werden:

1. *Die flüssige Eduktkomponente (hier Octen) liegt (im Vergleich zur Sättigungskonzentration der gasförmigen Komponente (hier Wasserstoff)) in geringer Konzentration vor:*

Dies entspricht in der industriellen Praxis Prozessen wie der Feinentschwefelung schwefelhaltiger Erdölfraktionen, die einen geringen Schwefelgehalt von weniger als etwa 0,1 Gew.-% S aufweisen, so z. B. vorentschwefeltes Dieselöl.

2. *Die flüssige Eduktkomponente liegt (im Vergleich zur Sättigungskonzentration an Wasserstoff bzw. an Synthesegas) in hoher Konzentration vor bzw. wird in reiner Form eingesetzt:*

Dies entspricht dem Fall einer Vielzahl von industriellen Prozessen der organischen Chemie wie z. B. die Hydrierung einfach oder mehrfach ungesättigter Verbindungen oder der Nitrobenzolhydrierung. In allen Fällen handelt es sich um stark exotherme Reaktionen. Die Kreislaufführung der Flüssigphase bzw. im Fall des Dreiphasenreaktors der gasförmigen Phase muss die Kühlung bei der meist adiabaten Fahrweise gewährleisten. Bei einem hohen Kreislaufverhältnis der flüssigen Phase sind hohe Umsätze dann jedoch nur bei sehr großen Verweilzeiten zu realisieren (Übergang vom Verhalten eines Rohrreaktors in das Verhalten eines kontinuierlichen Rührkessels).

Eine Verbesserung der Reaktionsführung kann z. B. im Falle der Nitrobenzolhydrierung auch dadurch erreicht werden, dass man eine weitere Flüssigkeit, die mit Nitrobenzol gut mischbar ist und in der sich außerdem Wasserstoff gut löst, dem Einsatz zugibt und im Kreislauf führt. Der Nachteil einer solchen Reaktionsführung ist dann allerdings, dass das Produkt vom Lösungsvermittler hinter dem Reaktor z. B. durch Destillation getrennt werden muss.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Vorsättigerkonzept an dem ausgewählten Modellsystem – Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan – getestet und entsprechende reaktionskinetische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden die wesentlichen Einflussgrößen (Partikelgröße,

Strömungsgeschwindigkeit, Kreislaufverhältnis, Druck und Temperatur) systematisch variiert.

Es wurden auch Versuche durchgeführt, in denen das neue Konzept des Einsatzes eines Zweiphasenreaktors mit Vorsättigung der Flüssigphase mit einem Dreiphasenreaktor verglichen wird.

Aufgrund der Versuchsergebnisse der mikro- und makrokinetischen Untersuchungen in dem sogenannten Rüttelreaktor und der reaktionskinetischen Untersuchungen in dem Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger der Flüssigphase (Vorsättigerkonzept) wurden Überlegungen und mathematische Berechnungen für ein Scale-up auf einen technischen Maßstab angestellt.

4 Versuchsapparaturen und Versuchsauswertung

4.1 Versuchsapparaturen

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit wurden zwei Versuchsanlagen mit einem Rüttelreaktor bzw. mit einem Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger eingesetzt. Der Rüttelreaktor wurde für mikro- und makrokinetische Untersuchungen und der Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger zur Untersuchung des Vorsättigerkonzepts verwendet.

4.1.1 Rüttelreaktor¹

Der sogenannte Rüttelreaktor (Abb. 4-1) ist auf Isothermie hin ausgelegt. Er hat einen regelbaren Heizmantel und ein Reaktorvolumen von 110 cm^3 , das mit reinem Octen bzw. einer Octen-Octan Mischung und dem festen Katalysator beschickt wird. Der Katalysator ist in der Flüssigkeit suspendiert. Die genaue Beschreibung des Reaktors befindet sich im Anhang A. Der Reaktor wird waagrecht mit einer Amplitude von 4 cm und einer Frequenz von 260 min^{-1} geschüttelt.

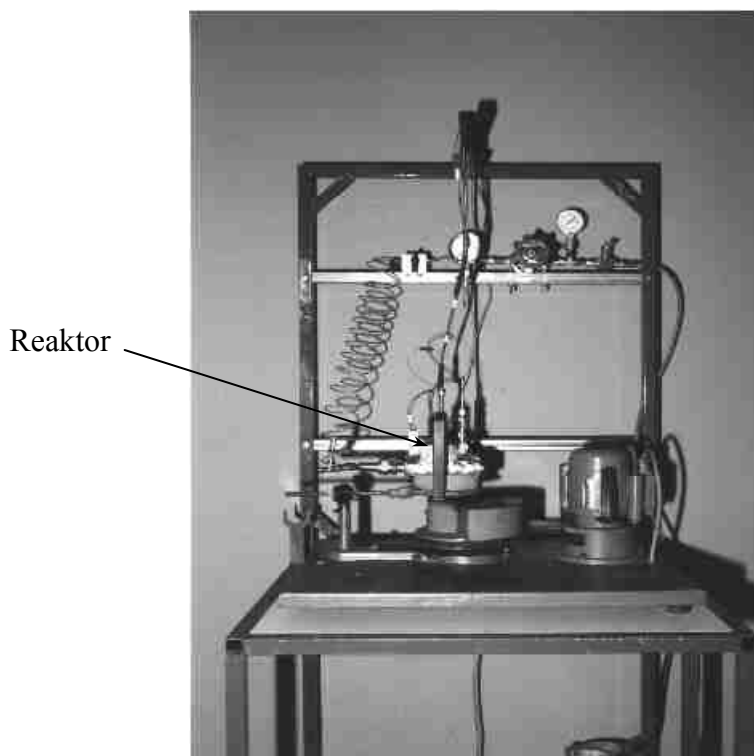


Abb. 4-1: Ansicht des Rüttelreaktors (Suspensionsreaktor-UTKA)

¹ Entwickelt von Sokol'ski, der diesen Reaktor mit UTKA (deutsch: Ente) bezeichnete /98/.

Abb. 4-2 zeigt das Fließbild der Versuchsanlage.

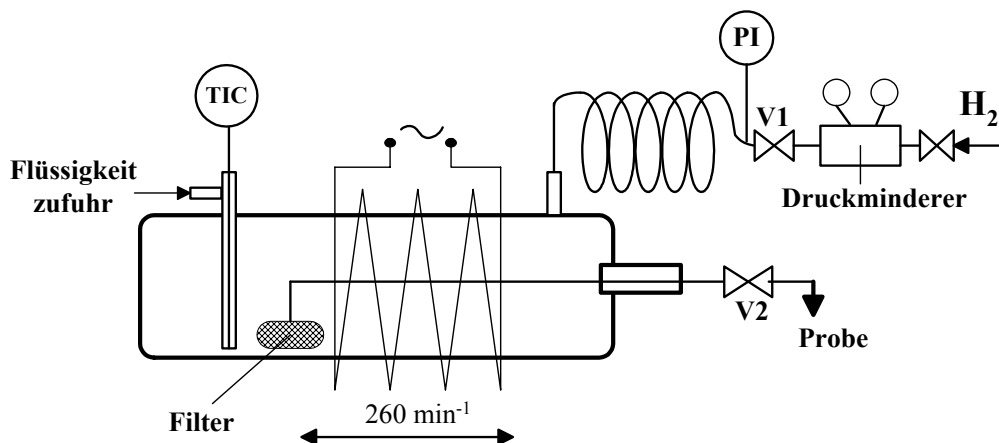


Abb. 4-2: Fließbild des Rüttelreaktors

Das Einsatzgas, hier Wasserstoff, wird mit einem konstanten Druck zugeführt. Die flüssige Phase (1-Octen oder 1-Octen/n-Octan-Gemisch) wird im Reaktor vorgelegt. Der Reaktionsverlauf wird anhand der Bestimmung der Zusammensetzung der flüssigen Phase durch Probennahme in diskreten Zeitabständen mittels Gaschromatographie verfolgt. Dabei war die jeweilige Probenmenge (ca. 0,5 ml) so klein, dass sich im Reaktor keine messbare Änderung der Katalysatorkonzentration einstellte.

Die Mikro- und Makrokinetik des Modellsystems, d. h. die Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan, wurden durch die systematische Variation der Einflussgrößen *Katalysatorkonzentration, Partikelgröße des Katalysators, Druck, Octenkonzentration und Temperatur* untersucht.

4.1.2 Festbettreaktor (Betrieb im Rieselbett- und mit Vorsättigung der flüssigen Phase)

Der nach dem Vorsättigerkonzept ausgelegte Festbettreaktor (Abb. 4-3) hat im Vergleich zu einem Rieselbettreaktor (Länge: 0,8 m und Durchmesser: 3,2 cm) [120], einen einfachen Aufbau. Die Länge beträgt 0,8 m und der Durchmesser 0,4 cm. Die Hauptbestandteile der Versuchsanlage (Abb. 4-4) sind der Festbettreaktor, ein Sättiger, in dem das zugeführte 1-Octen zusammen mit dem im Kreislauf geführten n-Octan und dem nicht umgesetzten 1-Octen mit Wasserstoff vorgesättigt wird, eine Kreislauf- und eine Feedstockpumpe. Die vollständige Sättigung der Flüssigkeit mit Wasserstoff wird während des Versuches geprüft, indem am Reaktorausgang und am Reaktoreingang der jeweils gelöste Wasserstoff gemessen

wird (s. Anhang A). Die mit Wasserstoff gesättigte Flüssigkeit wird in den Reaktor geleitet. Die Abfuhr der Reaktionswärme erfolgt durch ein hohes Kreislaufverhältnis der Flüssigkeit und einen zwischengeschalteten Wärmetauscher. Das System ist so ausgelegt, dass sich auch hohe Kreislaufverhältnisse realisieren lassen, so dass der Reaktor praktisch als Rührkessel betrachtet werden kann. Für reaktionskinetische Untersuchungen werden die verschiedenen Einflussgrößen (*Partikelgröße des Katalysators, Fluidgeschwindigkeit, Kreislauftrate, Druck und Temperatur*) wie schon im Rüttelreaktor systematisch variiert. Das Vorsättigerkonzept wird dann abschließend auch mit einem konventionellen Rieselbettraktor verglichen.

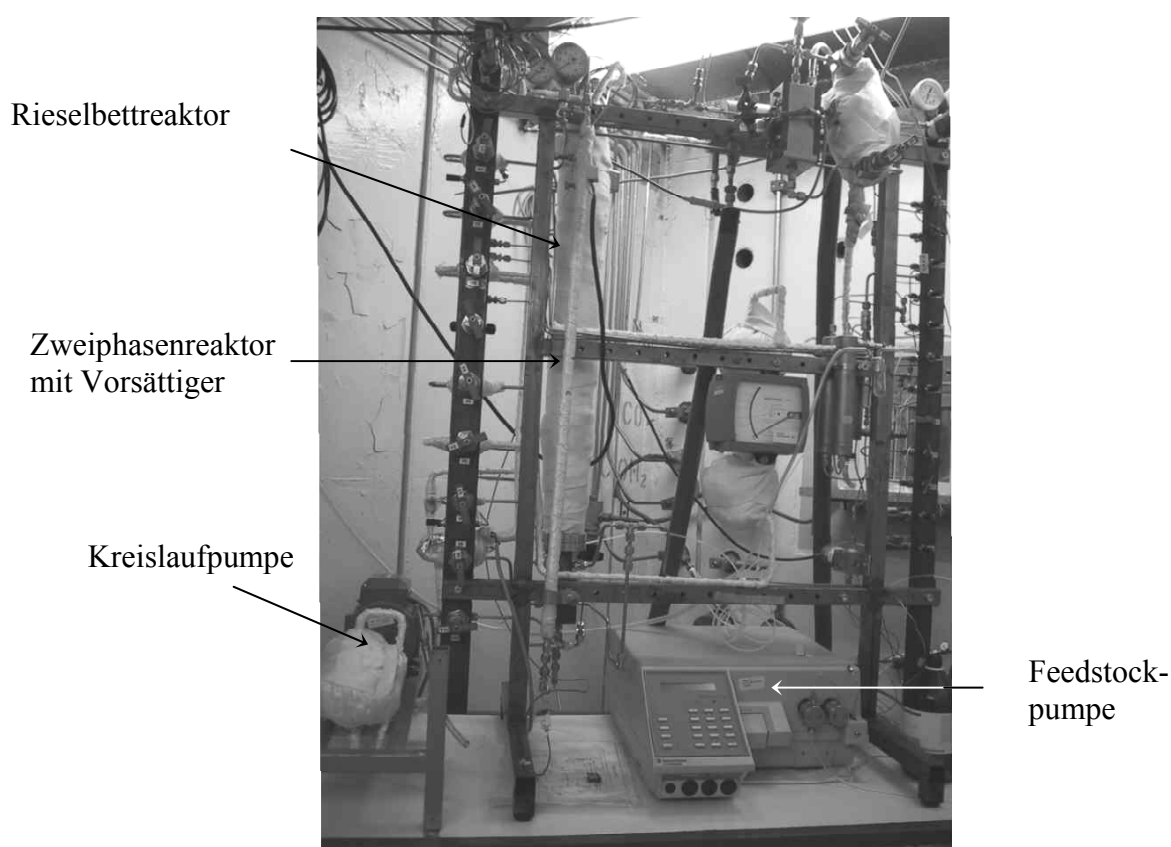


Abb. 4-3: Ansicht des Rieselbettreaktors und Reaktors nach dem Vorsättiger-Verfahren

Der Laborrieselbettraktor hat ein Katalysatorfestbett mit einem Festbettvolumen von 20 cm^3 . Die Flüssig- und Gasphase werden in den Reaktor geleitet. Er wird unter Kreislaufführung der Flüssigphase betrieben, um einen annähernd isothermen Betrieb zu ermöglichen.

Der Fließbild der Versuchsanlage mit beiden Reaktoren ist in Abb. 4-4 dargestellt. Die Reaktorführung und die genaue Beschreibung des Reaktors befinden sich in Anhang A.

Rieselflütreaktor und Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger

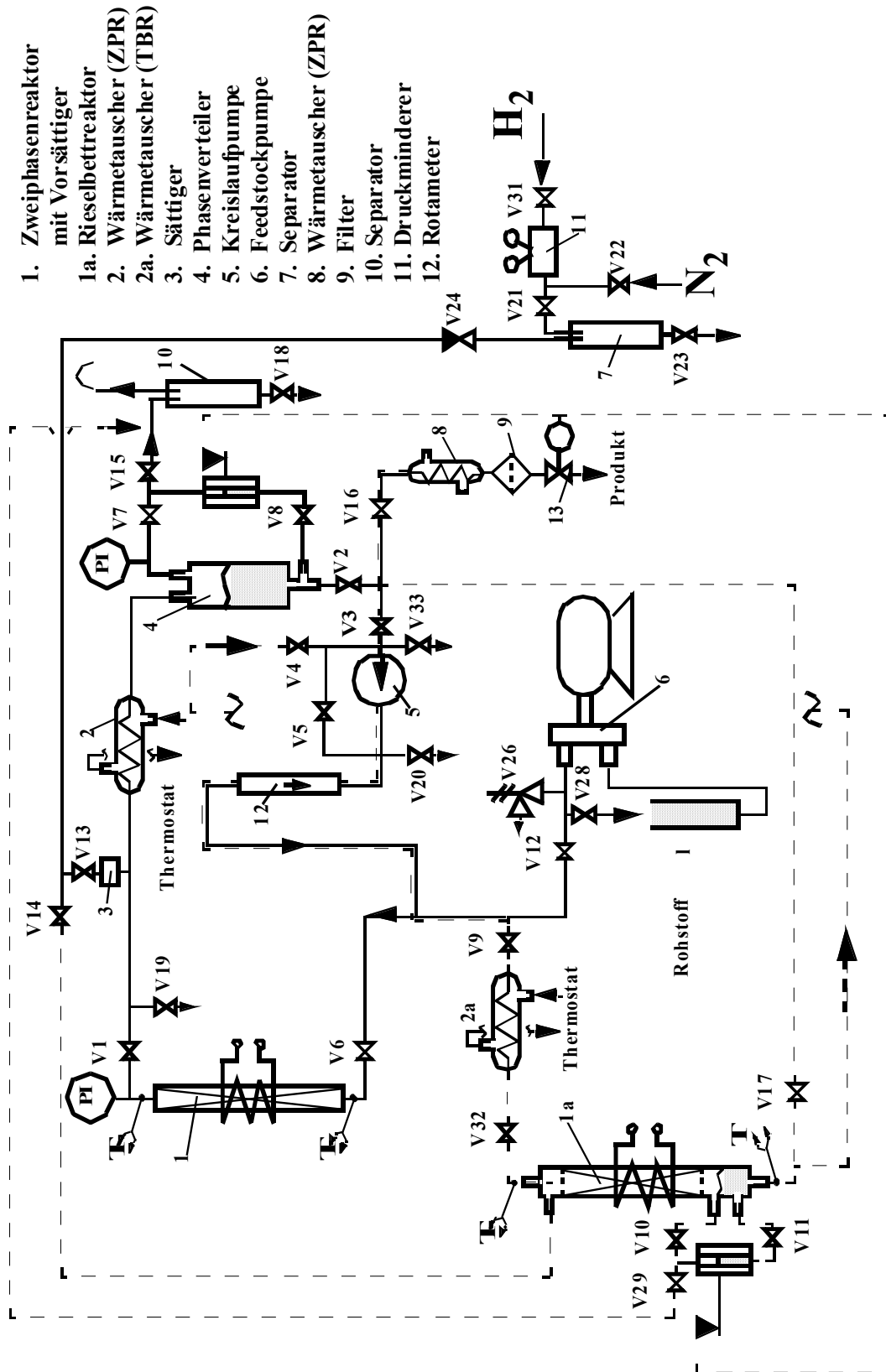


Abb. 4-4: Schematische Darstellung des Zweiphasenreaktors mit Vorsättiger

4.2 Versuchsauswertung

Aus dem zeitlichen Verlauf der Octenkonzentration im Rüttelreaktor bzw. aus der Steigung lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf das Volumen der Flüssigkeit direkt bestimmen:

$$r_v(C_{Oc}, t) = -\frac{dC_{Oc}}{dt} \quad (4-1).$$

Abb. 4-5 zeigt dies schematisch.

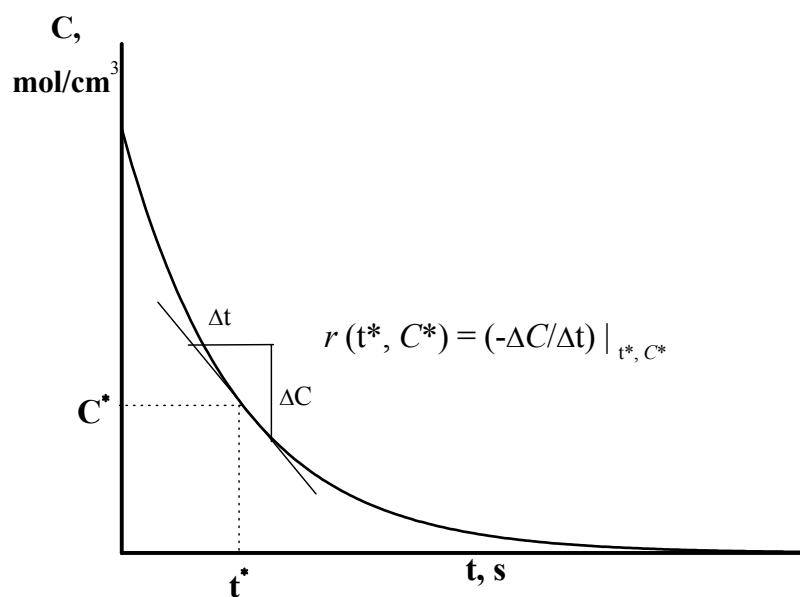


Abb. 4-5: Konzentrationsverlauf und Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit (schematisch)

Die auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_m wird aus dem Verhältnis der volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_v und der Katalysatorkonzentration m_{Kat}/V_R ermittelt. Wie im Kap. 2 bereits beschrieben, müssen folgende Stofftransportvorgänge, die die chemische Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, berücksichtigt werden:

Gas-Flüssigkeit-Stoffübergang von Wasserstoff:

Der Stoffübergang aus der Gasphase an die Gas-Flüssig-Phasengrenze kann hier vernachlässigt werden, da bei hohen Wasserstoffpartialdrücken der gaseitige Stoffübergangswiderstand verschwindet, da in der Gasphase aufgrund des geringen

Octan/Octen-Partialdruckes praktisch reiner Wasserstoff vorliegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Stoffübergangs aus der Gasphase in die Kernphase der Flüssigkeit hin wird folgendermaßen dargestellt:

$$r_V = K_{GL,H_2} \cdot (C_{H_2,L}^* - C_{H_2,L}) \quad (4-2).$$

Hierbei ist $C_{H_2,L}$ die Konzentration von Wasserstoff in der Kernphase der Flüssigkeit und $C_{H_2,L}^*$ die Sättigungskonzentration an der Gas-Flüssig-Phasengrenze, die nach dem Henry-Gesetz zum Wasserstoffpartialdruck (etwa dem Gesamtdruck) proportional ist. K_{GL,H_2} ist dabei der Koeffizient, der den Transport des Wasserstoffs aus der Gasphase in die Flüssigphase bestimmt. Aufgrund des oben beschriebenen Wegfalls des gaseitigen Transportwiderstandes gilt dabei:

$$K_{GL,H_2} = k_{GL} \cdot A_{GL} = \beta_{LL} \cdot A_{GL} \quad (4-3).$$

Experimentell wurde nur der Koeffizient K_{GL,H_2} bestimmt, da der flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangskoeffizient k_{GL} bzw. der Stoffübergangskoeffizient β_{LL} und die spezifische Phasengrenzfläche A_{GL} im Rahmen der Aufgabenstellung dieser Arbeit keine Relevanz haben und auch experimentell nur schwer zu bestimmen sind.

Flüssig-Fest-Stofftransport von Wasserstoff und 1-Octen:

Die Geschwindigkeit des Stofftransports aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche wird wie folgt bestimmt:

$$r_m = \beta_{LS,i} \cdot A_{LS} \cdot (C_{i,L} - C_{i,S}) \quad (4-4).$$

Der Index i bezieht sich sowohl auf Octen als auch auf Wasserstoff. $C_{i,S}$ ist dabei die Konzentration an der äußeren Oberfläche des Katalysators. Die Konzentrationsabnahme des Octens und des Wasserstoffs von der Kernphase der Flüssigkeit zur Katalysatoroberfläche bzw. deren Verhältnis wird wie folgt ermittelt:

$$\frac{C_{Oc,L} - C_{Oc,S}}{C_{H_2,L} - C_{H_2,S}} = \frac{\beta_{LS,H_2}}{\beta_{LS,Oc}} \quad (4-5).$$

Die theoretische Untersuchung des dreiphasigen Slurry-Reaktors - insbesondere der Stoffübergang sowie die mikrokinetische Untersuchungen für die Reaktionen bei

verschiedenen Reaktionsordnungen - wurde von verschiedenen Autoren [29, 32, 38, 72] durchgeführt. Hierbei führen die theoretischen Überlegungen zum Stoffübergang an einem einzelnen Katalysatorpartikel zu der folgenden Beziehung für die Sherwood-, Reynolds- und Schmidzahl [121]:

$$Sh = 2 + C \cdot \sqrt{Re} \cdot \sqrt[3]{Sc} \quad (4-6).$$

Hierbei ist: $Sh = \frac{\beta \cdot d_p}{D}$, $Sc = \frac{\nu}{D}$ und $Re = \frac{u \cdot d_p}{\nu}$

C liegt im Bereich von 0,3 bis 1, meist wird ein Wert von 0,66 für umströmte Einzelkugeln angegeben.

Bewegen sich entweder die Teilchen mit derselben Geschwindigkeit wie die Flüssigkeit, d.h. die Relativgeschwindigkeit ist gleich Null, oder ist der Partikeldurchmesser des Katalysators sehr klein, ergibt sich die minimale Sherwood-Zahl für den Stoffübergang für kugelförmige Einzelpartikel zu $Sh_{\min} = 2$. Für diesen speziellen Fall erhält man zugleich den minimalen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{s, \min} = 2 \cdot D/d_p$. Daraus ergibt sich für das Verhältnis zwischen den Stoffübergangskoeffizienten von Wasserstoff und Octen ein Wert von 4 ($= D_{H_2}/D_{Oc}$).

Im intensiv geschüttelten Rüttelreaktor beeinflusst die Rüttelgeschwindigkeit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Versuche bei maximaler Rüttelgeschwindigkeit durchgeführt.

Wechselspiel von chemischer Reaktion und Porendiffusion:

Wie in Kapitel 2.2.3.3 ausgeführt, kann der formalkinetische Ansatz - gestützt durch die nachfolgend noch vorgestellten Versuchsergebnisse - für die Modellreaktion der Hydrierung von 1-Octen wie folgt dargestellt werden:

$$r_m = \frac{k_1(T) \cdot C_{Oc} \cdot C_{H_2}}{1 + k_2 \cdot C_{H_2}} \quad (4-7),$$

d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Octenkonzentration als auch von der Wasserstoffkonzentration ab. Die Reaktion ist bezüglich der Octenkonzentration erste Ordnung und bezüglich der Wasserstoffkonzentration zwischen nullter und erster Ordnung. Es lassen sich damit zwei Grenzfälle ableiten:

1. Bei $k_2 \cdot C_{H_2} \gg 1$ gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit r_m :

$$r_m = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_{Oc} \quad (4-8).$$

2. Bei $k_2 \cdot C_{H_2} \ll 1$ gilt:

$$r_m = k_1 \cdot C_{Oc} \cdot C_{H_2} \quad (4-9).$$

Neben dem Stofftransport aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche kann auch noch die Porendiffusion einen Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Dies wird durch den Porennutzungsgrad η_i berücksichtigt, der sich durch das modifizierte Thiele-Modul- Φ' (s. Kap. 2.2.3 und Gl. (2-13)) für die beide Komponenten (i : 1-Octen oder Wasserstoff) berechnen lässt:

$$\eta_i = \frac{r_{m,\text{eff}}}{r_m} = \frac{\tanh \Phi'_i}{\Phi'_i} \quad (4-10).$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Porendiffusion limitiert wird, kann bei $k_2 \cdot C_{H_2} \gg 1$ dann wie folgt

$$r_m = \eta_i \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot C_{Oc} \quad (4-11),$$

und bei $k_2 \cdot C_{H_2} \ll 1$ nach

$$r_m = \eta_i \cdot k_1 \cdot C_{Oc} \cdot C_{H_2} \quad (4-12)$$

bestimmt werden.

Wenn die Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche und im Partikel groß ist ($C_{H_2,L} \gg C_{Oc,L}$; $k_2 \cdot C_{H_2,S} \gg 1$), so gilt für das Thiele-Modul für Octen:

$$\Phi'_{Oc} = L \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot \rho_p}{k_2 \cdot D_{\text{eff},Oc}}} \quad (4-13).$$

Für das Thiele-Modul für Wasserstoff Φ_{H_2} gilt (bei den Randbedingungen $C_{Oc,L} \approx C_{Oc,S}$; $C_{H_2,L} \ll C_{Oc,L}$; $k_2 \cdot C_{H_2,S} \ll 1$):

$$\Phi'_{H_2} = L \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot \rho_p \cdot C_{Oc,L}}{D_{\text{eff},H_2}}} \quad (4-14).$$

Aufgrund obiger Gleichungen lässt sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit $r_{m,\text{eff}}$ für diese beiden Grenzfälle berechnen:

$$r_{m,\text{eff}} = k_{m,\text{eff}} \cdot C_{Oc,L} \quad (4-15).$$

Die gesamte Geschwindigkeitskonstante $k_{m,\text{eff}}$ berücksichtigt den Einfluss des Flüssig-Fest-Stoffübergangs und der Porendiffusion und schließt den Einfluss der Wasserstoffkonzentration (für niedrige Wasserstoffdrücke) mit ein.

Auf der Basis der Gleichungen (4-2) bis (4-14) kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeit z. B. bei hoher Wasserstoffkonzentration und niedriger Octenkonzentration bestimmt werden:

$$r_{m,\text{eff}} = \left[\frac{1}{\beta_{LS,Oc} \cdot A_{LS}} + \frac{1}{\eta_{Oc} \cdot k_1 / k_2} \right]^{-1} \cdot C_{Oc,L} \quad (4-16).$$

Für den zweiten Grenzfall (hohe Octenkonzentration) gilt:

$$r_{m,\text{eff}} = \left[\frac{C_{Oc,L}}{\beta_{LS,H_2} \cdot A_{LS}} + \frac{1}{\eta_{H_2} \cdot k_1} \right]^{-1} \cdot C_{H_2} \cdot C_{Oc,L} \quad (4-17).$$

Das oben bzw. in Kap. 2.4 aufgeführte Verfahren führt schließlich zu Aussagen über die kinetischen Parameter (k_1 , k_2), den Stoffdurchgangskoeffizienten (k_{GL}) und den Stoffübergangskoeffizienten aus der Kernphase der Flüssigkeit an die Katalysatoroberfläche (β_{LS}).

Für den kontinuierlichen Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger wird die Octenkonzentration als Funktion der LHSV² bzw. der modifizierten Verweilzeit τ ($m_{\text{Kat}}/Q_{\text{Feed}}$) bestimmt. Der verwendete Laborreaktor lässt sich wie ein Strömungsrohrreaktor mit Rückführung behandeln. Abb. 4-6 zeigt den Kreislaufreaktor.

² LHSV- Liquid hourly space velocity, $\text{m}^3/(\text{m}^3_{\text{Kat}} \cdot \text{s}^{-1})$

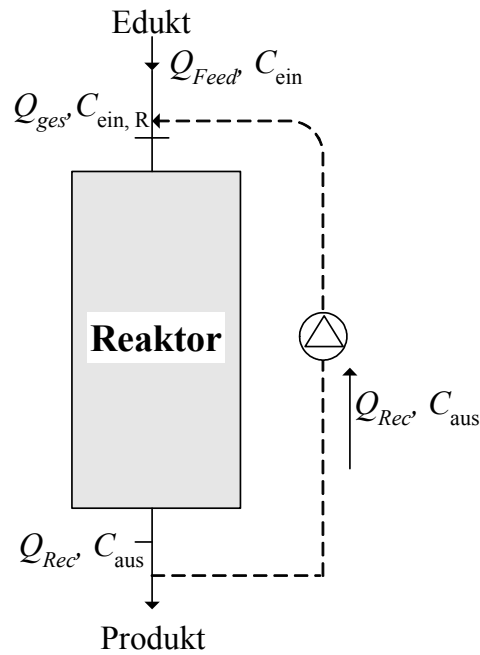


Abb. 4-6: Schematische Darstellung des Kreislaufreaktors

Als Kreislaufverhältnis wird das Verhältnis von zurückgeführtem Mengenstrom (Q_{Rec}) zum Feedstrom (Q_{Feed}) bezeichnet:

$$R = \frac{Q_{Rec}}{Q_{Feed}} \quad (4-18).$$

Mit der Konzentration des reinen eingesetzten Octens ($C_{ein} = C_{Oc, ein}$), der Konzentration an Reaktoreingang ($C_{ein,R} = C_{Oc, ein,R}$) (nach der Mischung mit den Kreislaufströmen) und der Konzentration am Reaktorausgang $C_{Oc, aus}$ folgt aus der Stoffbilanz:

$$Q_{ges} \cdot C_{ein,R} - Q_{Rec} \cdot C_{aus} - \int_0^{V_R} r_V dV_R = 0 \quad (4-19).$$

Für kleine Änderungen der Konzentration ($C_{ein,R} \sim C_{aus}$), d. h. für einen differentiellen Reaktor, kann die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt bestimmt werden.

$$r_m = \frac{Q_{ges} \cdot C_{ein,R} - Q_{ges} \cdot C_{aus}}{m_{Kat}} = \frac{Q_{Feed} \cdot (1 + R) \cdot (C_{ein,R} - C_{aus})}{m_{Kat}} \quad (4-20).$$

Für den Umsatz des eingesetzten Octens gilt:

$$X = \frac{C_{Oc, ein} - C_{Oc, aus}}{C_{Oc, ein}} \quad (4-21).$$

Für einen Rohrreaktor ohne Kreislauf gilt für den Umsatz (X):

$$X = 1 - e^{-k_m \cdot \tau} \quad (4-22).$$

Für einen Rührkessel, d. h. für ein unendlich großes Kreislaufverhältnis, lautet der Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit, die das Verhältnis von Katalysatormasse zum Feedstrom ($\tau = m_{Kat}/Q_{Feed}$) wiedergibt:

$$X = \frac{k_m \cdot \tau}{1 + k_m \cdot \tau} \quad (4-23).$$

Für einen Kreislaufreaktor wird der Umsatz je Reaktordurchgang wie folgt beschrieben:

$$X_R = \frac{C_{Oc, ein, R} - C_{Oc, aus}}{C_{Oc, ein, R}} \quad (4-24).$$

Für einen Kreislaufreaktor mit einem konstanten Kreislaufverhältnis R gilt für Reaktionen erster Ordnung:

$$X = \frac{1 - \exp\left(\frac{k_m \cdot \tau}{R+1}\right)}{\frac{R}{R+1} - \exp\left(\frac{k_m \cdot \tau}{R+1}\right)} \quad (4-25).$$

Umformung ergibt für den Zusammenhang des Umsatzes je Reaktordurchgang X_R und den im Reaktorsystem insgesamt erreichten Umsatz X :

$$X = \frac{X_R + R \cdot X_R}{1 + R \cdot X_R} \quad (4-26).$$

Abb. 4-7 zeigt das Umsatzverhalten bei verschiedenen Kreislaufverhältnissen.

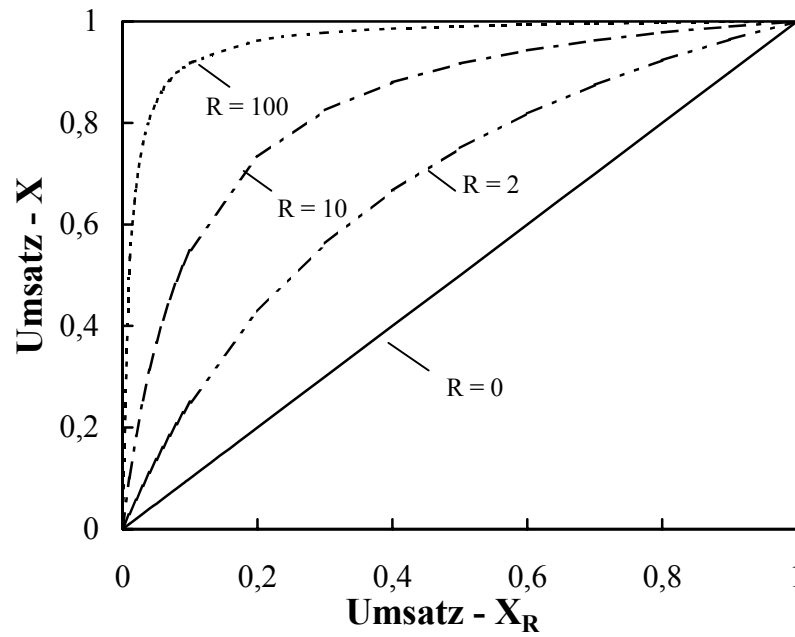


Abb. 4-7: Umsatzverhalten eines Kreislaufreaktors bei verschiedenen Kreislaufverhältnissen
(X : Umsatz im Reaktionssystem insgesamt; X_R : Umsatz je Reaktordurchgang)

Ein Vorteil des Kreislaufreaktors ist es, dass die Reaktion isotherm durchgeführt werden kann. Er dient auch als ein Umsatzverstärker.

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung des Nickelkatalysators

5.1.1 Zusammensetzung und Stoffdaten

Für die Modellreaktion der Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan wurde ein kommerzieller Katalysator mit der Bezeichnung NISAT der Firma Süd-Chemie eingesetzt. Die wichtigsten Stoffdaten des Katalysators sind in Tab. 5.1 angegeben.

Tab. 5-1: Charakteristische Stoffdaten¹ des Ni-Katalysators

Katalysatorbezeichnung und Form	Nickel-Katalysator NISAT 1,5 mm CDS Extr. RS (Süd-Chemie)
Zusammensetzung	52 ± 4 Gew. % Ni 28 ± 3 Gew. % SiO ₂ 10 ± 1 Gew. % Al ₂ O ₃
Schüttdichte ρ ($m_{\text{Kat}}/V_{\text{Schütt}}$) Scheinbare Dichte des Katalysatorpartikels ρ_p (m_p/V_p)	0,6 - 0,75 g/cm ³ 1.5 g/cm ³
spezifische äußere Oberfläche A_m (für $d_p = 0,7$ mm) spezifische innere Oberfläche A_{BET}	57 cm ² /g _{Kat} 250 m ² /g
Porenvolumen V_{Pore} , (BET)	0,36 cm ³ /g
mittlere Porendurchmesser d_{Pore}	5,7 nm

5.1.2 Effektive Diffusionskoeffizienten von Octen und Wasserstoff im Porensystem und Tortuosität

In porösen Katalysatoren erfolgt der Transport der reagierenden Spezies bzw. der Abtransport der Reaktionsprodukte im Porensystem durch molekulare Bewegung (Diffusion).

Zur Bestimmung des sogenannten effektiven Diffusionskoeffizienten muss zunächst der molekulare Diffusionskoeffizient D_{ij} in der fluiden Phase betrachtet werden [39, 122]. Der

¹ Die Bestimmung der charakteristischen Größen ist im Anhang C beschrieben.

Index i bezieht sich auf die Reaktionskomponenten (Wasserstoff und 1-Octen) und j auf das Lösungsmittel (Octan).

Eine empirische Beziehung für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in verdünnten Flüssigkeiten wurde von Wilke und Chang entwickelt [123].

$$D_{ij} = 7,4 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{T(X_a M_2)^{0,5}}{\mu \cdot V_b^{0,6}} \quad (5-1).$$

Hierbei ist X_a ein empirischer „Assoziationsparameter“ des Lösungsmittels, M_2 die Molekularmasse des Lösungsmittels, μ die Viskosität der Lösung und V_b das Molvolumen der diffundierenden Spezies (s. Tab. C-3 und C-4 im Anhang C). Für nicht assoziierende Lösungsmittel (wie z. B. Benzol, Ether, Heptan) wird X_a als 1 angenommen. Für $V_b > 0,27 \cdot (X_a \cdot M_2)^{1,87}$ wird der Diffusionskoeffizient wie folgt bestimmt:

$$D_{ij} = \frac{1,05 \cdot 10^{-9} T}{\mu \cdot V_b^{1/3}} \quad (5-2).$$

Die Diffusionskoeffizienten von 1-Octen und Wasserstoff in Octan als Lösungsmittel wurden bei verschiedenen Temperaturen durch die Gl. (5-1) berechnet. Bei einer Temperatur von 100°C wurde der Diffusionskoeffizient von 1-Octen zu $D_{Oc} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ und von Wasserstoff zu $D_{H_2} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}$ bestimmt.

Der Diffusionskoeffizient ist stark von der Temperatur abhängig (vgl. auch Anhang C, Tab. C-4):

$$D_i = D_o \cdot e^{-\frac{E_{Diff}}{RT}} \quad (5-3).$$

Aus der Gl. (5-3) bzw. aus dem entsprechenden Diagramm (Abb. 5-1) wurde die Diffusionsenergie E_{Diff} zu 11,7 kJ/mol und der Faktor D_0 für Wasserstoff bzw. 1-Octen nach Wilke-Chang zu $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt.

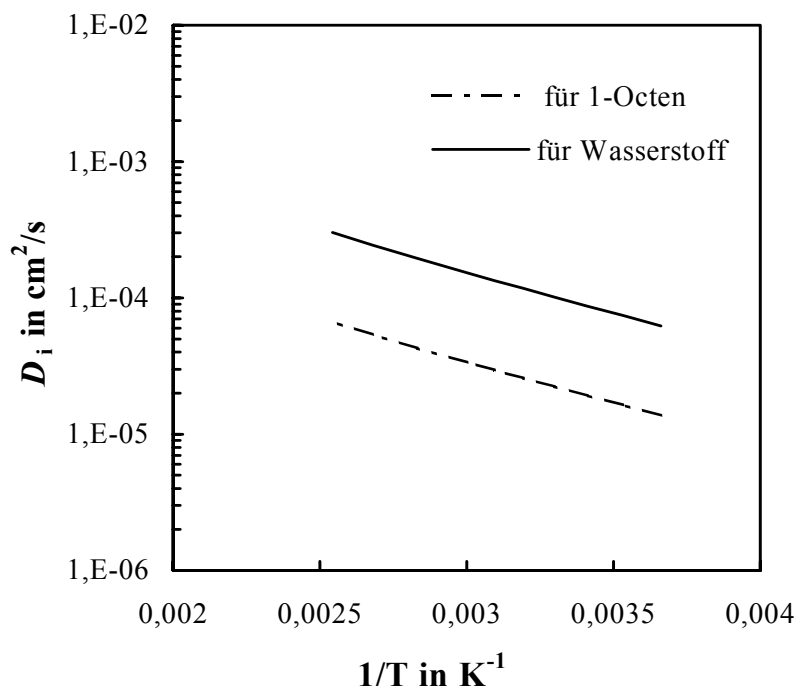


Abb. 5-1: Diffusionskoeffizienten von 1-Octen und Wasserstoff (berechnet durch Gl. (5-1)) /124/

Der sogenannte effektive Diffusionskoeffizient in den Poren ist allerdings kleiner als D_{ij} , da die Diffusion in den Poren durch die Porosität und durch die Tortuosität des Katalysators beeinflusst wird:

$$D_{ij,eff} = \frac{D_{ij} \cdot \varepsilon_P}{\tau_P} \quad (5-4).$$

In einigen Literaturstellen wird statt der Tortuosität τ_P der Labyrinthfaktor χ verwendet, der der Kehrwert der Tortuosität ist /125/.

(Anmerkung: Da es sich hier um die Diffusion in einer Flüssigkeit handelt, spielt die in gasgefüllten Poren unter Umständen relevante Knudsendiffusion (Wandstöße) aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge keine Rolle.)

Wegen der paramagnetischen Eigenschaften des Ni-Katalysators konnte der effektive Diffusionskoeffizient nicht mit Hilfe von NMR-Methoden (Pulsed-Gradient-NMR) bestimmt werden /126/.

Experimentelle Bestimmung der Tortuosität

Aus dem Austausch von einer in den Poren vorgelegter Substanz (n-Hexan) gegen eine flüssige Substanz (n-Heptan) erhält man den Labyrinthfaktor² ($1/\tau$), wie in Abb. 5-2 graphisch dargestellt.

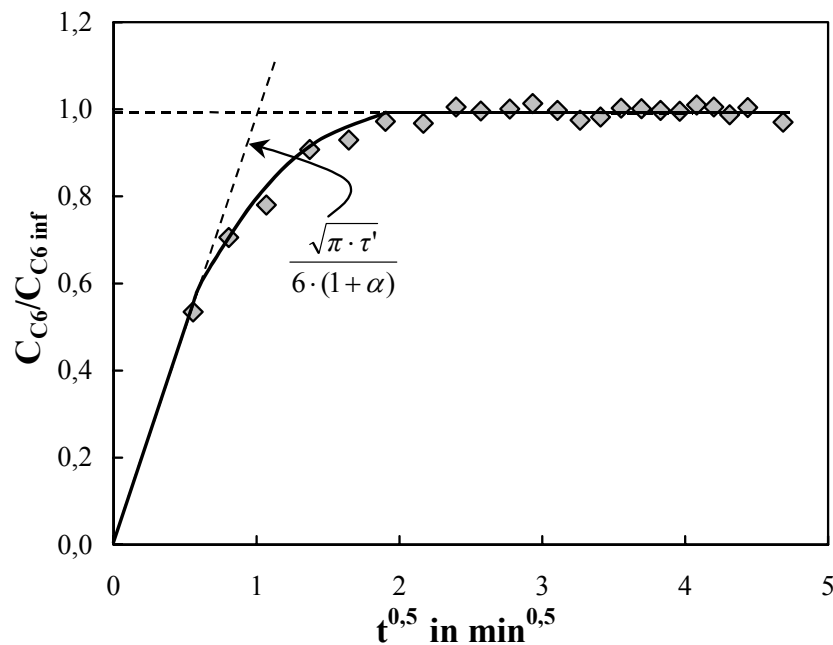


Abb. 5-2: Austausch von n-Hexan gegen n-Heptan; Zeitlicher Verlauf der Zusammensetzung der freien flüssigen Phase ($\alpha = V_{\text{Poren}}/V_{\text{Lösung}} = 0,012$; τ' ist die Zeitkonstante) /127/

C_{C6} ist die Konzentration des aus den Poren in die Umgebung diffundierenden Hexens. $C_{C6,inf}$ ist die Konzentration des Hexens, die sich nach dem vollständigen Konzentrationsausgleich einstellt.

Mit Hilfe des τ' -Werts aus der Kurve, des effektiven Diffusionskoeffizienten ($D_{ij,eff}$) und des Partikelradiuses (R) kann die Tortuosität wie folgt bestimmt werden:

$$\tau' = \frac{R^2}{D_{ij,eff} \cdot \chi} \Rightarrow \tau_p = \frac{1}{\chi} = \frac{D_{ij,eff} \cdot \tau'}{R^2} \quad (5-5).$$

Der kommerzielle Ni-Katalysator hat eine komplexe Form (Abb. 5-3).

² Das verwendete Verfahren und die darauf basierende Bestimmung der Tortuosität sind in Anhang C beschrieben.

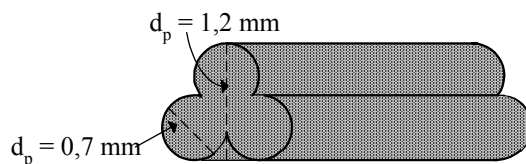


Abb. 5-3: Form des Ni-Katalysators

Aufgrund der Komplexität der Katalysatorform erwies sich eine exakte Bestimmung des für die Berechnung der Tortuosität notwendigen charakteristischen Radius als schwierig. Für den verwendeten Ni-Katalysator mit einer charakteristischen Länge von 0,35 mm ($V_{\text{Part}} = V_{\text{Kugel}}$) ließ sich der Labyrinthfaktor zu 0,37 bestimmen. Dies entspricht eine Tortuosität von 2,7. Für einen angenommenen Zylinder mit Radius von 0,6 mm erhält man für die Tortuosität einen Wert von 3,5.

Durch die Gl. (5-4) wurde der effektive Diffusionskoeffizient von Octen für die Modellreaktion der Hydrierung von 1-Octen zu $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($\tau_p = 3$) bestimmt.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass für den kommerziellen Ni-Katalysator der Firma Süd-Chemie (NISAT, 1,5 mm, CDS Extr. RS) die charakteristischen Größen (innere Oberfläche, Porosität, Porendurchmesser, Porenradienverteilung) durch die BET-Methode und Quecksilberporosimetrie mit hinreichender Genauigkeit bestimmt wurden. Andere wichtige Parameter, wie etwa der effektive Diffusionskoeffizient und die Tortuosität, erwiesen sich als experimentell und theoretisch schwieriger zugänglich, da zum einen der Katalysator paramagnetisch ist und auch eine komplexe geometrische Form besitzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Tortuosität auf der Basis der experimentellen Ergebnisse zu 3 angenommen.

In Tab. 5-2 sind die wichtigen experimentellen und theoretischen Daten wiedergegeben, die für weitere Auswertungen notwendig sind.

Tab. 5-2: Stoffübergangsparameter und einige weitere physikalische Größen der flüssigen bzw. gasförmigen Spezies

Diffusionskoeffizient D_{Oc} von 1-Octen (in der flüssigen Octen/Octan- Mischung, 100 °C)	$5,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Diffusionskoeffizient D_{H_2} von Wasserstoff (in der flüssigen Octen/Octan-Mischung, 100 °C)	$2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
Porosität des Katalysators $\varepsilon_p (= V_{\text{pore}} \cdot \rho_p)$	0,5
Tortuosität des Katalysators τ_p	3
Effektiver Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}, i}$ ($i = H_2, \text{ Octen}$)	$\varepsilon_p/\tau_p \cdot D_{\text{bulk}, i} = 0,17 \cdot D_{\text{bulk}, i}$
Flüssig-Fest-Stoffübergangskoeffizient $\beta_{S,i}$	$Sh_i \cdot D_{\text{bulk}, i} / d_p \quad /121/$
Wasserstofflöslichkeit in der flüssigen Phase (gemessen),	$6,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{bar}) \quad (100 \text{ °C})$
Zum Vergleich Wert aus /128/	$6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{bar}) \quad (25 \text{ °C})$
kinematische Viskosität der Flüssigkeit ν (100 °C)	$3,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

5.2 Reaktionskinetische Untersuchungen zur Octenhydrierung

5.2.1 Katalysatoraktivierung

Nach den ersten Versuchen wurde festgestellt, dass der kommerzielle Ni-Katalysator der Firma Süd-Chemie ohne Vorbehandlung seine Aktivität verlor, obwohl für jeden Versuch frischer Katalysator eingesetzt wurde. Der Katalysator wurde daher für weitere Versuche zunächst aktiviert. Abb. 5-4 zeigt den Octenkonzentrationsverlauf für die Reaktion mit reduziertem Katalysator und mit nicht reduziertem Katalysator.

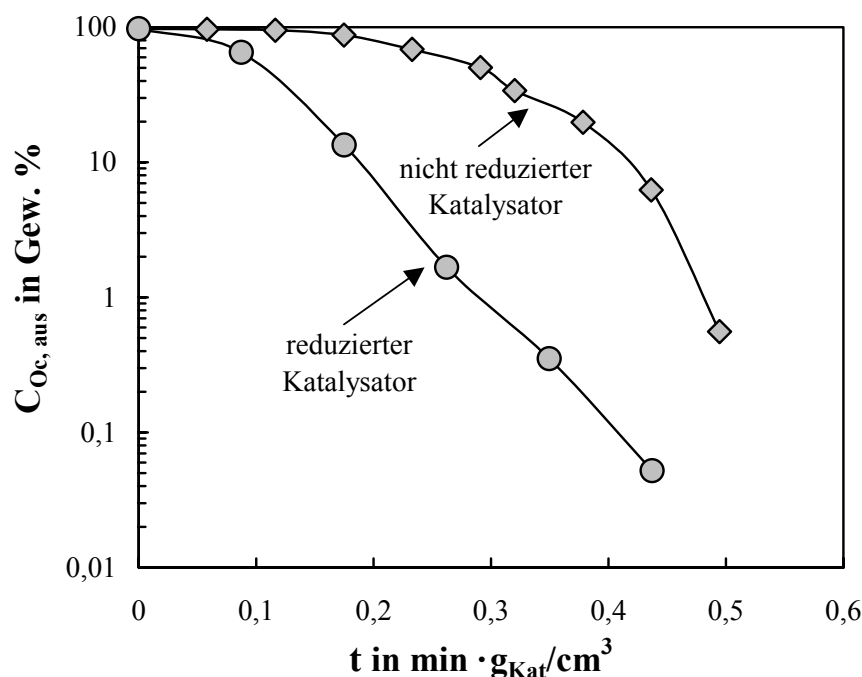


Abb. 5-4: Konzentrationsverlauf von 1-Octen mit und ohne Katalysatoraktivierung.
 (Katalysator: NISAT, 1,5 mm, CDS Extr. RS, Süd-Chemie; $d_p = 0,7$ mm,
 $m_{Kat} = 0,35$ g; $p_{ges} = 7$ bar; $T = 100^\circ\text{C}$; Rüttelreaktor)

Die Katalysatoraktivierung im Rüttelreaktor erfolgte daher anschließend stets vor jedem Versuch. Zunächst wird die für einen Versuch benötigte Katalysatormenge eingewogen und in den Reaktor eingebracht. Nachdem die Luft im System durch den Wasserstoffstrom entfernt wurde, wird unter konstantem Wasserstoffdruck von etwa 2 bar mit leichter Strömung bei 150°C der Katalysator ca. eine Stunde reduziert. Der reduzierte Katalysator wird dann auf die Reaktionstemperatur gebracht (z. B. 100°C), anschließend setzt die Reaktion nach dem Einspritzen des flüssigen 1-Octens oder der 1-Octen/n-Octan-Mischung in den Reaktor ein. Dieser Zeitpunkt wird als Versuchsbeginn betrachtet.

5.2.2 Untersuchungen zur Festlegung der Versuchsparameter zur Bestimmung der Kinetik der chemischen Reaktion (frei von Stofftransporteinflüssen)

5.2.2.1 Vorbemerkungen zur kinetischen Analyse der 1-Octen-Hydrierung

Wenngleich die Hydrierung von 1-Octen eine vergleichsweise einfache Reaktion mit nur einem Endprodukt (n-Octan) ist, so ergibt sich doch bei der Versuchsauswertung das

Problem, dass neben der direkten Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan auch eine Isomerisierung durch Doppelbindungsverschiebung stattfindet (Abb. 5-5).

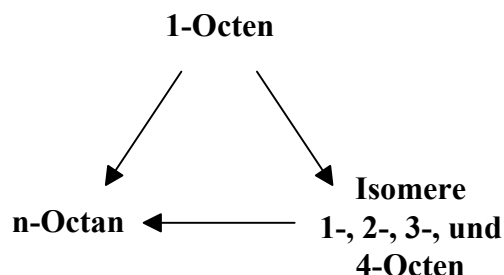


Abb. 5-5: Reaktionsschema der 1-Octen-Hydrierung und Isomerisierung

Die Analyse der Kinetik der chemischen Reaktionen, die noch in Kap. 5.2.3 genauer dargestellt werden wird, hat dabei ergeben, dass die Hydrierung aller Octen-Isomere (1-, 2-, 3-, 4-Octen) mit der praktisch gleichen Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt. Für die Versuchsauswertung bzw. die Betrachtung von möglichen Stofftransporteffekten muss daher lediglich die Änderung der Konzentration aller Octen-Isomere betrachtet werden, was die kinetische Auswertung erleichtert. Nachfolgend wird daher unter C_{Oc} stets die Konzentration aller Octene verstanden.

Es sei außerdem angemerkt, dass im Bereich hoher Octenkonzentration auch die Reaktionstemperatur in den ersten Minuten der Reaktion durch die Exothermie der Hydrierung um bis zu 10 K höher liegt als die (angegebene) angestrebte Temperatur.

5.2.2.2 Einfluss der Katalysator- und der Octenkonzentration

Um den Einfluss des Gas-Flüssig-Stofftransports zu betrachten bzw. auszuschließen, wurden zunächst Versuche durchgeführt, bei denen die Katalysatorkonzentration variiert wurde. Abb. 5-6 zeigt den zeitlichen Octenkonzentrationsverlauf für große Katalysatorpartikel (0,7 mm) und für kleine Katalysatorpartikel (0,045 mm). Hier kann man deutlich erkennen, dass bei höheren Octenkonzentrationen und größeren Partikeldurchmessern des Katalysators die Reaktion bezüglich der Octenkonzentration nullte Ordnung ist bzw. der Gas-Flüssig-Stofftransport eine dominierende Rolle spielt.

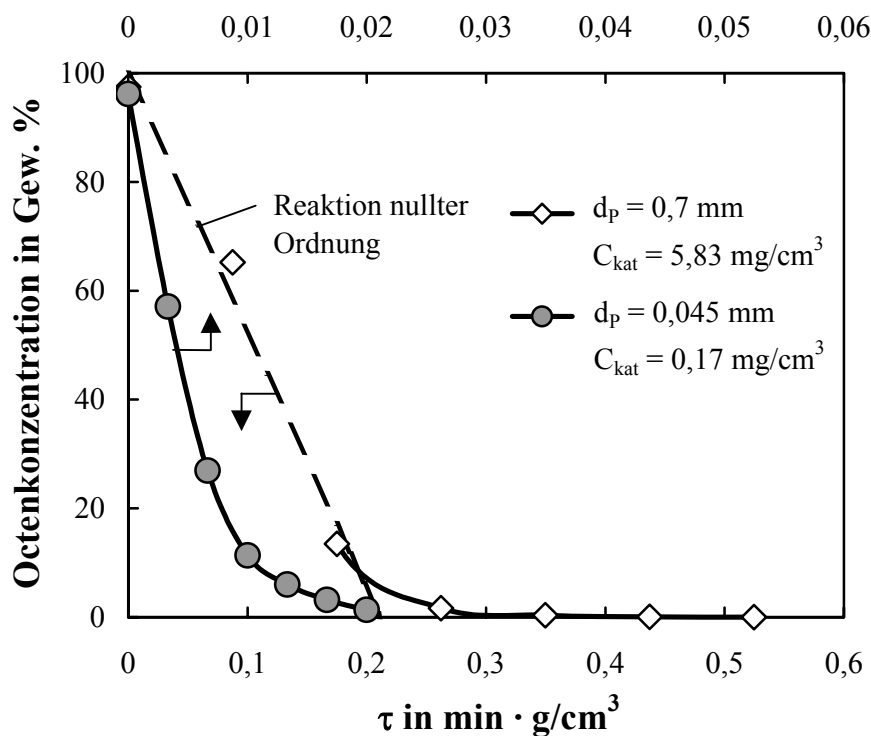


Abb. 5-6: Octenkonzentrationsverlauf bei der Hydrierung von 1-Octen (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie, $d_p = 0,045$ und $0,7 \text{ mm}$; $C_{\text{Kat}} = 0,17$ und $5,83 \text{ mg/cm}^3$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$; Rüttelreaktor)

Bei der logarithmischen Auftragung (Abb. 5-7) ist zu erkennen, dass die Reaktion ab Octenkonzentrationen von etwa 20 % bezüglich des Octens nullter Ordnung für die größere Katalysatorfraktion ist. Für kleine Partikel ist sie dies im gesamten Konzentrationsbereich.

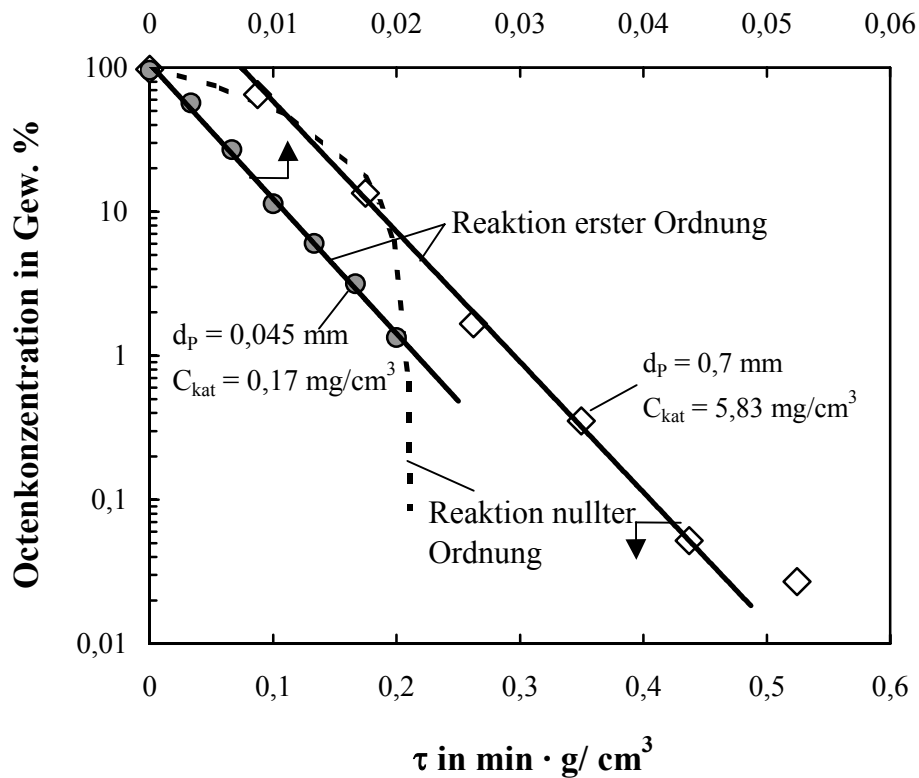


Abb. 5-7: Octenkonzentrationsverlauf bei der Hydrierung von 1-Octen (Bedingungen sind wie in Abb. 5-6)

Anschließend wurde die Hydrierung von 1-Octen bei Katalysatorkonzentrationen von 0,17 bis 6,7 mg/cm³ für kleine Katalysatorpartikel (40 bis 50 μ m) durchgeführt. Bei geringeren Katalysatorkonzentrationen bis etwa $1 \cdot 10^{-3}$ g_{Kat}/cm³ steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst mit der Katalysatorkonzentration an. Bei weiterer Konzentrationssteigerung wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr sehr stark erhöht. Um den alleinigen Einfluss der Katalysatorkonzentration zu zeigen, wurde in Abb. 5-8 die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanten Octenkonzentrationen aufgetragen.

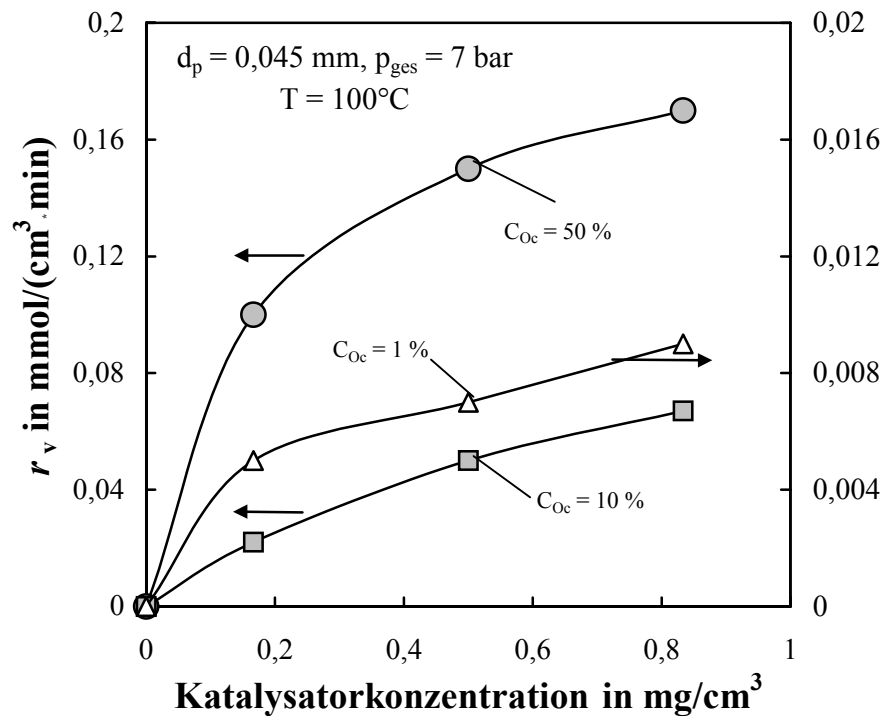


Abb. 5-8: Einfluss von der Katalysatorkonzentration auf die volumenbezogene effektive Geschwindigkeitskonstante bei der Hydrierung von 1-Octen (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie, $d_p = 0,045 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$; Rüttelreaktor)

Abb. 5-8 zeigt, dass die effektive volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit ab einer Katalysatorkonzentration von mehr als etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ durch den Gas-Flüssig-Stofftransport limitiert wird, so dass eine weitere Katalysatorzugabe zu einer geringeren bzw. keiner Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr führt. Der sich aus dem Kurvenverlauf mit 50 % Octen andeutende Grenzwert von etwa 0,2 $\text{mmol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$ entspricht dann der Geschwindigkeit des reinen Stoffübergangs des Wasserstoffs in die Flüssigkeit.

In Abb. 5-9 ist der Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit (r_v) analog zu Abb. 5-8 für größere Katalysatorpartikel (0,7 mm) dargestellt.

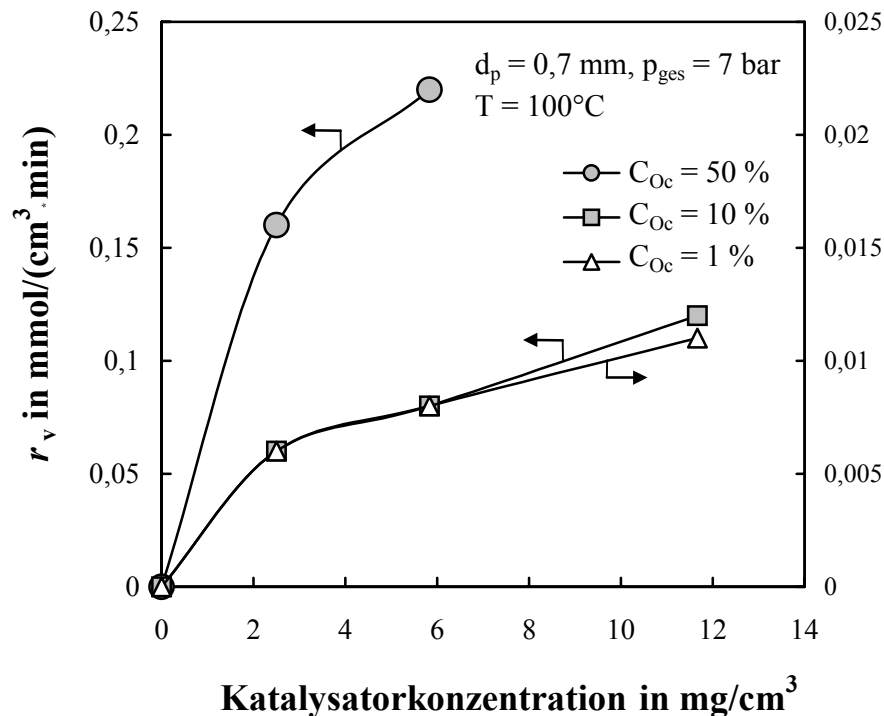


Abb. 5-9: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die effektiven Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von 1-Octen (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie, $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$; Rüttelreaktor)

Ab einer (in diesem Fall allerdings höheren Katalysatorkonzentration) wird erwartungsgemäß wiederum der gleiche Grenzwert erreicht. Die Anfangssteigung bei geringen Katalysatorkonzentrationen ist allerdings beim Einsatz der größeren Katalysatorpartikel deutlich geringer, da offensichtlich in diesem Bereich der Katalysatorkonzentration noch der Stofftransport aus der fluiden Phase an die Katalysatoroberfläche und im Porensystem einen Einfluss ausübt.

Um die Einflüsse der Partikelgröße, der Katalysator- und der Octenkonzentration noch näher zu betrachten, wurden Versuche durchgeführt, bei denen (reines) 1-Octen bei Katalysatorkonzentrationen von $1 \cdot 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ (Partikeldurchmesser: $0,05 \text{ mm}$), $2 \cdot 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ ($d_p = 0,35 \text{ mm}$) und $6 \cdot 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ ($d_p = 0,7 \text{ mm}$) umgesetzt wurde.

Abb. 5-10 zeigt deutlich, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit im Rüttelreaktor durch den Stofftransport aus der Gasphase in die Flüssigphase sowohl bei hohen Konzentrationen des Katalysators als auch von 1-Octen limitierend wird.

Weitere Experimente zeigen, dass auch bei hohen Drücken die Anfangsgeschwindigkeit für $C_{\text{Oc}} = 100\%$ nur durch den Gas-Flüssig-Stoffübergang bestimmt wird. Anhand der Abb. 5-10

lässt sich schließen, dass für niedrige $C_{\text{Kat}} \cdot C_{\text{Oc}}$ – Werte die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stoffübergang aus der Gasphase in die Flüssigphase nicht begrenzt wird. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden die Versuche zur Erfassung der weiteren kinetischen Parameter bei Werten für den Faktor $C_{\text{Oc}} \cdot C_{\text{Kat}}$ von weniger als $1 \text{ mmol} \cdot \text{mg}_{\text{Kat}}/\text{cm}^6$ durchgeführt.

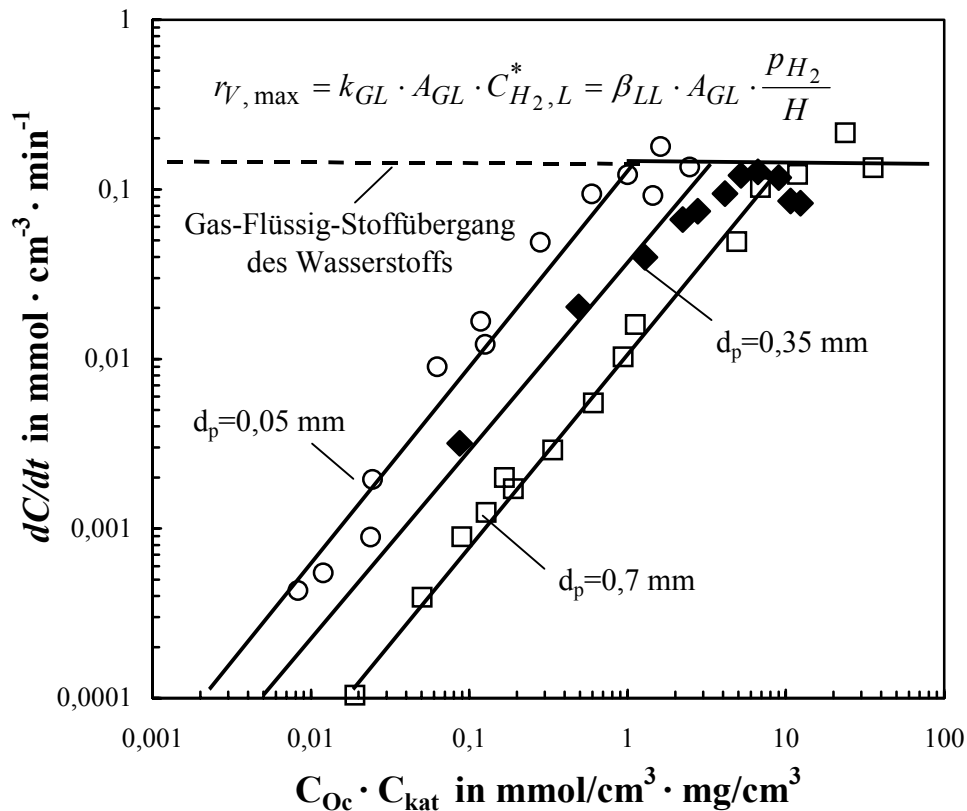


Abb. 5-10: Einfluss der Katalysator- und der Octenkonzentration auf die volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von 1-Octen (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; Rüttelreaktor)

Aus der maximal erreichten volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Limitierung durch den Stofftransport des Wasserstoffs aus der Gas- in die Flüssigphase bestimmt wird, kann mit der Wasserstoffssättigungskonzentration (hier bei 7 bar) das Produkt aus dem Stoffdurchgangskoeffizient und Austauschfläche ($k_{\text{GL}} \cdot A_{\text{GL}} \approx \beta_{\text{LL}} \cdot A_{\text{GL}}$) bestimmt werden. Es ergibt sich für den verwendeten Rüttelreaktor ein Wert von $4,3 \text{ min}^{-1}$. In typischen Rührkesselreaktoren liegt dieser Wert bei $0,2 - 50 \text{ min}^{-1}$ [19]. Der in dieser Arbeit verwendete Rüttelreaktor verhält sich daher wie ein sehr gut durchgemischter Rührkesselreaktor.

5.2.2.3 Einfluss des Partikeldurchmessers

Einflüsse sowohl des Stofftransportes aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche als auch der Porendiffusion auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit konnten durch Variation des Partikeldurchmessers bestimmt werden (Abb. 5-11).

Für Partikelgrößen kleiner 0,1 mm ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Partikeldurchmesser (für $C_{O_c} < 10\%$). Die Versuchsdaten (Kurve C_{O_c} vs. Zeit) zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von 1-Octen bezüglich der Octenkonzentration in diesem Bereich erster Ordnung ist. In Abb. 5-11 ist der Einfluss des Partikeldurchmessers auf die effektive Geschwindigkeitskonstante dargestellt.

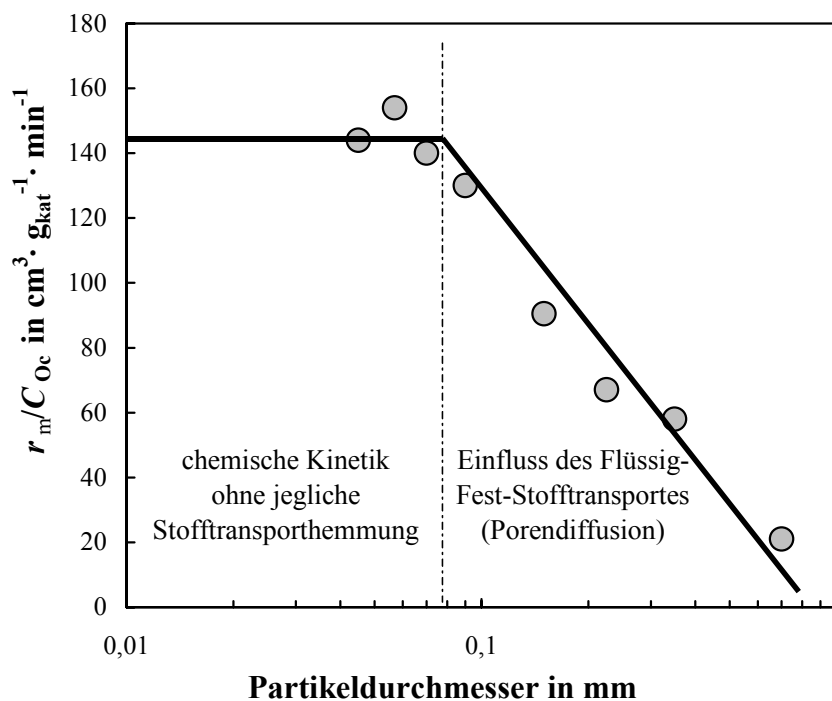


Abb. 5-11: Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die effektive Geschwindigkeitskonstante (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $T = 100^\circ\text{C}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $C_{O_c} < 10\%$; Rüttelreaktor)

In dem Bereich, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion und nicht durch den Stofftransport aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche oder durch die Porendiffusion limitiert wird, kann die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit (r_m) bestimmt werden. Bei einer Vergrößerung des Partikeldurchmessers wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport aus Flüssigphase an den Katalysator und durch die Porendiffusion beeinflusst (Abb. 5-12).

In diesem Fall hängt die effektive Geschwindigkeitskonstante von den Einflussgrößen des Stoffüberganges und der Porendiffusion ab und wird wie folgt bestimmt.

$$k_{eff,ges} = \frac{1}{(\beta_{LS} \cdot A_{LS})^{-1} + (\eta_{Pore} \cdot k_m)^{-1}} \quad (5-6).$$

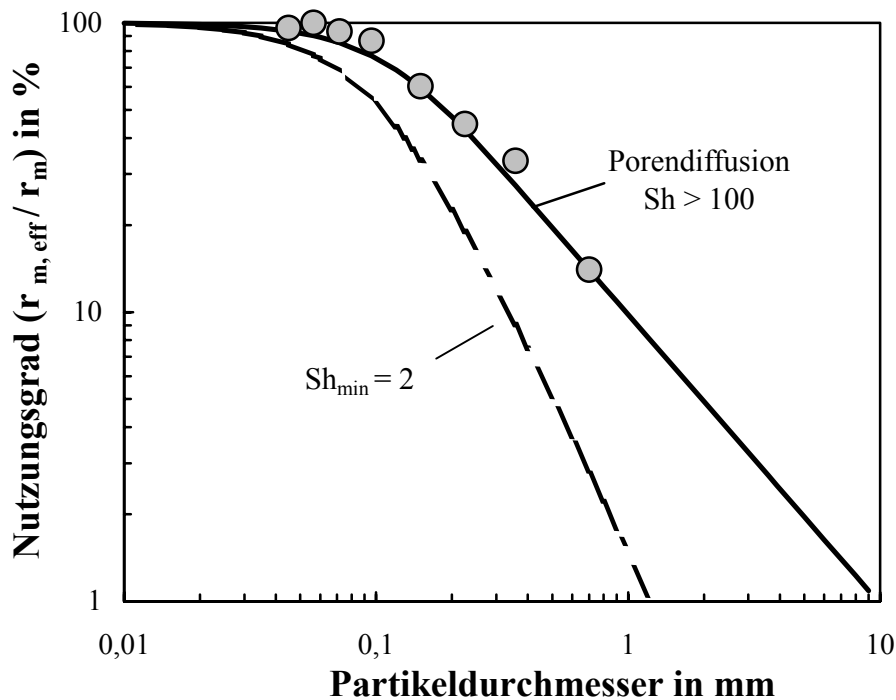


Abb.5-12: Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. den Katalysatornutzungsgrad (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $m_{Kat} = 0,05 - 0,35$ g $T = 100^\circ\text{C}$; $p_{ges} = 7$ bar; $C_{Oc} < 10\%$; Rührreaktor)

Für die gegebenen Reaktionsbedingungen ($p_{ges} = 7$ bar, $T = 100^\circ\text{C}$, $C_{Oc} < 10\%$) wird der Einfluss des Stofftransportes vor allem durch die Porendiffusion verursacht. Das weist darauf hin, dass der Flüssig-Fest-Stoffübergang des Octens im Rührreaktor im Vergleich zu unbewegten Partikeln ($Sh = 2$) deutlich verbessert wird.

5.2.3 Bestimmung der kinetischen Parameter der chemischen Reaktion der Octenhydrierung

Um die chemische Kinetik zu bestimmen, muss man alle Stofftransportvorgänge ausschließen können. Anhand der Ergebnisse der vorstehend beschriebenen Untersuchungen lassen sich Stofftransportphänomene für Partikelgrößen kleiner 0,1 mm und für eine Katalysatorkonzentration unter 1 mg/cm^3 ausschließen. Die nachfolgend beschriebenen

Versuchsergebnisse zur chemischen Kinetik wurden daher bei entsprechenden Bedingungen erzielt.

5.2.3.1 Einfluss der Isomerisierung (Doppelbindungsverschiebung) auf die 1-Octen-Hydrierung

Die gaschromatographische Analyse zeigt, dass neben einer Hydrierung des 1-Octens auch eine Isomerisierung in 2-, 3- und 4-Octen (cis und trans) stattfindet. Diese Isomere werden dann ebenfalls hydriert. Das Reaktionsschema zeigt Abb. 5-13.

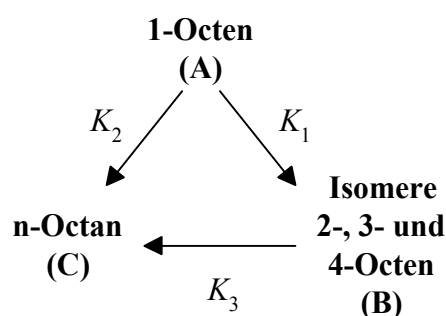


Abb.5-13: Reaktionsschema der Octenhydrierung und der Isomerisierung (Doppelbindungsverschiebung)

Für den Konzentrationsverlauf von 1-Octen (A) gilt unter der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich der Konzentration von 1-Octen erster Ordnung ist:

$$C_A = C_{A,0} \cdot e^{-(K_1 + K_2) \cdot \tau} \quad (5-7).$$

Hierbei ist τ die modifizierte Verweilzeit. Die experimentelle Kurve wurde mit Gl. (5-7) gefittet. Durch die Näherung wurde die Summe von K_1 und K_2 zu $276 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$ bestimmt.

Für den Konzentrationsverlauf der übrigen Octenisomere (B) gilt, wenn man diese vereinfacht summarisch betrachtet und Reaktionen erster Ordnung für die Isomerisierung und Hydrierung annimmt:

$$C_B = \frac{K_1 \cdot C_{A,0}}{K_3 - K_1 - K_2} \cdot \left[e^{-(K_1 + K_2) \cdot \tau} - e^{-K_3 \cdot \tau} \right] \quad (5-8).$$

Abb. 5-14 zeigt die gemessenen Werte und die mit Hilfe der Gl. (5-7) und Gl. (5-8) erzielte beste Anpassung. Aufgrund der Berechnungen wurden die Konstanten K_1 zu $86 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$, K_2 zu $192 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$ und K_3 zu $180 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$ ermittelt.

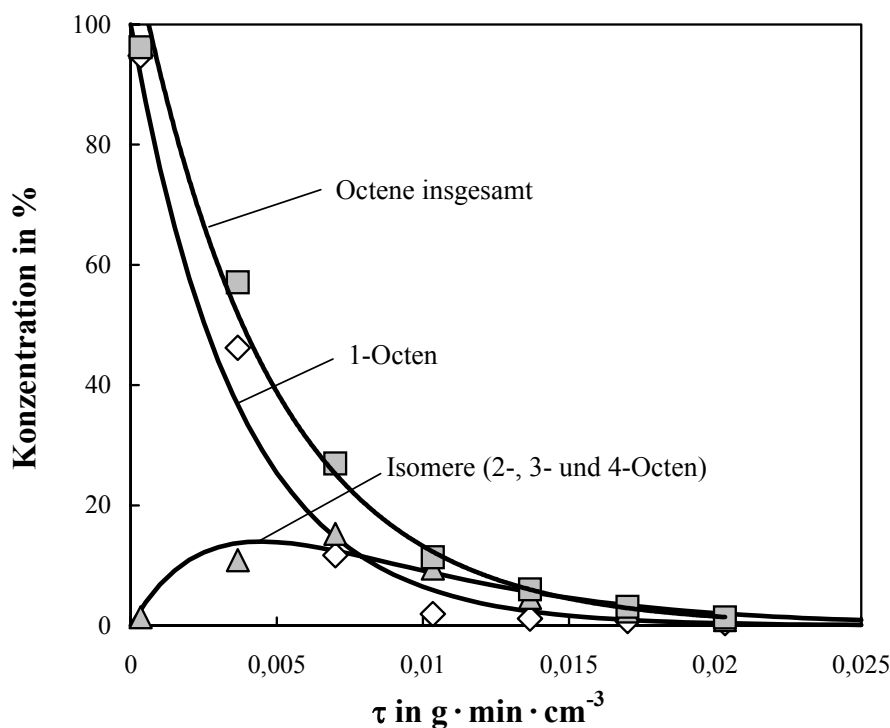


Abb. 5-14: Vergleich von Messung und Berechnung: Konzentrationsverläufe von 1-Octen, den 2-, 3- und 4-Isomeren (cis- und trans-) und den gesamten Octenen. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie, $d_p = 0,045$ mm, $m_{Kat} = 0,01$ g, $p_{ges} = 7$ bar, $T = 100^\circ\text{C}$, Rüttelreaktor)

Demnach ist die Reaktionsgeschwindigkeit für die Entstehung der Isomere viel langsamer als die Hydrierreaktionen aller Octene. Die Hydrierung von 1-Octen ist geringfügig schneller als die Hydrierung der Isomere, da die Doppelbindung am Rand für die Hydrierung die sterisch günstigere Position ist.

Da die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrierungen von 1-Octen und der übrigen Octenisomeren fast identisch sind, kann für die weitere Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung die Konzentration aller Octene (1-Octen und der Octenisomere) betrachtet werden.

5.2.3.2 Einfluss des Wasserstoffdruckes und der Octenkonzentration

Abb. 5-15 zeigt den Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes auf den Octenumsatz für feine und gröbere Katalysatorpartikeln.

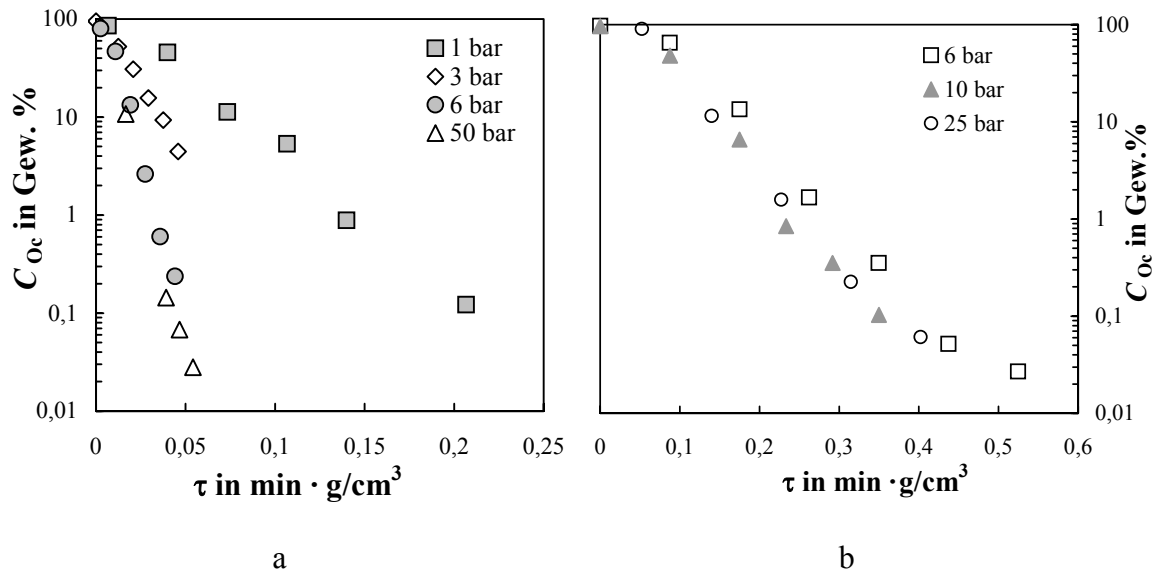


Abb. 5-15 a: Variation des Wasserstoffdruckes. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $d_p = 40 - 50 \mu m$, $100^\circ C$)

Abb. 5-15 b: Variation des Wasserstoffdruckes. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $d_p = 0.7 mm$, $0.35 g$, $100^\circ C$)

Um die kinetischen Größen zu bestimmen, wurde der formalkinetische Ansatz (Gl. (4-7)) wie folgt umgestellt:

$$\frac{C_{H_2}}{r_m / C_{Oc}} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{H_2} \quad (5-9).$$

In Abb. 5-16 sind die nach Gl. (5-9) linearisierten Messergebnisse dargestellt. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_1 ergibt sich aus der Tangentensteigung und k_1 aus dem Abszissenabschnitt. Für Wasserstoff wurde dabei der Wert angenommen, der sich aus dem Henry-Gesetz ergibt (p_{H_2}/H), d. h. es wurde unterstellt, dass sich in der fluiden Phase der Gleichgewichtswert der Wasserstofflöslichkeit eingestellt hat.

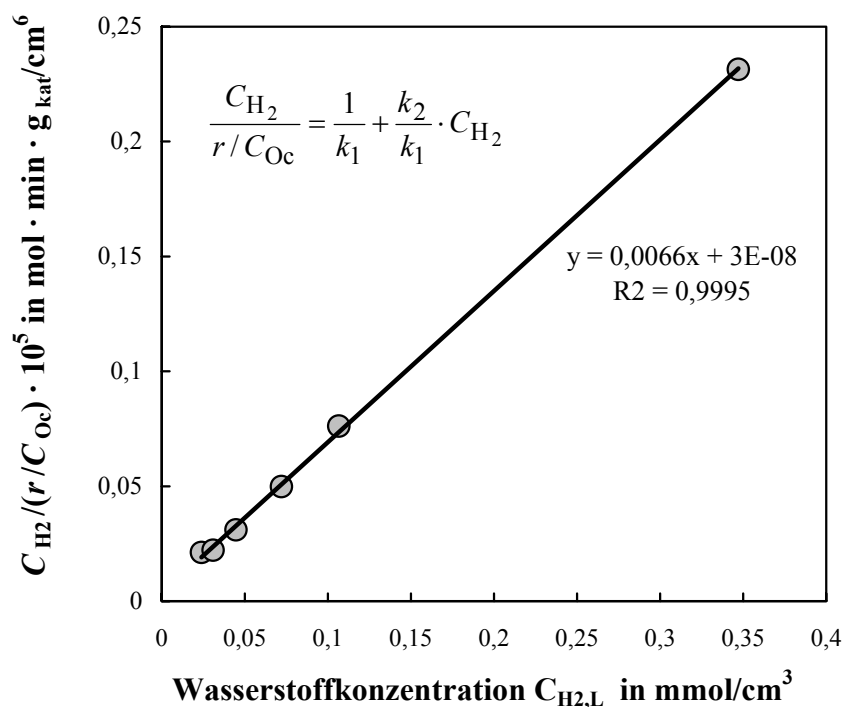


Abb. 5-16: Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die effektive Geschwindigkeitskonstante der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie, $d_p = 45 \mu\text{m}$, $C_{Kat} = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{kat}/\text{cm}^3$; $T = 100^\circ\text{C}$; $C_{O_c} < 10 \%$; Rüttelreaktor)

Nach der Gl. (5-9) und Abb. 5-16 ergibt sich für k_1 ein Wert von $3,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^6/(\text{mol} \cdot \text{min} \cdot \text{g})$ und für k_2 ein Wert von $2,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Abb. 5-17 zeigt den Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes auf die effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{m, \text{eff}}$ ($r_{m, \text{eff}}/C_{O_c, \text{liq}}$) für Partikeldurchmesser von $50 \mu\text{m}$ ($C_{O_c} < 10 \%$) und von $0,7 \text{ mm}$ ($C_{O_c} < 10\%$).

Für Partikeldurchmesser von $50 \mu\text{m}$ und Wasserstoffpartialdrücke von mehr als 5 bar ist die Reaktionsgeschwindigkeit nullter Ordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration ($k_m = \text{konstant}$). Für einen Partikeldurchmesser von $0,7 \text{ mm}$ ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Einflüsse des Flüssig-Fest-Stofftransportes und der Porendiffusion im Vergleich zu kleineren Katalysatorpartikeln geringer.

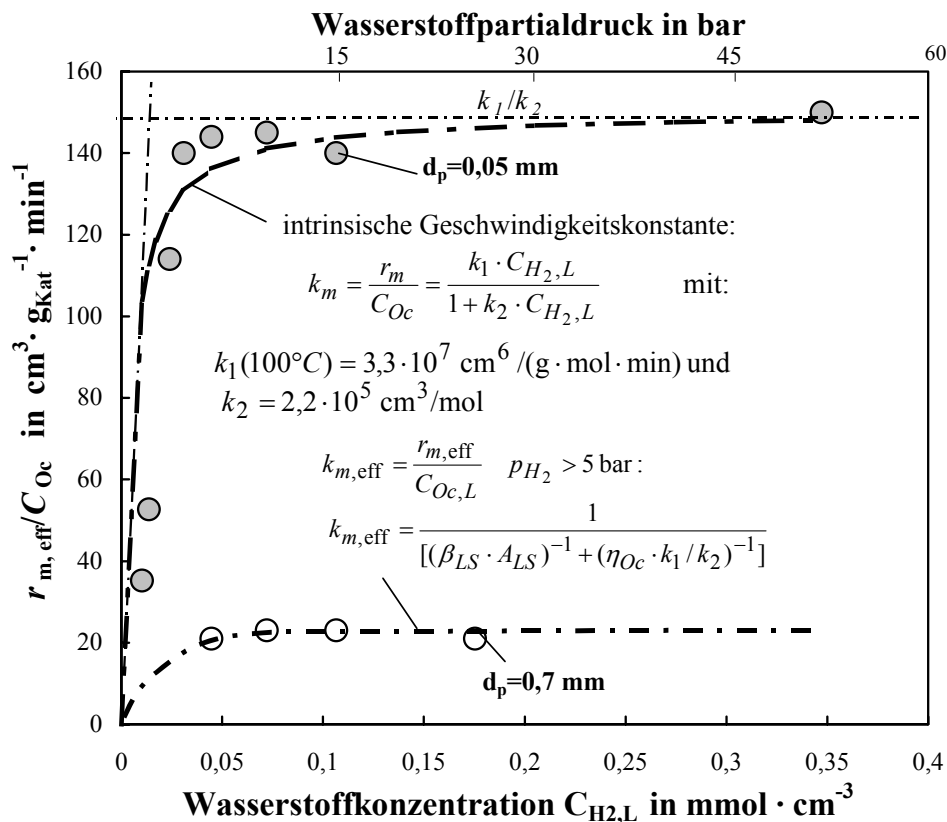


Abb. 5-17: Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die effektive Geschwindigkeitskonstante der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $C_{Kat} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{Kat}/\text{cm}^3$ für $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $C_{Kat} = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{Kat}/\text{cm}^3$ für $d_p = 45 \mu\text{m}$; $T = 100^\circ\text{C}$; $C_{Oc} < 10 \%$; Rüttelreaktor)

5.2.3.3 Einfluss der Temperatur

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 diskutiert, hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Fall der Hydrierung von 1-Octen muss zwischen Mikro- und Makrokinetik unterschieden werden. Wenn die Reaktion frei von äußeren Einflüssen durch Wärme- und Stofftransport ist, wird die Geschwindigkeit durch die chemische Reaktion bestimmt und die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante durch den Arrheniusansatz beschrieben (s. Gl. (2-2)).

Die Makrokinetik hingegen berücksichtigt das Wechselspiel von chemischer Reaktion und Transportvorgängen und hängt von den physikalischen Eigenschaften (Dichte, Viskosität, Diffusionskoeffizient) der an der Reaktion beteiligten Stoffe ab.

Aus den Gleichungen (4-10) bis (4-14) und Abb. 2-5 kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeit mit Diffusionsvorgängen bei niedrigem Porennutzungsgrad, der als $\tanh \Phi/\Phi$ angenähert ist, wie folgt bestimmt werden:

$$r_{m,eff} = \eta \cdot k_m \cdot C_{Oc,L} = \frac{C_{Oc,L}}{L} \sqrt{D_{eff} \cdot k_m} \quad (5-10).$$

Der durch den Arrheniusansatz beschriebene Temperatureffekt (s. Gl. (2-2) und (5-3)) ist proportional zu $e^{-\left(\frac{E+E_D}{2RT}\right)}$, d. h. bei einem niedrigen Porennutzungsgrad ist die scheinbare Aktivierungsenergie der Mittelwert aus der Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess und derjenigen für die chemische Reaktion:

$$E_{A,eff} = \frac{E_A + E_{A,Diff}}{2} \quad (5-11).$$

Im untersuchten Fall der Hydrierung von 1-Octen wurden die Temperatureinflüsse auf die effektiven Geschwindigkeitskonstanten $\eta_{Oc} \cdot k_1 / k_2$ für Partikeldurchmesser von 0,7 mm und 50 μm (s. auch Gl. (4-7), (4-8) und Abb. 5-1) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-18 graphisch wiedergegeben.

Wie erwartet ist die (effektive) Aktivierungsenergie bei einem Partikeldurchmesser von 0,7 mm niedriger als die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion, die für die Partikel von 50 μm , d. h. ohne Diffusionslimitierung, bestimmt wurde. Der gemessene Wert der effektiven Aktivierungsenergie von 17,5 kJ/mol stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 21 kJ/mol überein, der sich aufgrund des Wechselspiels von Porendiffusion und chemischer Reaktion ergibt.

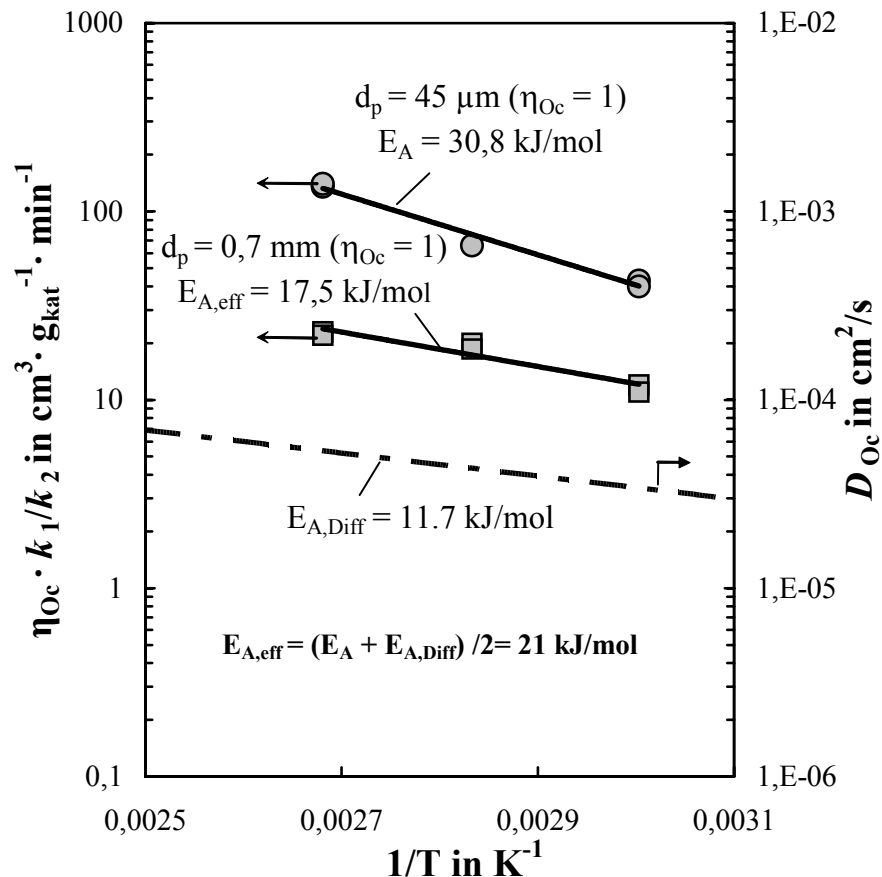


Abb. 5-18: Einfluss der Temperatur auf die effektive Geschwindigkeitskonstante der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $C_{Kat} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{Kat}/\text{cm}^3$ für $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $C_{Kat} = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{Kat}/\text{cm}^3$ für $d_p = 45 \mu\text{m}$; $p_{ges} = 7$ und 16 bar ; $C_{Oc} < 10 \%$; Rüttelreaktor)

5.2.3.4 Diskussion des Reaktionsmechanismus der Octenhydrierung am Nickelkontakt

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit von der Octenkonzentration, dem Wasserstoffpartialdruck und der Temperatur abhängt. Für eine hohe Wasserstoffkonzentration ist die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung bezüglich der Octenkonzentration und nullter Ordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration. Unter Bedingungen, bei denen die chemische Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, findet ein Ordnungswechsel bezüglich des Wasserstoffs von der ersten zur nullten Ordnung mit steigendem Wasserstoffdruck statt. Hiervon ausgehend lässt sich vermuten, dass 1-Octen (bzw. die Octenisomere) zunächst am aktiven Zentrum an der Katalysatoroberfläche

adsorbiert wird (bzw. werden) und dann dort mit adsorbiertem Wasserstoff reagiert (reagieren).

5.3 Reaktionstechnische Untersuchungen zur Octenhydrierung

Die reaktionstechnischen Untersuchungen der Modellreaktion der Octenhydrierung wurden in kontinuierlichen Festbettreaktoren (dreiphasiger Rieselbettreaktor und ein Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger) durchgeführt. Die Ergebnisse werden nachfolgend diskutiert.

5.3.1 Octenhydrierung in einem dreiphasigen Rieselbettreaktor

Ein klassischer Vertreter der Dreiphasenreaktoren ist der Rieselbettreaktor. In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Modellreaktion der Hydrierung von 1-Octen in einem Rieselbettreaktor (s. Kap. 4.1.2) durchgeführt, um die zweiphasige Reaktionsführung mit der im dreiphasigen Rieselbettreaktor zu vergleichen. Die Reaktion wurde mit einem Schüttvolumen von 20 cm^3 des kommerziellen Ni-Katalysators (NISAT), bei einem Druck von 25 bar und einer Temperatur von 100°C mit zwei verschiedenen Kreislaufzeiten (3,125 l/h und 8,75 l/h) durchgeführt. Dabei lag der Volumenstrom des eingesetzten reinen Octens bei 0,29 bis 0,46 l/h. Die Octen/Octan-Mischung wurde im Rieselbettreaktor im Kreislauf geführt, um die Reaktion annähernd isotherm durchführen zu können und die Eingangskonzentration des Octens auf etwa 10 % einzustellen. Abb. 5-19 zeigt die Abhängigkeit des Octenumsatzes von der Verweilzeit des Rieselbettreaktors.

Zum Vergleich ist in der Abb. 5-19 auch der Octenumsatzverlauf (Kurve „rein chemische Reaktion“) eingetragen, der sich rechnerisch ergibt, wenn keine Stofftransporteffekte auftreten würden. Basis dieser Berechnung sind die formalkinetischen Daten der chemischen Reaktion (Abb. 5-17, obere Kurve) für die hier vorliegenden Bedingungen (100°C , 25 bar).

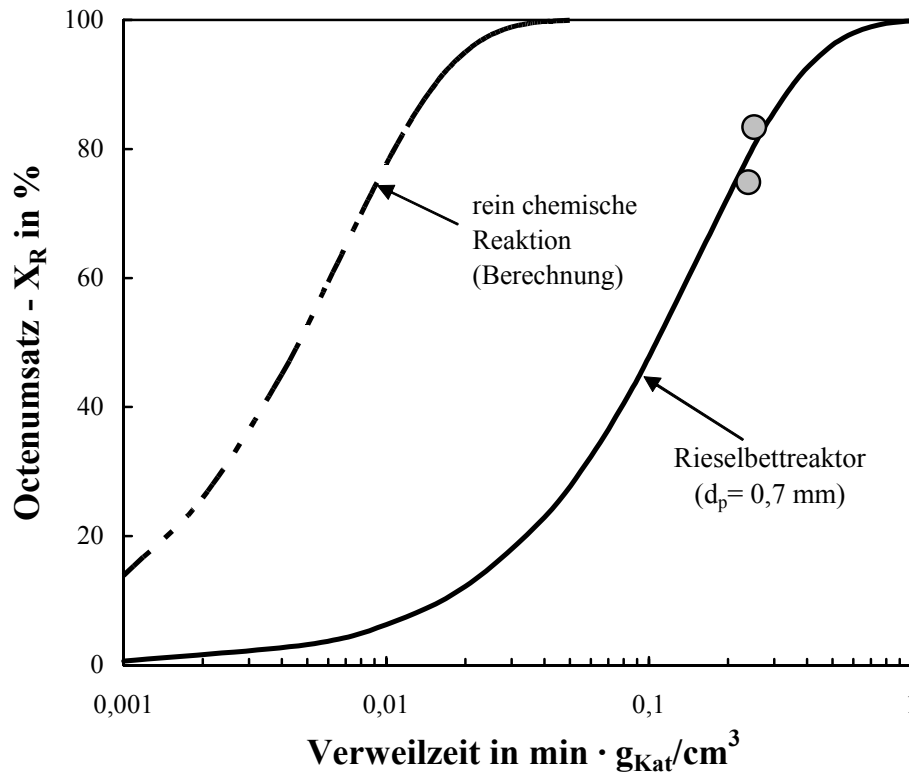


Abb. 5-19: Katalytische Hydrierung von Octen im Rieselbettreaktor: Messung und Vergleich mit berechneten Daten. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie, $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $V_{\text{Schütt}} = 20 \text{ cm}^3$ Rieselbettreaktor; $p_{\text{ges}} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$, $C_{\text{Oc, ein, R}} \approx 10 \%$ 1-Octen-*n*-Octan-Mischung)

Der Octenumsatz wurde nach Gl. (4-22) und Gl. (4-24) bestimmt bzw. berechnet, so dass die Verweilzeit $\tau_{\text{m, R}} = m_{\text{Kat}} / (Q_{\text{Feed}} + Q_{\text{Rec}})$ für den Rieselbettreaktor vom gesamten Fluidstrom abhängt. Der Umsatz bezieht sich entsprechend auf die Konzentration am Reaktoreintritt nach der Mischung von Einsatz- und Recyclestrom ($\approx 10 \%$ Octen).

Es ist ersichtlich, dass bei gleichem Octenumsatz im Rieselbettreaktor eine um den Faktor 20 höhere Verweilzeit benötigt wird, als wenn keine Stofftransportwiderstände vorliegen würden.

Bei einer Erhöhung der Eingangskonzentration an Octen wird dieser Unterschied immer deutlicher, weil die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit durch den Wasserstofftransport limitiert wird.

5.3.2 Octenhydrierung im zweiphasigen Festbett durch den Einsatz einer wasserstoffgesättigten Flüssigkeit (Vorsättigerprinzip)

Im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger (s. Kap. 4.1.2) wurde die Modellreaktion der Hydrierung von 1-Octen unter gleichen Bedingungen wie im Rieselbettreaktor durchgeführt. Die Reaktion wurde im Zweiphasenreaktor bei einer Eingangstemperatur von 100 °C und bei einem Gesamtdruck von 26 bar unter Variation des Feedstroms durchgeführt. Die gewonnenen Ergebnisse wurden mit Versuchsergebnissen im Rieselbettreaktor und der chemischen Reaktion ohne Stofftransportwiderstände verglichen. In Abb. 5-20 ist dies graphisch dargestellt. Die Eingangskonzentration beträgt etwa 10 % sowohl im Rieselbettreaktor als auch im Zweiphasenreaktor.

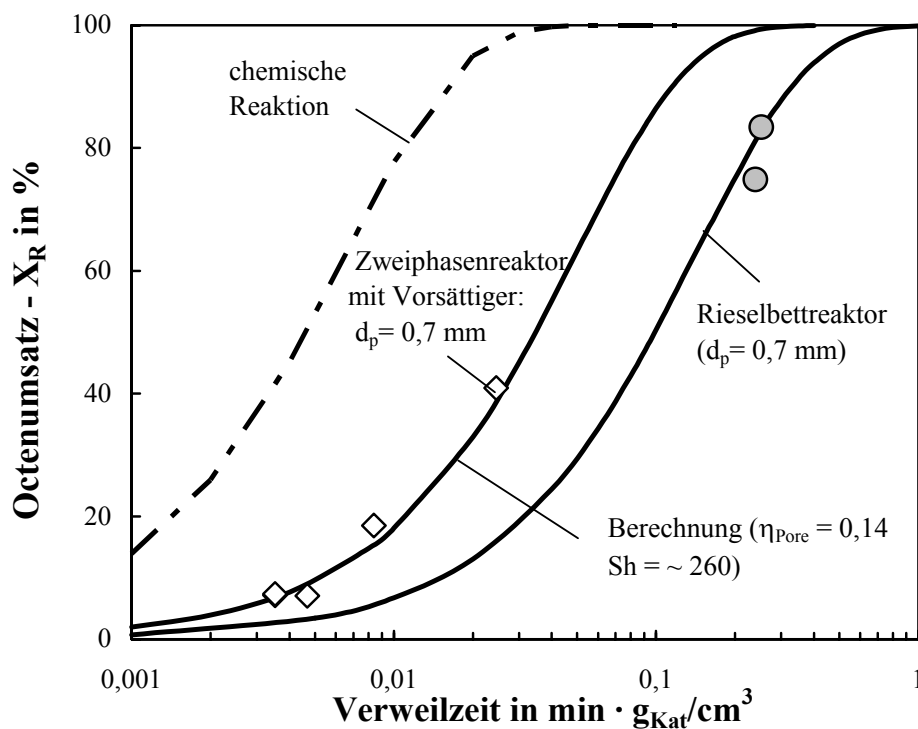


Abb. 5-20: Verhältnis zwischen Umsatz und Verweilzeit bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Rieselbettreaktor und im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie, $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$; $C_{\text{Oc, ein, R}} \approx 10 \%$)

Bei dem vorliegenden Partikeldurchmesser von 0,7 mm ergibt sich im Zweiphasenreaktor (mit Vorsättiger) erwartungsgemäß ein bei gleicher Verweilzeit geringerer Umsatz im Vergleich zum Umsatz ohne Stofftransportwiderstände, da die Porendiffusion und auch der

Stofftransport von der fluiden Phase an die Katalysatoroberfläche einen Einfluss haben (vgl. Abb. 5-12 für $d_p = 0,7 \text{ mm}$).

Abb. 5-20 zeigt außerdem, dass der für den Zweiphasenreaktor berechnete Umsatzverlauf gut mit den Messwerten übereinstimmt. Basis der Berechnung sind die kinetischen Daten der chemischen Reaktion, der Porennutzungsgrad ($\eta_{\text{Pore}} \approx 0,14$ nach Abb. 5-12) und eine Sherwood-Zahl entsprechend den Bedingungen im kontinuierlich betriebenen Festbettzweiphasenreaktor ($Sh \approx 260$); da die Strömungsgeschwindigkeit bei den Versuchen nicht konstant war, wurde eine mittlere Re-Zahl von 1900 zur Bestimmung von Sh gewählt ($886 < Re < 2502$). Die Gleichungen für die Bestimmung der Sherwood-Zahl befinden sich im Anhang A.

Für die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} ergibt sich ein Wert von $20 \text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min})$.

Abb. 5-20 zeigt deutlich, dass im klassischen Rieselbettreaktor (Dreiphasensystem) die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Partikelgröße deutlich geringer ist. Dies liegt offensichtlich daran, dass im Rieselbettreaktor noch weitere Faktoren wie der Katalysatorbenetzungsgrad und/oder der Stofftransport aus der Gas- in die Flüssigphase den Umsatz vermindern.

5.3.2.1 Einfluss des Partikeldurchmessers

Im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger wurde die Hydrierung von 1-Octen bei drei verschiedenen Partikeldurchmessern bei einem Gesamtdruck von 26 bar und einer Temperatur von 100°C durchgeführt. Dabei wurden für die Partikeldurchmesser von 0,15 mm, 0,36 mm und 0,7 mm aufgrund des Druckverlustes die Kreislaufzeiten entsprechend auf 5 l/h, 6 l/h und 25 l/h eingestellt. Das Einstellen einer hohen Kreislaufzeit erwies sich vor allem für kleine Partikeldurchmesser als schwierig, weil der Druckverlust zu hoch war.

Die Abb. 5-21 und 5-22 zeigen die berechneten Octenumsatzkurven, die den äußeren und inneren Stofftransportwiderstand berücksichtigen, und die gemessenen Werte.

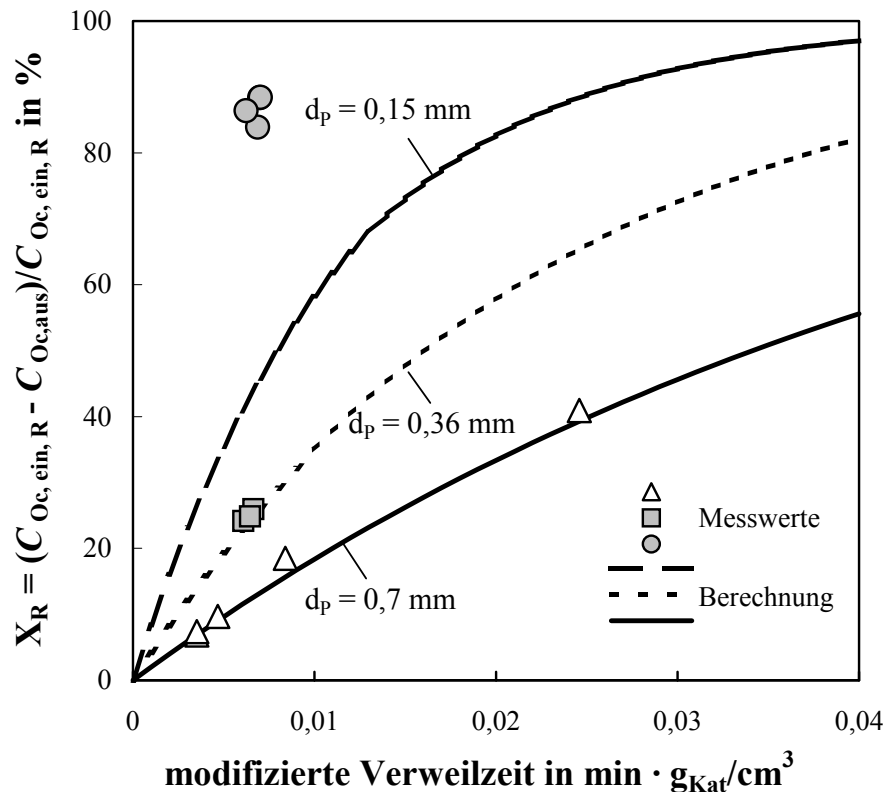


Abb. 5-21: Umsatzverhalten gegen die modifizierte Zeit bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie; $p_{ges} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$; $C_{ein} \approx 10 \%$)

Für die kleinste Partikelgröße von 0,15 mm ergibt sich sogar ein höherer gemessener Umsatz als bei der Berechnung mit der rein chemischen Reaktion ohne Transportwiderstände. Der Grund für diese Abweichung ist unklar; möglicherweise war die Temperatur im Reaktor am Anfang des Festbettes etwas höher. Die Umsatzkurven (Abb. 5-21 und 5-22) zeigen, dass die Reaktion bei kleinen Katalysatorpartikeln im Vergleich zu größeren Partikeln schneller abläuft. Bei unterschiedlichen Partikelgrößen können die effektiven Geschwindigkeitskonstanten ermittelt und mit den kinetischen Daten aus dem Rüttelreaktor verglichen werden.

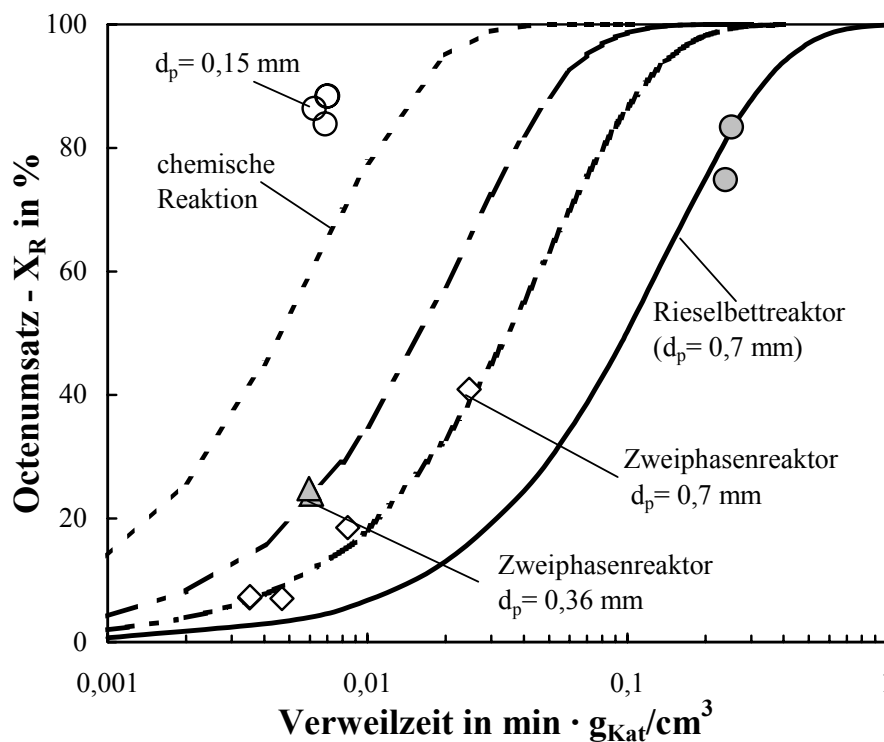


Abb. 5-22. Verhältnis zwischen Umsatz und Verweilzeit bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Rieselbettreaktor und Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie, $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$)

In Tab. 5-3 sind die effektiven Geschwindigkeitskonstanten, die im kontinuierlichen Zweiphasenreaktor und im Rüttelreaktor bestimmt wurden, wiedergegeben.

Tab. 5-3: Effektive Geschwindigkeitskonstanten in den verwendeten Reaktoren.

$d_p, \text{ mm}$	Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger	Rüttelreaktor
	$k_{m, \text{eff}}, \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (berechnete Werte)	$k_{m, \text{eff}}, \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
0,15	87 ³	90
0,36	43	45
0,7	20	21

Die Ergebnisse der Tab. 5-3 zeigen, dass die Werte der effektiven kinetischen Daten gut übereinstimmen (außer für den Partikeldurchmesser von 0,15 mm). Unterschiede bei den

³ Die gemessene Werte ergeben einen höheren Wert von etwa 220.

Partikelgrößen von 0,35 mm und 0,7 mm resultieren vor allem aus den etwas unterschiedlichen Bedingungen des äußeren Stofftransportes (Sh , β_{LL}).

Abb. 5-23 zeigt die Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor, die nach Gl. (4-20) bestimmt wurde, von der Octenkonzentration (hier der mittleren Konzentration im Reaktor $C^*_{Oc} = (C_{Oc, \text{ein}, R} + C_{Oc, \text{aus}})/2$).

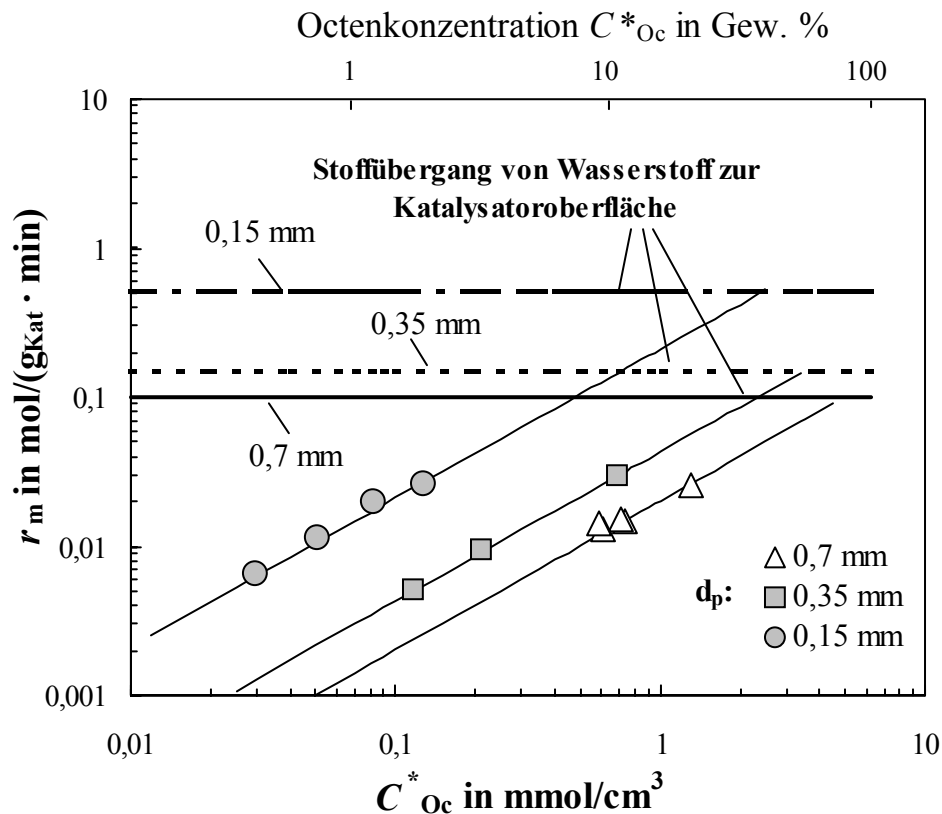


Abb. 5-23: Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und mittlere Octenkonzentration im Reaktor bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie; $p_{ges} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$; $Q_{Rec} (d_p = 0,7 \text{ mm}) = 25 \text{ l/h}$, $Q_{Rec} (d_p = 0,35 \text{ mm}) = 6 \text{ l/h}$, $Q_{Rec} (d_p = 0,15 \text{ mm}) = 4,5 \text{ l/h}$)

Abb. 5-23 zeigt, dass die Versuche bei Octenkonzentrationen durchgeführt wurden, bei denen der Stoffübergang von Wasserstoff (an die Katalysatoroberfläche) noch keine Rolle spielt.

5.3.2.2 Einfluss der Kreislauftrate

In einem Kreislaufreaktor ist die Kreislauftrate ein wichtiger Einflussfaktor. Um den Einfluss der Kreislauftrate bzw. des Kreislaufverhältnisses zu betrachten, wurde die Kreislauftrate variiert. Die Versuche wurden mit reinem 1-Octen als Einsatzstoff, bei konstantem Druck

($p_{\text{ges}} = 26 \text{ bar}$), einer Temperatur von 100°C und bei einem Partikeldurchmesser von $0,7 \text{ mm}$ durchgeführt. Bei den Versuchen wurde der Volumenstrom des zugeführten 1-Octens variiert (LHSV) und die im Kreislauf geführte Menge jeweils konstant gehalten. Demzufolge erhöht sich mit zunehmender Raumgeschwindigkeit LHSV (bezogen auf den eingesetzten Octenvolumenstrom) die Austrittskonzentration an Octen (Abb. 5-24).

Für einen konstanten Eduktstrom an Octen (LHSV = konstant) bewirkt eine Erhöhung der Kreislaufrate eine Erniedrigung der Austrittskonzentration an Octen und damit eine Erhöhung der effektiven Reaktionsrate. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass dann genügend Wasserstoff im Vergleich zum Octen eingebracht wird. Bei dem vorliegenden Druck von 26 bar kann nämlich nur soviel Wasserstoff eingebracht werden (Sättigungskonzentration nach dem Henry-Gesetz), dass erst bei einer Octeneintrittskonzentration von 3% gerade die stöchiometrisch notwendige Wasserstoffmenge vorliegt.

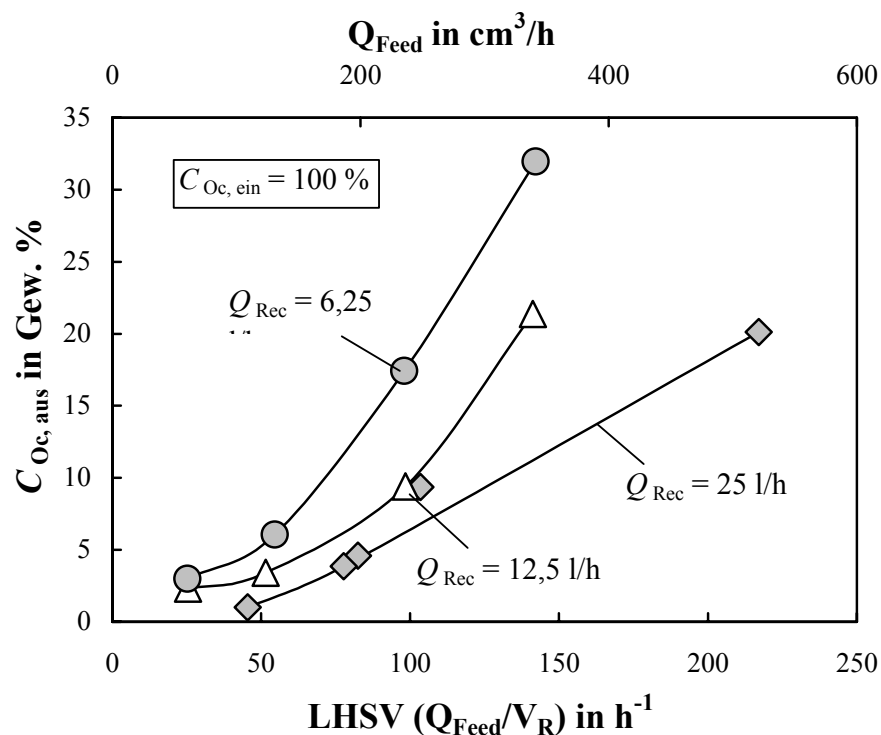


Abb. 5-24: Verhältnis zwischen der Octenkonzentration am Rektorausgang und der LHSV bei verschiedenen Kreislaufzeiten bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie; $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$)

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 5-25 noch einmal für einen Recyclestrom von 12,5 l/h genauer dargestellt. Aufgetragen ist jetzt die Octenkonzentrationsdifferenz zwischen Reaktoreingang (nach der Mischung mit dem Recyclestrom) und dem Reaktorausgang sowie zum Vergleich auch die Octenkonzentration unmittelbar am Reaktoreintritt.

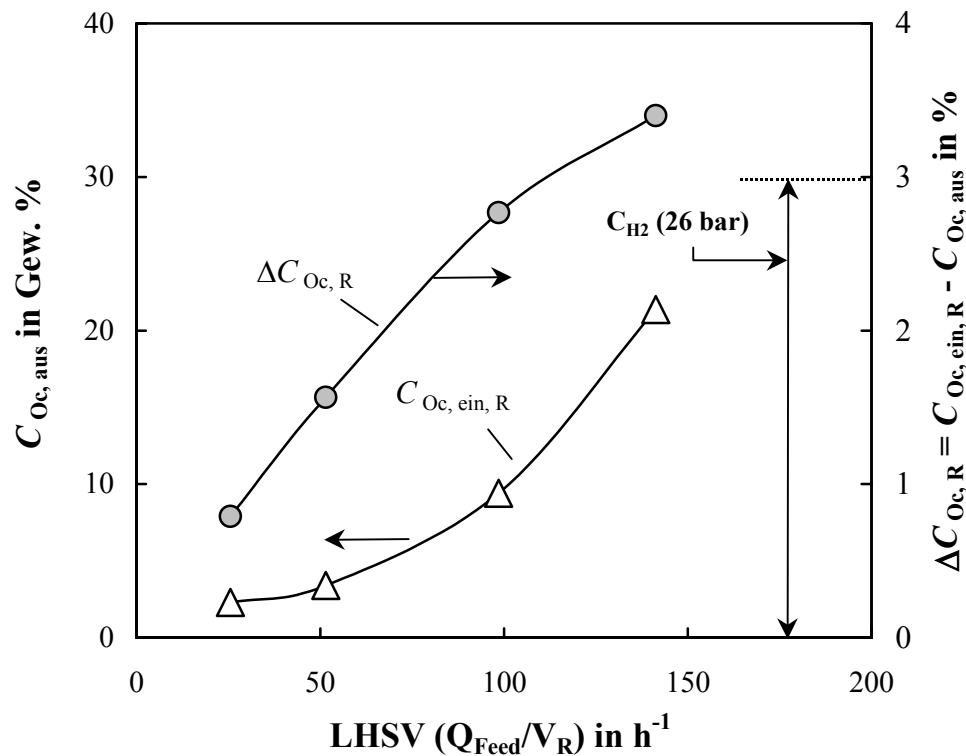


Abb. 5-25: Abhängigkeit der Octenkonzentration am Reaktoraustritt und der Octenkonzentrationsdifferenz zwischen Reaktoreingang und dem Reaktorausgang von der LHSV bei einem Recyclestrom von 12,5 l/h. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie; $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$)

Mit zunehmender LHSV (d. h. Feedrate) erhöht sich die Octenkonzentration (am Reaktoreintritt) drastisch, da nicht genügend gelöster Wasserstoff zur Verfügung steht. Entsprechend dem limitierenden Wasserstoffangebot wird daher auch nur eine maximale Konzentrationsdifferenz ΔC_{Oc} von etwa 3 % erreicht ($\approx C_{\text{H}_2}$ (26 bar)). Der je Reaktordurchgang sich einstellende Umsatz X_R (bezogen auf die Octenkonzentration nach der Mischung mit dem Recyclestrom) sinkt daher mit zunehmender LHSV bzw. Feedrate bei LHSV- Werten von mehr als 50 h^{-1} auch deutlich ab (Abb. 5-26), was bei der vorliegenden Reaktion erster Ordnung bezüglich des Octens zunächst nicht zu erwarten war.

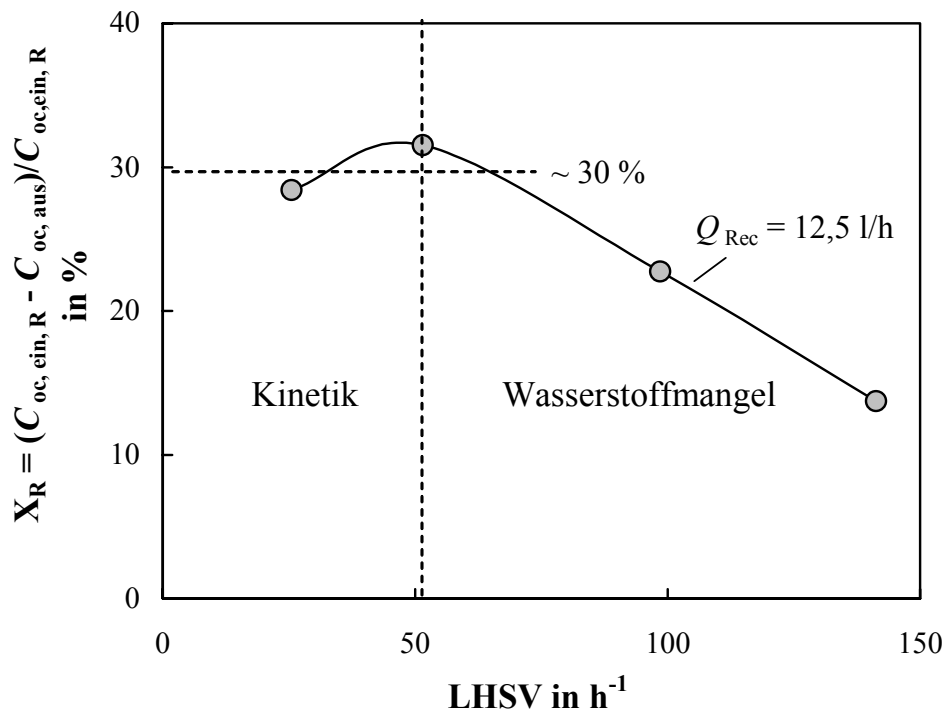


Abb. 5-26: Abhängigkeit des Octenumsatzs von der LHSV bei einem Recyclestrom von 12,5 l/h. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{ges} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$)

Es sei dabei angemerkt, dass trotz der erhöhten LHSV (bezogen auf den Einsatz an frischem Octen) die Verweilzeit (bezogen auf $Q_{Feed} + Q_{Rec}$) im Reaktor aufgrund der sehr hohen Recyclerate praktisch konstant bleibt.

Für den Betrieb eines Festbettreaktors mit Vorsättiger ergeben sich somit folgende Konsequenzen:

- Die maximal erreichbare Konzentrationsdifferenz an Octen ist limitiert durch die Wasserstofflöslichkeit, d. h. $\Delta C_{Oc, max}$ entspricht der Konzentration an gelöstem Wasserstoff am Reaktoreintritt (Abb. 5-27).
- Eine Erhöhung der Kreislauftrate bewirkt eine Erniedrigung der Octenkonzentration am Reaktoreintritt (nach der Mischung von frischem Einsatz und Recycle). Damit sinkt auch die mittlere (effektive) Reaktionsgeschwindigkeit, was allerdings unter Umständen durch eine Erhöhung des Stofftransportes von der flüssigen Phase zur Katalysatoroberfläche kompensiert werden kann.

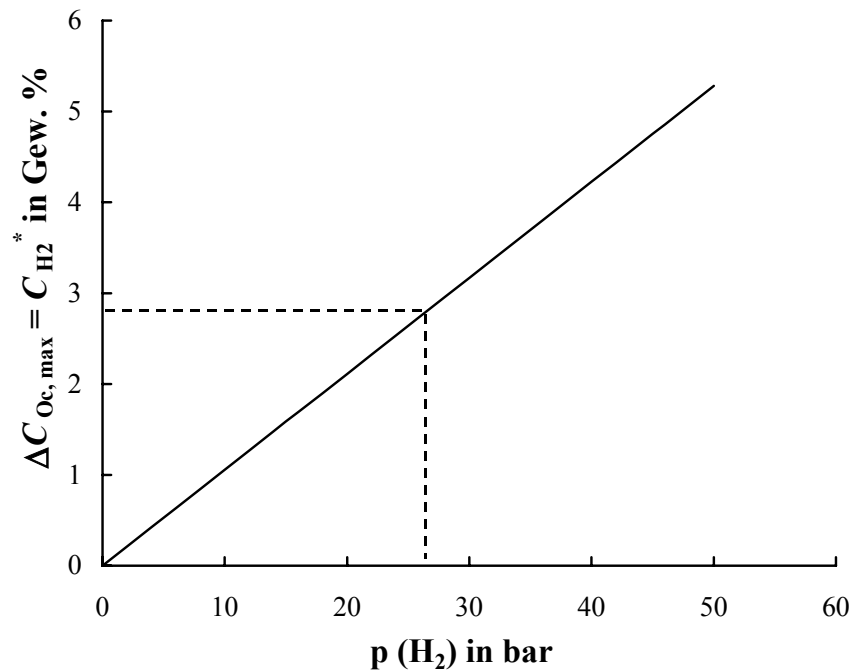


Abb. 5-27: Abhängigkeit der Octenkonzentrationsdifferenz zwischen dem Reaktoreingang (nach der Mischung mit dem Recyclestrom) und dem Reaktorausgang vom Wasserstoffpartialdruck. ($T = 100^\circ\text{C}$; $\chi = 0,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$)

- Durch die Kreislauffahrweise ergibt sich dann mehr und mehr mit zunehmender Rate ein Reaktorverhalten wie ein Rührkessel. Dies ist zwar grundsätzlich nachteilig im Vergleich zu einem Rohrreaktor ohne Kreislauf, muss allerdings hier aufgrund der oben gemachten Angaben „im Kauf“ genommen werden.

Um abschließend die Versuche mit variiertem Kreislaufzeit mit den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen zu vergleichen, zeigt Abb. 5-28 den Umsatz X_R (je Reaktordurchgang) in Abhängigkeit von der Verweilzeit $\tau_{m, R}$ im Reaktor ($m_{\text{Kat}}/(Q_{\text{Rec}} + Q_{\text{Feed}})$). Dabei wurden nur die Versuche (vgl. Abb. 5-25) in die Abbildung aufgenommen, bei denen die Konzentrationsdifferenz an Octen im Reaktor deutlich unter 3 % lag, um die Limitierung durch das Wasserstoffangebot auszuschließen. Außerdem ist der nach den kinetischen Untersuchungen zu erwartende Verlauf eingetragen. Die effektive Geschwindigkeitskonstante wurde für die hier vorliegenden Bedingungen berechnet. Dabei sei angemerkt, dass der äußere Stoffübergang hier keine Rolle spielt ($\beta_{\text{LL}} \cdot A_{\text{LS}} \approx 360$ für $Q_{\text{Rec}} = 6,25 \text{ l/h}$; $\eta_{\text{Pore}} \cdot k_m = 21 \text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min})$). Die Übereinstimmung der gemessenen Werten und der Berechnung ist recht gut.

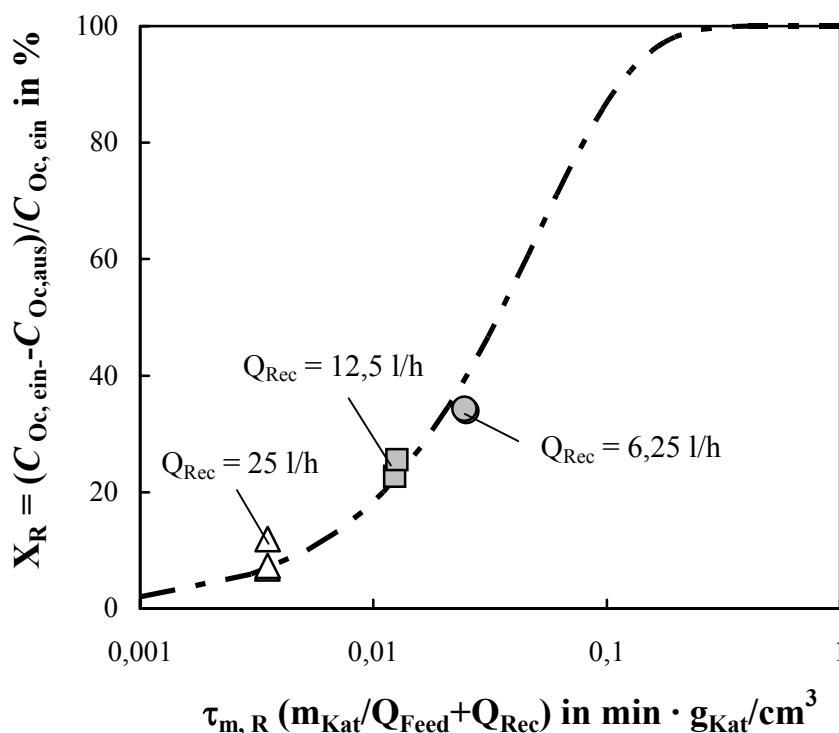


Abb. 5-28: Umsatzverhältnis bei verschiedenen Kreislaufzeiten der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie, $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$)

5.3.2.3 Einfluss der Wasserstoffkonzentration

Ein wichtiger Parameter bezüglich der Reaktionskinetik ist der Reaktionsdruck. Um den Einfluss der Wasserstoffkonzentration zu untersuchen, wurde der Druck zwischen 10 bis 50 bar variiert. Die Versuche wurden bei 100°C mit einer Kreislaufzeit von 20 l/h, einem Katalysatorfestbettvolumen von 4 cm^3 und einem Partikeldurchmesser von $0,7 \text{ mm}$ durchgeführt. Am Ausgang des Reaktors schwankte die Temperatur allerdings zwischen 100 und 110°C wegen der exothermen Hydrierung.

Bei niedrigem Wasserstoffdruck (10 bar) ist bei der Erhöhung des Feedstromes bzw. der Eingangskonzentration am Reaktorausgang nicht genügend gelöster Wasserstoff vorhanden, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wasserstoffkonzentration in der Flüssigkeit limitiert wird. Abb. 5-29 zeigt den Konzentrationsverlauf von Octen am Reaktorausgang bei verschiedenen Wasserstoffdrücken. Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen ergibt sich nur eine geringe Veränderung der Konzentration an Octen am Reaktorausgang bei gleichen Eduktströmen.

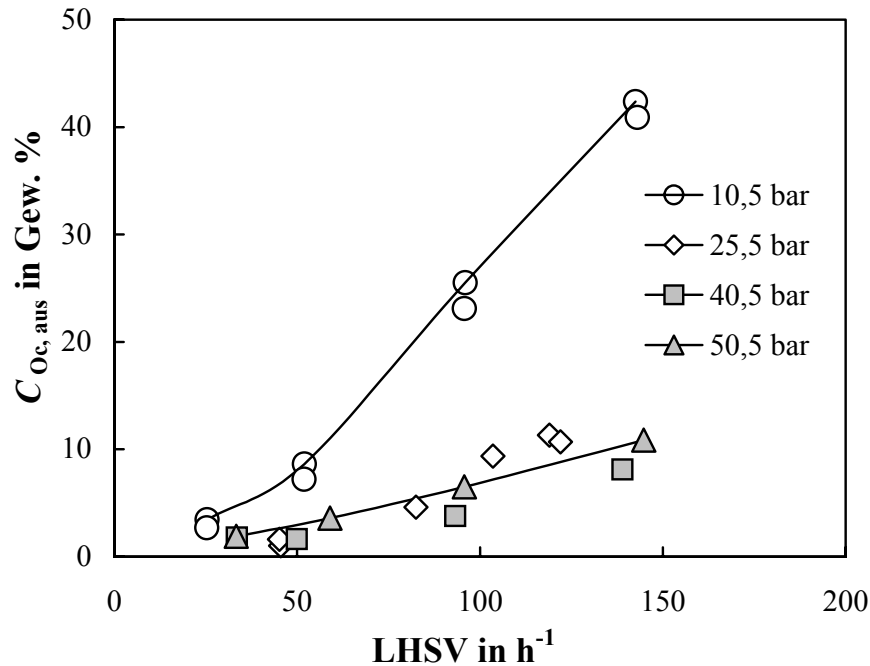


Abb. 5-29: Verhältnis zwischen der Octenkonzentration und der LHSV bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $T = 100^\circ\text{C}$)

Bei niedrigen Werten der LHSV ergibt die Konzentrationserhöhung des Wasserstoffs (von 25 bar bis 50 bar) keinen Unterschied der Octenkonzentration am Reaktorausgang. Dann ist die Octenkonzentration am Reaktoreintritt (und –austritt) so gering, dass genügend Wasserstoff in gelöster Form im Reaktor zur Verfügung steht. Da die chemische Reaktion bei Wasserstoffkonzentration entsprechend einem Partialdruck von mehr als 5 bar nullter Ordnung bezüglich des Wasserstoffs wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit (bzw. die Octenaustrittskonzentration) unabhängig vom Wasserstoffdruck.

Abb. 5-30 zeigt den Verlauf des Umsatzes X_R (Umsatz je Reaktordurchgang) in Abhängigkeit von der Verweilzeit (bezogen auf $Q_{\text{Rec}} + Q_{\text{Feed}}$). Dargestellt ist der berechnete Verlauf auf der Basis der kinetischen Untersuchungen im Rührreaktor und die Messwerte im Festbettreaktor, bei denen genügend Wasserstoff im Reaktor zur Verfügung steht, so dass auch am Reaktorausgang noch eine Konzentration von Wasserstoff in der Flüssigkeit entsprechend einem Partialdruck von 5 bar vorliegt. (Für $p_{\text{H}_2} > 5 \text{ bar}$ ist die Reaktion unabhängig von Wasserstoffdruck, vgl. Abb. 5-17.) Erwartungsgemäß ist keine merkliche Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck festzustellen.

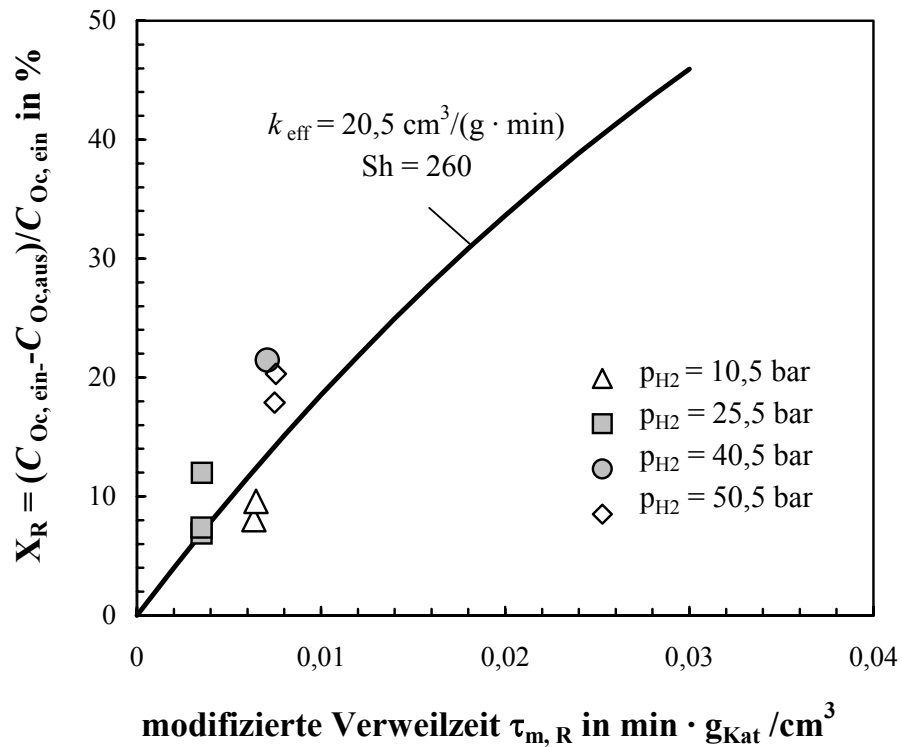


Abb. 5-30: Abhängigkeit des Octenumsatzes von der modifizierten Verweilzeit bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $T = 100^\circ\text{C}$)

Die Abhängigkeit der massenbezogenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der Octenkonzentration (mittlere Konzentration C^*_{Oc}) bei verschiedenen Wasserstoffpartialdrücken ist in Abb. 5-31 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Octenkonzentration und/oder abnehmendem Druck dann der „Mangel“ an Wasserstoff einen Einfluss ausübt.

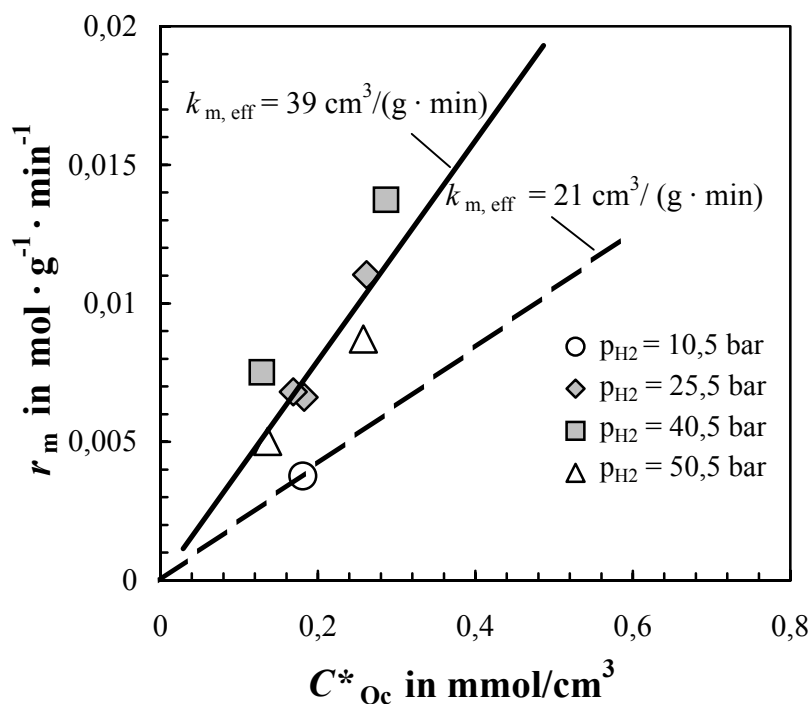


Abb. 5-31: Verhältnis zwischen der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit und der Octenkonzentration bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$)

Aus Abb. 5-30 bzw. 5-31 wurden die effektiven Geschwindigkeitskonstanten bei einer Octenkonzentration von etwa 2 % für die Wasserstoffdrücke von 10,5 bis 50,5 bar bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-4 wiedergegeben.

Tab. 5-4: k_{eff} Werte bei verschiedenen Wasserstoffdrücken und entsprechenden Konzentrationen

$p(\text{H}_2)$, bar	$C_{\text{H}_2} \cdot 10^4$ (in Flüssigkeit), mol/cm^3	k_{eff} , $\text{cm}^3/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min})$
10,5	0,07	21
25,5	0,17	~ 39
40,5	0,27	~ 39
50,5	0,33	~ 39

Die Abweichung der effektiven Geschwindigkeitskonstante aus Messdaten ($39 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$) vom berechneten Wert von $21 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$ ist unklar. Dies liegt vermutlich daran, dass die Temperatur im Reaktor höher war als der gewünschten Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei den sehr

hohen Drücken z.B. ab 25 bar die Temperatur am Rektorausgang 4 bis 8 °C höher als die Temperatur am Rektoreingang

5.3.2.4 Einfluss der Temperatur

Analog wie in Kapitel 5.2.2 der Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Rüttelreaktor experimentell bestimmt wurde, wurde dies auch für den Zweiphasenreaktor durchgeführt. In diesem Reaktor wurde nur der Temperatureinfluss für die großen Katalysatorpartikel betrachtet, da wegen des Druckverlustes und der Komplexität der Rückführung die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion nicht genau bestimmt werden konnte. Trotzdem kann jedoch die effektive Aktivierungsenergie der Reaktion in diesem System bestimmt werden, so dass ein Vergleich mit den Versuchsergebnissen des Rüttelreaktors möglich ist. Das Verhalten der Octenkonzentration am Rektorausgang mit verschiedenen LHSV-Werten bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Abb. 5-32 wiedergegeben.

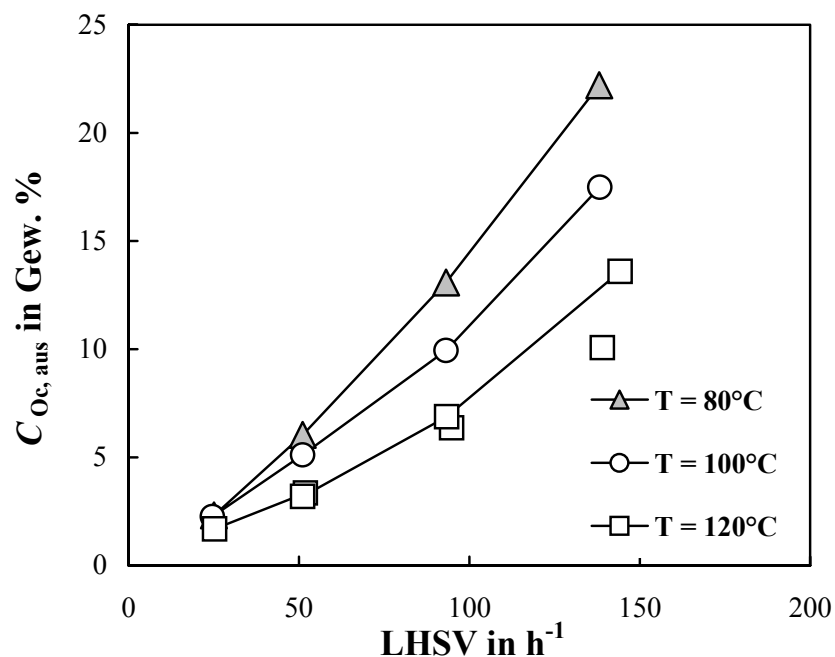


Abb. 5-32: Verhältnis der Ausgangskonzentration von Octen und LHSV bei verschiedenen Temperaturen der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 26 \text{ bar}$; $Q_{\text{Rec}} = \sim 20 \text{ l/h}$)

Bei gleichem Feedstrom bzw. LHSV wird der Umsatz von Octen mit Erhöhung der Temperatur größer. In Abb. 5-33 ist der Octenumsatz X_R (bei einmaligem Durchgang) gegen

die Verweilzeit $\tau_{m, R}$ für die Messpunkte dargestellt, bei dem auch am Rektorausgang noch genügend Wasserstoff vorhanden ist ($\cong P_{H_2} = 5 \text{ bar}$).

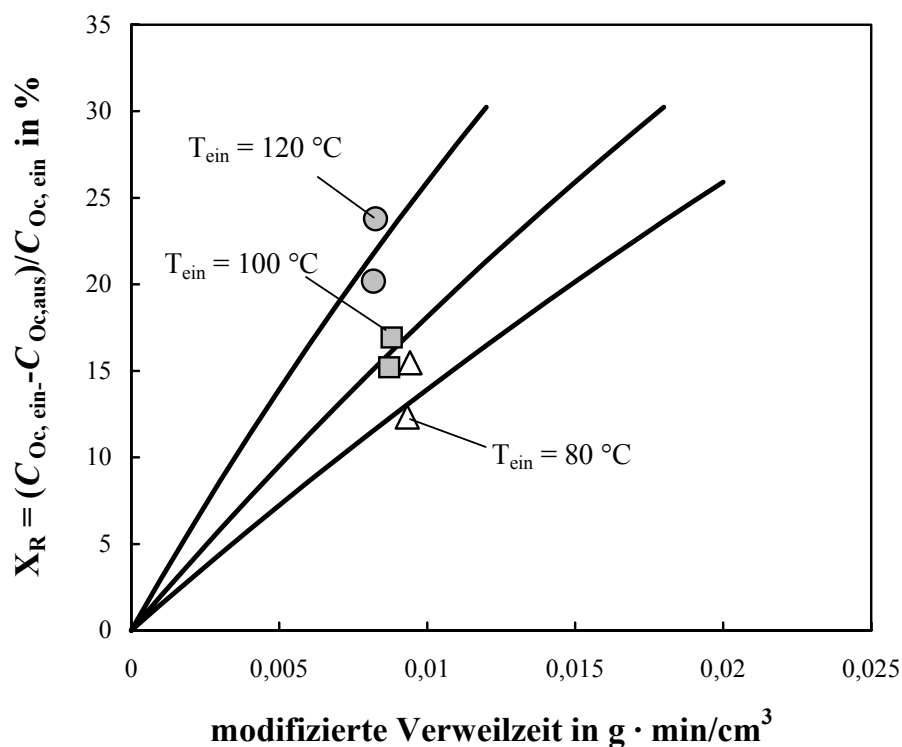


Abb. 5-33: Abhängigkeit des Octenumsatzes von der modifizierten Verweilzeit bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT von Süd-Chemie $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{ges} = 26 \text{ bar}$ $T = 100^\circ\text{C}$; $Q_{Rec} = \sim 20 \text{ l/h}$)

Abb. 5-34 zeigt die Abhängigkeit der massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten von den mittleren Octenkonzentrationen (C^*_{Oc}) bei den entsprechenden Temperaturen.

Aus Abb. 5-34 wurden die k_{eff} - Werte bestimmt (Tab. 5-5).

Tab. 5-5: k_{eff} - Werte bei verschiedenen Temperaturen

T, K	T^{-1} , K^{-1}	k_{eff} , $\text{cm}^3 / (\text{g}_{Kat} \cdot \text{min})$
353,15	0,00283	17
373,15	0,00268	21
393,15	0,00254	33

Dabei wurden die Werte aus der Anfangssteigung (Extrapolation in dem Nullpunkt) bestimmt. Dadurch wurde vermieden, dass die Wasserstoffkonzentration einen Einfluss gewinnt.

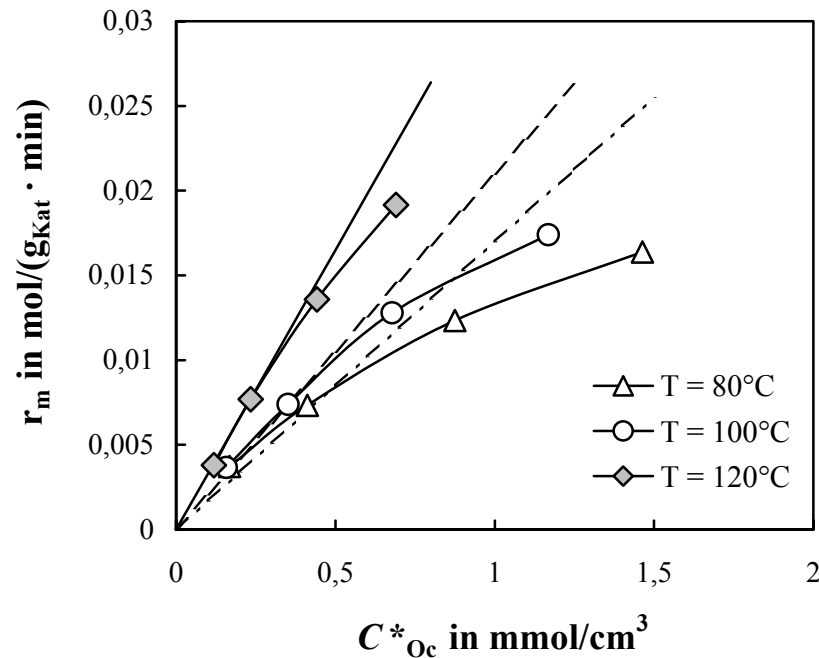


Abb. 5-34. Verhältnis zwischen der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit und der Octenkonzentration bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $d_p = 0,7$ mm; $p_{ges} = 26$ bar; $Q_{Rec} = \sim 20$ l/h)

Mittels der von den Abb. 5-33 und 5-34 ermittelten effektiven Geschwindigkeitskonstanten wurde die effektive Aktivierungsenergie bestimmt. Durch das Arrhenius-Diagramm (Abb. 5-35) wurde die effektive Aktivierungsenergie der Reaktion zu 19 kJ/mol ermittelt. Diese stimmt mit dem experimentellen Ergebnis im Rüttelreaktor ($E_{A,eff} = 17,5$ kJ/mol) und dem theoretischen Wert (21 kJ/mol) gut überein.

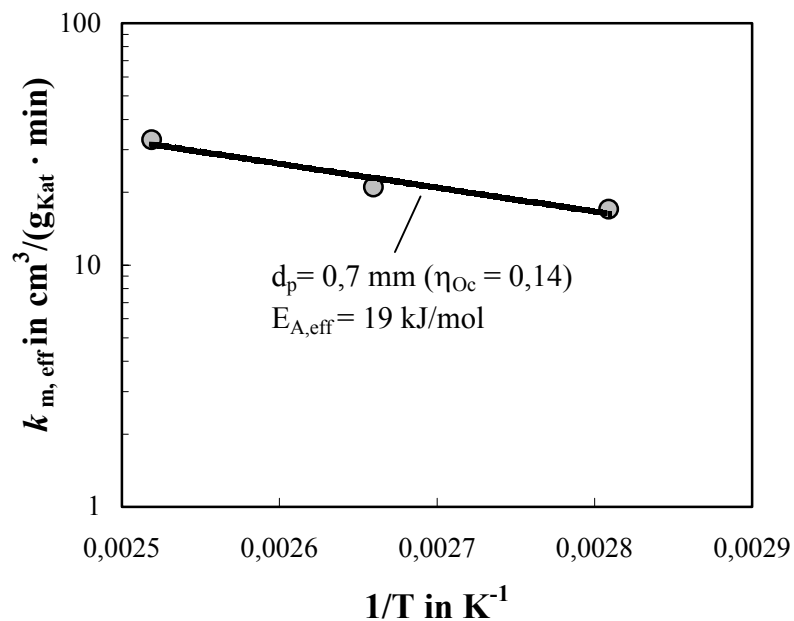


Abb. 5-35. Einfluss der Temperatur auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{ges} = 26 \text{ bar}$; $Q_{Rec} = \sim 20 \text{ l/h}$)

6 Überlegungen und Berechnungen zur Octenhydrierung in einem technischen Festbettreaktor

6.1 Scale-Up auf der Basis der Untersuchungen im Labormaßstab

Für die Auslegung (s. Kap. 2.2) und für die Verbesserung der klassischen Dreiphasenreaktoren, die in Kapitel 2.5 diskutiert wurden, müssen folgende Aspekte betrachtet werden.

1. Hydrodynamik: Es ist wichtig, im Reaktor eine gleichmäßige Gas- und Flüssigkeitsverteilung zu erhalten:
 - a) Die Verteilung der beiden fluiden Phasen ist schwierig zu modellieren, d. h. das Scale-up bei Dreiphasenreaktoren sehr komplex ist. Ist die Verteilung ungleichmäßig, kann es zu lokalen Hot-Spots bei exothermen Reaktionen kommen. Ferner sinkt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit.
 - b) Wegen der nicht kompletter Befeuchtung und der unregelmäßigen Verteilung der fluiden Phase können an der Katalysatoroberfläche außerdem Koks und andere ungewünschte Nebenprodukte entstehen.
2. Druckverlust: In Dreiphasenreaktoren mit einer Rezirkulation des Gases liegt der Druckunterschied aus energetischen Gründen meist nicht über 10 bar. Um hohe Druckverluste zu vermeiden, müssen größere Katalysatorpartikel eingesetzt werden, obwohl kleine Partikel oftmals eine höhere effektive Reaktionsgeschwindigkeit ermöglichen würden.
3. Bei Dreiphasenreaktoren (vor allem in Rieselbettreaktoren) ist stets viel Gas im Reaktor vorhanden, was aus Sicherheitsgründen bei explosiven Gasen problematisch ist.
4. Rieselbettreaktoren mit stark exothermen Reaktionen sind nur schwer zu kühlen. Ein hoher Gasdurchsatz begrenzt zwar die adiabate Temperaturerhöhung, hat aber den Nachteil einer energetischen aufwendigen Kreislaufführung einer großen Gasmenge zur Folge.

Wie die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, kann auch ein Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger eingesetzt werden. In diesem System hat man eine einfache Hydrodynamik, da nur die Flüssigphase durch die feste Katalysatorschüttung geleitet

wird. Die in der Flüssigkeit gelöste relativ kleine Gasmenge ist auch aus sicherheitstechnischen Gründen vorteilhaft.

Wegen der Flüssigkeitszirkulation ohne Gas hat man einen relativ niedrigen Druckverlust, wenn man nicht mit sehr kleinen Katalysatorpartikeln arbeitet. Der Druckverlust ist allerdings hier bezüglich der Energiekosten nicht so limitierend, da die Förderung einer Flüssigkeit energetisch viel günstiger als die eines Gases ist. Im Zweiphasenreaktor ist der Druckverlust daher stärker begrenzt durch die mechanische Stabilität der Partikel (v. a. in den unteren Kornlagen).

Um den Stofftransport aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche zu verbessern, sollte die Kreislauftrate im Zweiphasenreaktor möglichst hoch sein. Die Reaktionswärme bei stark exothermen Reaktionen kann ferner durch die im Kreislauf geführte Flüssigkeit gut abgeführt werden, was (siehe oben) wirtschaftlich günstiger ist als eine Gaszirkulation. Ein Nachteil der Kreislauffahrweise ist allerdings unter Umständen, dass durch die Verdünnung der eingesetzten flüssigen Eduktkomponente (hier z. B. von 1-Octen) der Reaktor eine starke Rührkesselcharakteristik bekommt, d. h. die notwendige Verweilzeit im Gesamtsystem steigt gegenüber einem Rohrreaktor ohne Kreislauf an.

Reaktionsbedingungen:

In adiabatisch betriebenen Reaktoren wird die maximale Temperaturdifferenz bei vollständigem Umsatz ($X = 1$; adiabate Temperaturerhöhung) durch folgende Gleichung berechnet:

$$\Delta T_{ad} = \frac{C_{i, \text{ein}} \cdot (-\Delta H_R)}{\rho \cdot c_p} \quad (6-1).$$

Die adiabate Temperaturerhöhung bei der Octenhydrierung bei einem Einsatz von reinem Octen ist etwa 500 K. Beim Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger ist bei einem Wasserstoffdruck von z. B. 50 bar ($\chi_{\text{H}_2} = 0,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$) die Temperaturerhöhung ΔT_{ad} allerdings nur 27 K, da nur soviel Wasserstoff gelöst werden kann, dass die Octenkonzentration um (absolut) maximal 5,3 % sinken kann. Deshalb muss bei der Octenhydrierung die Anfangskonzentration des Eduktes niedriger sein, um die ungewünschte Temperaturerhöhung zu vermeiden. (Es sei denn, man setzt - wie im Rieselbettreaktor - große Kreisgasmengen ein.)

Makrokinetische Beschreibung:

Bei der Octenhydrierung wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Octenkonzentration durch die Wasserstoffkonzentration limitiert. Wird allerdings sichergestellt, dass am Eingang des Reaktors die Octenkonzentration so gering ist, dass am Ausgang des Reaktors die gelöste Wasserstoffmenge einem Wasserstoffpartialdruck von etwa 5 bar entspricht, liegt kein Einfluss des Wasserstoffs vor (Reaktion nullter Ordnung).

Mathematische Modellierung:

Die mathematische Modellierung von katalytischen Festbettreaktoren ist ein Forschungsgebiet seit vielen Jahrzehnten /129/. Es gibt zahlreiche Untersuchungen für das Scale-Up aus dem Labormaßstab in den technischen Maßstab /130-136/.

Die mathematische Modellierung erfolgt durch die Berechnung der Stoffbilanz und der Wärmebilanz. Für die Reaktion zwischen dem Gas und der Flüssigkeit an einem festen Katalysator wird allgemein angenommen, dass die fluide Phase im Reaktorraum gleichmäßig verteilt wird und eine Kolbenströmung vorliegt. Außerdem wird der Reaktor häufig adiabatisch betrieben, und der Prozess kann als stationär betrachtet werden.

Im Falle des Zweiphasenreaktors gilt (für kleine Octeneintrittskonzentrationen bzw.

$C_{H_2,aus} = \frac{p_{H_2}}{H} = \frac{5}{H}$ bar) für die Stoffbilanz dann:

$$-u \frac{dC_{Oc}}{dl} = r_{eff} = k_{eff} \cdot C_{Oc} \cdot \rho_{Schütt} \quad (6-2).$$

Die effektive Geschwindigkeitskonstante hängt dabei noch von der Porendiffusion und unter Umständen dem Stofftransport zur Katalysatoroberfläche (Grenzschichtdiffusion) ab.

Für die Wärmebilanz gilt:

$$c_p \cdot u \cdot \frac{dT}{dl} = r_{eff} \cdot \Delta_R H / \cdot \rho_{Schütt} \quad (6-3).$$

6.2 Effektive Reaktionsrate in einem technischen Dreiphasenreaktor (Rieselbettreaktor)

Vor der Betrachtung des neuen Konzepts eines Zweiphasenreaktors mit Vorsättiger soll zunächst die Octenhydrierung in einem Rieselbettreaktor betrachtet werden. Dabei wurde ein Druck von 25 bar, eine Temperatur von 100 °C und als Einsatzstoff reines Octen

angenommen. Diese Bedingungen sind unrealistisch für einen einfachen Festbettreaktor, da die Octenhydrierung eine starke exotherme Reaktion ist. Dennoch können dabei einige Grenzfälle gut herausgearbeitet werden. Der Stofftransport aus der Gasphase in die Flüssigphase wurde ebenfalls vernachlässigt ($c_{H_2, \text{liq}} \approx c_{H_2, \text{sat}}$). Abb. 6-1 zeigt, dass die effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{m, \text{eff}}$ für Octenkonzentrationen von mehr als 15 % relativ niedrig ist.

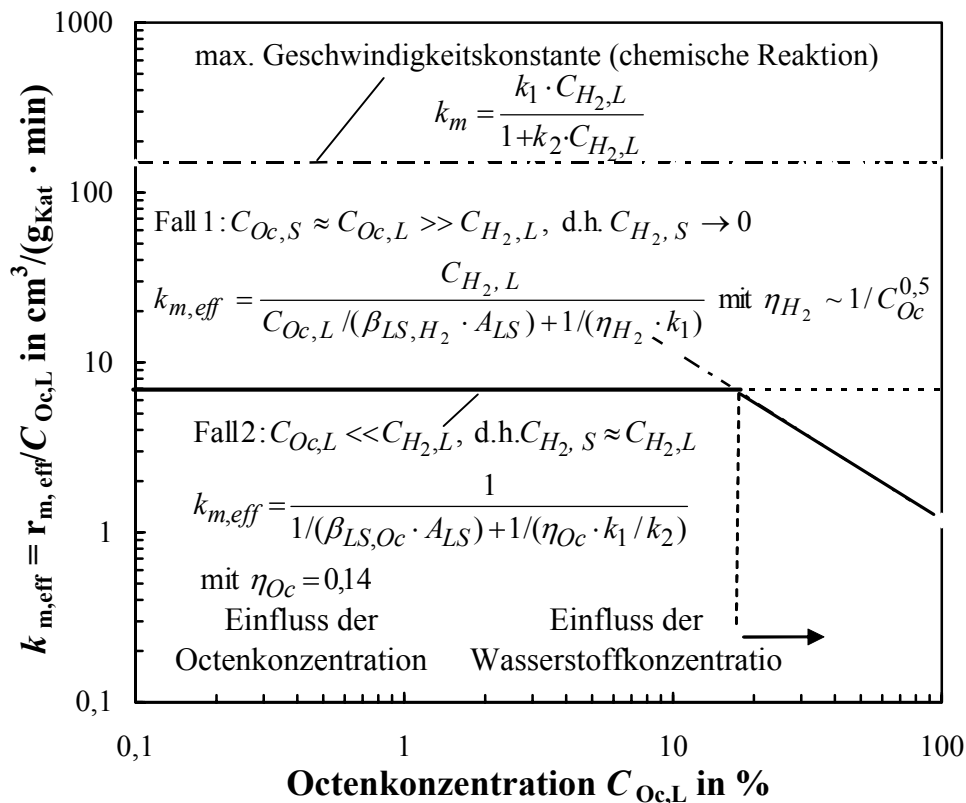


Abb. 6-1: Abhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten von der Octenkonzentration (Bedingungen: $p_{H_2} = 25 \text{ bar}$, $T = 100 \text{ °C}$, $Sh = 3,8$)

In diesem Bereich wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wasserstoffkonzentration limitiert, die an der Oberfläche und im Partikel deutlich niedriger ist als in der Flüssigphase. Deshalb ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch in guter Näherung unabhängig von der Octenkonzentration, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit wird nur durch den Stofftransport von Wasserstoff aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche bestimmt ($r_{m, \text{eff}} \approx \beta_{H_2} \cdot A_{LS} \cdot C_{H_2, L}$). Bei Octenkonzentration von weniger als ca. 15 % ist die Wasserstoffkonzentration im Partikel dann so hoch, dass die Reaktion dann bezüglich der Wasserstoffkonzentration nullter Ordnung ist. In diesem Bereich hängt die

Reaktionsgeschwindigkeit vom Wechselspiel der chemischen Reaktion, der Porendiffusion und des Stofftransports von Octen aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche ab.

Einige Zahlenwerte sollen diese beiden Grenzfälle noch einmal illustrieren:

- Am Reaktoreintritt (100 % Octen) liegt die Konzentration des gelösten Wasserstoffs an der Katalysatoroberfläche bei nur 6 % des Wertes der Konzentration in der fluiden Phase. (Dabei wurde bei den Berechnungen eine Sherwood-Zahl von 3,8 unterstellt.) Innerhalb der Katalysatorpartikel liegt die mittlere Wasserstoffkonzentration sogar bei nur 0,1 % (bezogen auf die freie Flüssigphase). Im Gegensatz zu Wasserstoff ist die Octenkonzentration praktisch konstant ($C_{Oc,S} \approx 0,95 \cdot C_{Oc,L}$).
- Am Reaktoraustritt und einem Octenumsatz von z. B. 99 % ist hingegen die Wasserstoffkonzentration praktisch konstant, und die Octenkonzentration im Partikel beträgt im Mittel nur 7 % des Wertes in der freien Flüssigphase ($C_{Oc,S}/C_{Oc,L} = 0,5$ und $\eta_{Oc, Pore} = 0,14$).

Bei einem höheren Gesamt- bzw. Wasserstoffdruck würde sich folglich die effektive Reaktionsrate nur im vorderen Bereich des Festbettes erhöhen, d. h. in der Zone vom Reaktoreingang bis zu der „kritischen“ Octenkonzentration, ab der dann die effektive Rate unabhängig von der Wasserstoffkonzentration ist und nur noch durch die Octenkonzentration bestimmt wird.

Überschlägig kann diese „kritische“ Octenkonzentration berechnet werden, wenn man nur den Fall der reinen Kontrolle durch den äußere Stofftransport betrachtet. Dann gilt:

$$\beta_{Oc} \cdot (C_{Oc,L} - C_{Oc,S}) = \beta_{H_2} \cdot (C_{H_2,L} - C_{H_2,S}) \quad (6-4),$$

bzw. für $Sh = 3,8$: $\Delta C_{Oc} \approx 4 \cdot \Delta C_{H_2}$.

Der Octen-Stofftransport wird also „spätestens“ dann einen zunehmenden Einfluss haben, wenn gilt:

$$\Delta C_{Oc} = 4 \cdot C_{H_2,L} = 4 \cdot 0,66 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{bar}} \cdot p_{H_2} [\text{bar}]$$

Daraus folgen überschlägig kritische Octenkonzentrationen von 10,5 %, 21 % und 42 % für Wasserstoffpartialdrücke (Gesamtdrücke) von 25 bar, 50 bar bzw. 100 bar.

6.3 Octenhydrierung in einem technischen Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger

Bei der Octenhydrierung im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger liegen im Reaktor nur zwei Phasen (Octen-Octan-Mischung mit dem gelösten Wasserstoff und der feste Katalysator) vor und ein Großteil der Flüssigphase wird im Kreislauf zurückgeführt, damit die Reaktionswärme abgeführt werden kann.

Abb. 6-2 zeigt ein einfaches Schema für die Produktion von n-Octan (Modellsystem).

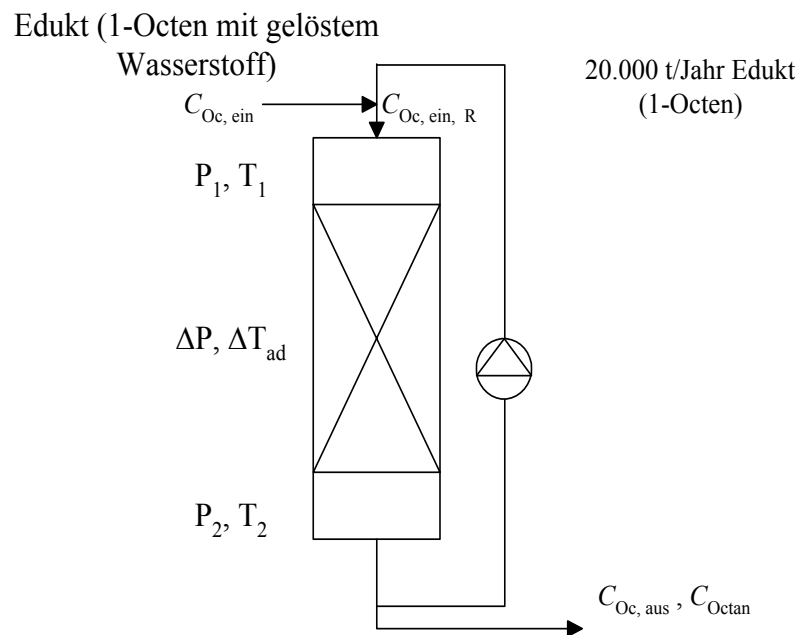


Abb. 6-2: Produktionsmodell von Octan im technischen Maßstab

Als Reaktionsbedingungen für die nachfolgenden Berechnungen wurden angenommen:

$p_{ges} = 25 \text{ bar}$, $T_{ein} = 100 \text{ °C}$, $C_{Oc, aus} = 1 \text{ %}$ (Octenumsatz von 99 %) und ein Octeneinsatz von 20.000 t/a (d. h. bei 8000 Betriebsstunden $2,5 \cdot 10^3 \text{ kg/h}$). Die Wasserstoffkonzentration in der Flüssigkeit am Ausgang des Reaktors soll noch etwa 50 % des Eingangswertes betragen, d. h. für 25 bar Wasserstoff ist die Konzentration $C_{H_2, L}^*$ am Ausgang $0,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ (und damit kann eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich Wasserstoff im gesamten Reaktor angenommen werden).

Für diese Bedingungen kann die Octenkonzentration am Reaktoreingang wie folgt bestimmt werden:

$$C_{Oc, ein, R} = C_{Oc, aus} + \Delta C_{H_2} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 (2,4 \text{ %}).$$

Das Kreislaufverhältnis ist dann:

$$R = \frac{100\% - C_{Oc, \text{ein}, R}}{C_{Oc, \text{ein}, R} - C_{Oc, \text{aus}}} = 70.$$

Diese hohe Kreislauftrate ist aber auch wegen des schon relativ hohen Temperaturanstiegs notwendig, da $\Delta T_{\text{Reaktor}}$ etwa 12 K für 2,4 % Octen am Reaktoreintritt beträgt.

Zum Vergleich: Beim Rieselbettreaktor, bei dem bedingt durch den ständigen Nachschub des Wasserstoffs prinzipiell auch reines 1-Octen eingesetzt werden kann, muss der Temperaturanstieg im Reaktor durch einen hohen Wasserstoffkreislaufstrom begrenzt werden. Um dann wie im oben genannten Fall des Zweiphasenreaktors den adiabaten Temperaturanstieg $\Delta T_{\text{Reaktor}}$ auf 12 K zu begrenzen, ist ein Gaskreislauf von 360 mol H_2 /mol Octen notwendig. Dieser hohe Wert für den im Kreislauf geführten Wasserstoff hat eine höhere Leistungsaufnahme des Kreisgaskompressors im Vergleich zur Pumpleistung beim Zweiphasenreaktor zur Folge, wie folgende Abschätzung zeigt. Je mol umgesetztes 1-Octen müssen 70 mol Octen/Octangemisch (Zweiphasenreaktor) bzw. 360 mol Wasserstoff (Rieselbettreaktor) im Kreislauf geführt werden. Bei einem Gesamtdruck von 25 bar und einem konstanten Druckverlust in beiden Fällen von z. B. 1 bar ist dann die Leistungsaufnahme des Kompressors (bei isothermer Kompression) etwa 30 mal so groß wie die der Kreislaufpumpe. Dabei ist noch nicht einmal berücksichtigt, dass bei den vorliegenden Bedingungen der Druckverlust in beiden Fällen nicht konstant ist: Bei $Re > 100$ ist der Druckverlust proportional zum Quadrat des Massenstroms und umgekehrt proportional zur Dichte. Bei den vorliegenden Bedingungen ist der Massenstrom des Wasserstoffkreislaufs zwar nur etwa 1/10 des Ölkreislaufstromes, aber durch die um den Faktor 440 geringere Dichte (25 bar, 373 K) führt dann zu einem um den Faktor 4 höheren Druckverlust im Falle des Gaskreislaufes bei gleicher Reaktorgeometrie. Überschlüssig wird mehr als das 100fache an Leistung für den Gaskreislauf benötigt.

Der Gesamtvolumenstrom Q_{ges} beim Kreislaufreaktor ist die Summe des Feedstroms und der im Kreislauf geführten Menge:

$$Q_{\text{ges}} = Q_{\text{Feed}} + Q_{\text{Rec}} \quad (6-5).$$

Aus der Kreislauftrate und dem Feedstrom von 2,5 t/h bzw. $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ergibt sich ein Wert für Q_{ges} von $0,071 \text{ m}^3/\text{s}$.

Aus den Versuchen in den Laborreaktoren kann die effektive Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Vernachlässigt man zunächst den Stofftransport zur äußeren Oberfläche der Katalysatorpartikel (hohe Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der hohen Kreislauftrate), so gilt $k_{m,eff} = 21 \text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min})$.

Damit ergibt sich aufgrund des hier vorliegendem Octenumsatz X_R (je Reaktordurchgang) von 58 % für die modifizierte Verweilzeit τ_R (bezogen auf den Gesamtvolumenstrom):

$$\tau_{m,R} = -\frac{\ln(1 - X_R)}{k_{m,eff}} = 0,041 \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{\text{cm}^3}$$

Damit kann schließlich mit dem Gesamtvolumenstrom die notwendige Katalysatormasse bestimmt werden. Es ergibt sich ein Wert von 175 kg. Mit der Schüttdichte von $0,7 \text{ g/cm}^3$ folgt ein Schüttungsvolumen von $0,25 \text{ m}^3$.

Bei der weiteren Auslegung müssen noch zwei Sachverhalte beachtet werden:

Der Druckverlust sollte nicht zu hoch werden und gleichzeitig sollte die Strömungsgeschwindigkeit möglichst noch so hoch sein, dass der Einfluss des äußeren Stofftransportes vernachlässigt werden kann. Für die Strömungsgeschwindigkeit bezogen auf den leeren Reaktor gilt:

$$u_L = \frac{4 \cdot Q_{ges}}{\pi d_R^2} \quad (6-6).$$

Für den Druckverlust im Reaktor gilt:

$$\Delta p = \frac{\lambda_R \cdot \rho \cdot u_L^2 \cdot L}{2 \cdot d_P} \quad (6-7).$$

Hierbei ist λ_R der Reibungsfaktor, der durch die Ergun-Gleichung /19, 137, 138/ bestimmt wird:

$$\lambda_R = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} (1,75 + 150 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\text{Re}}) \quad (6-8),$$

$$\text{Re} = \frac{d_p \cdot u_L}{\nu} \quad (6-9).$$

Nachfolgend wird ein maximaler Druckverlust von 10 bar unterstellt. Damit folgt aus Gl. (6-8) bei den hier relevanten Re-Zahlen ($\gg 100$) für λ_R (mit $\varepsilon \approx 0,4$): $\lambda_R \approx 16$.

Für den Druckverlust gilt daher hier für Partikel von 0,7 mm Durchmesser:

$$\Delta p = 8 \cdot 10^6 \text{ kg/m}^4 \cdot u_L^2 \cdot L \quad (6-10).$$

Für die Reaktorlänge gilt:

$$L = \frac{V_R}{\pi / 4 \cdot d_R^2} \quad (6-11).$$

Abb. 6-3 zeigt den Druckverlust in Abhängigkeit vom Reaktordurchmesser.

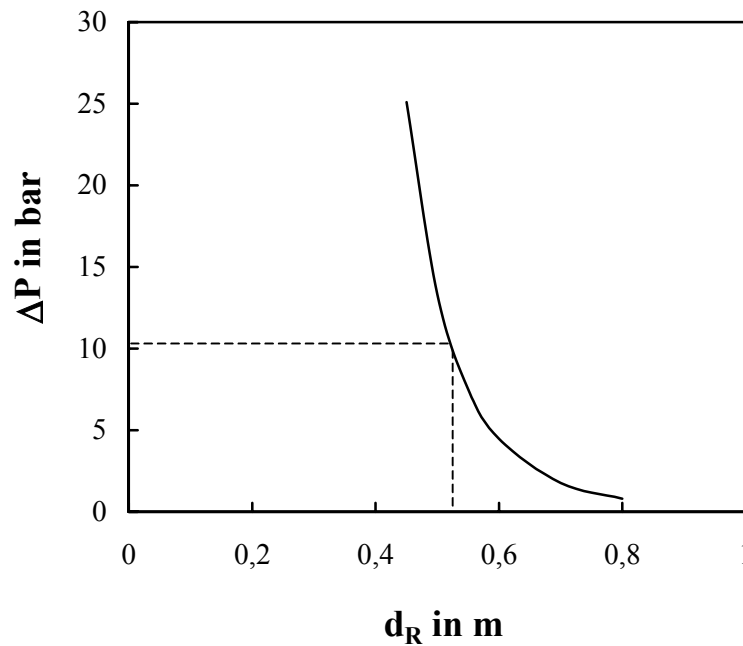


Abb. 6-3: Abhängigkeit des Druckverlusts vom Reaktordurchmesser (Bedingungen siehe oben Text)

Damit ergibt sich ein maximaler Durchmesser von 0,5 m, eine Reaktorlänge von 1,3 m und eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,36 m/s.

Für die effektive Geschwindigkeitskonstante gilt:

$$k_{m,eff} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{LS} \cdot A_{LS}} + \frac{1}{\eta_{Pore} \cdot k_m}} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{LS} \cdot A_{LS}} + \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{21 \text{ cm}^3}} \quad (6-12).$$

Der Stoffübergangskoeffizient ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit (Gl. (6-12)).

Abb. 6-4 zeigt, dass bei der Strömungsgeschwindigkeit von 0,36 m/s praktisch nur noch die Porendiffusion eine Rolle spielt.

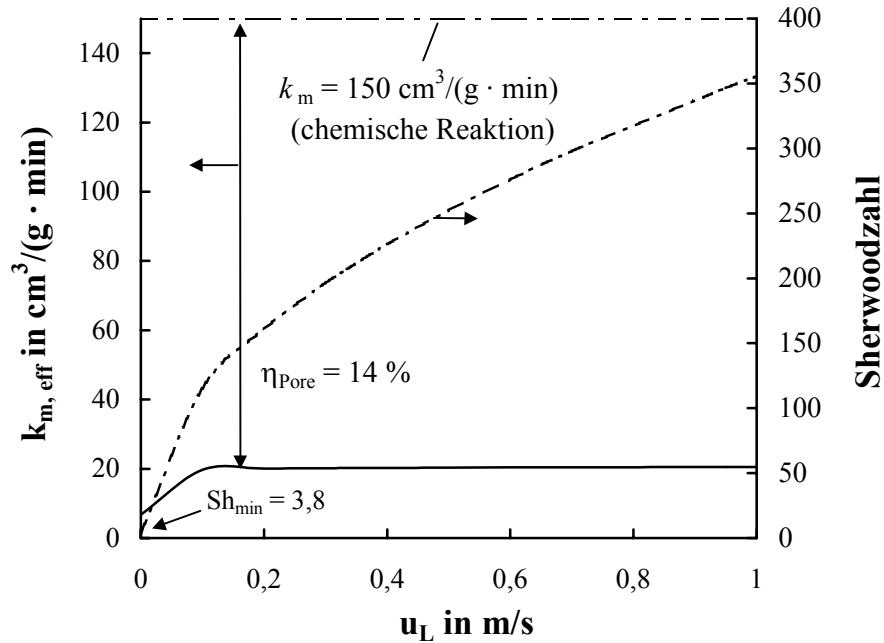


Abb. 6-4: Zusammenhang zwischen der effektiven Geschwindigkeitskonstante und der Strömungsgeschwindigkeit ($d_p = 0,7 \text{ mm}$, $p_{\text{H}_2} = 25 \text{ bar}$; weitere Bedingungen siehe oben Text)

Eine Möglichkeit zur weiteren Verbesserung ist eine Erhöhung der effektiven Reaktionsrate durch den Einsatz kleinerer Partikel, um den Einfluss der Porendiffusion zu vermeiden.

Gleichzeitig muss allerdings beachtet werden, dass dann der Druckverlust ansteigt. Nachfolgend wird wieder angenommen, dass der Druckverlust 10 bar nicht übersteigen soll.

Abb. 6-5 zeigt den Zusammenhang zwischen dem notwendigen Reaktorvolumen (um den Umsatz von 99 % (insgesamt) bzw. 58 % (je Durchgang) zu erzielen) und dem Partikeldurchmesser. Für das Reaktorvolumen gilt dabei:

$$V_R \sim \frac{1}{\eta_{\text{Pore}}} \sim \frac{\Phi}{\tanh \Phi} \quad (6-13).$$

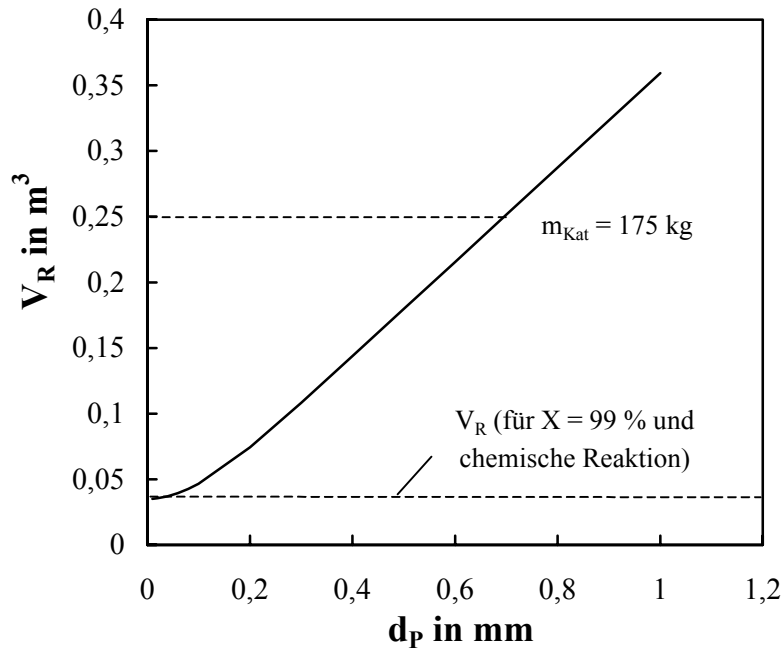


Abb. 6-5: Zusammenhang zwischen dem notwendigen Reaktorvolumen und dem Partikeldurchmesser (Bedingungen siehe oben Text).

Für eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,36 m/s ergibt sich dann der in Abb. 6-6 gezeigte Zusammenhang zwischen dem Druckverlust und dem Partikeldurchmesser.

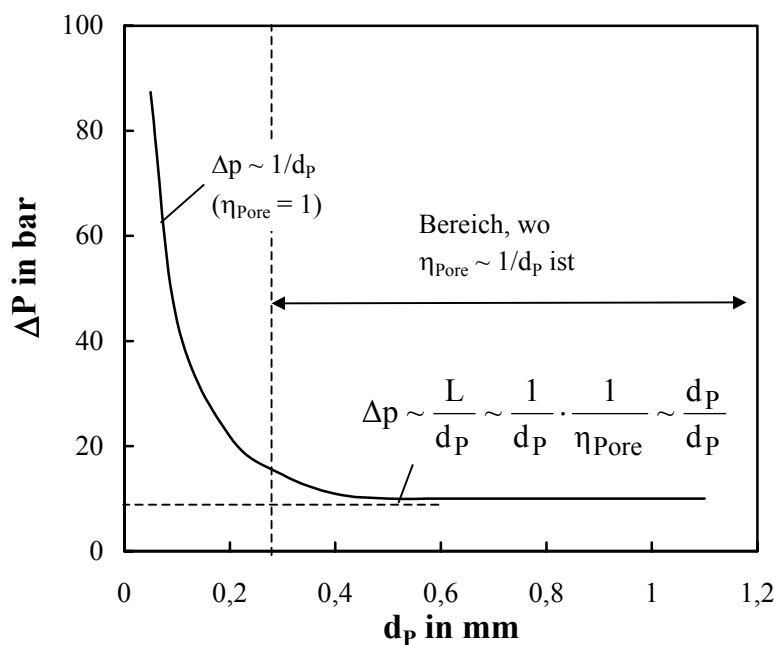


Abb. 6-6: Zusammenhang zwischen dem Druckverlust und dem Partikeldurchmesser (Bedingungen siehe oben Text).

Daraus ergibt sich, dass bei Partikeldurchmessern unter 0,3 mm der Druckverlust sehr stark ansteigt, da das Reaktorvolumen nicht mehr in dem Maße abnimmt wie der Druckverlust durch den verminderten Partikeldurchmesser ansteigt.

Bei dem hier angenommenen Maximaldruckverlust im Reaktor von 10 bar ($d_p = 0,3$ mm) und der Strömungsgeschwindigkeit von 0,36 m/s beträgt (bei einem Reaktordurchmesser von 0,5 m) die Reaktorlänge dann nur noch etwa 0,6 m.

6.4 Allgemeine Schlussfolgerungen zu mehrphasigen Reaktionssystemen

Im allgemeinen sind Mehrphasenreaktionen sehr komplexe Systeme, bei denen die chemische Reaktionsgeschwindigkeit durch mehrere Parameter beeinflusst wird. Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass bei der Octenhydrierung die effektive Reaktionsgeschwindigkeit im Rieselbettreaktor um den Faktor 20 kleiner ist als die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit (ohne Stofftransportwiderstände). Aus den experimentellen und theoretischen Untersuchungen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden.

- Für ein System, das aus gasförmigen, flüssigen Reaktanden und einem festen Katalysator besteht, wird die effektive Reaktionsgeschwindigkeit unter Umständen durch den Stofftransport aus der Gas- in die Flüssigphase und aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche limitiert, wenn die Konzentration des flüssigen Reaktanden groß ist im Vergleich zum gasförmigen Reaktanden in der Flüssigkeit.
- Außerdem hat die Partikelgröße einen wichtigen Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Für einen kugelförmigen Katalysator steigt die Reaktionsgeschwindigkeit relativ rasch proportional zur Abnahme des Partikeldurchmessers ($r_{\text{eff}} \sim 1/d_p$ bei Porendiffusionslimitierung und $r_{\text{eff}} \sim 1/d_p^2$ bei einer Dominanz der Grenzschichtdiffusion). Bei technischen Festbettreaktoren ist aber zu beachten, da ein hoher Druckverlust bei sehr kleinen Partikeln auftritt.
- Im Fall einer relativ niedrigen Konzentration des flüssigen Reaktanden, d. h. in Prozessen wie z. B. der hydrierenden Entschwefelung von Diesel (mit einer typischen Konzentration des organisch gebundenen Schwefels zwischen 100 und 1000 ppm) wird die effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konzentration des flüssigen Reaktanden limitiert. Die Geschwindigkeit wird dann nur durch das Wechselspiel von der chemischen Reaktion und der Diffusion des flüssigen Reaktanden an bzw. im Katalysator bestimmt. Die Steigerung

des Druckes führt dann unter Umständen nicht mehr zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (wie etwa im Fall der Octenhydrierung).

Bei solchen Prozessen bietet sich das vorgestellte neue Konzept des Zweiphasenreaktors mit Vorsättiger besonders an, da aufgrund der geringen Konzentration des Eduktes die Menge an gelöstem Gas (Wasserstoff) auch ohne Kreislaufführung der Flüssigkeit ausreichend ist.

7 Zusammenfassung

Heterogen-katalysierte mehrphasige Reaktionen haben in der chemischen Industrie eine große Bedeutung. So wird beispielsweise eine Vielzahl von Prozessen in der Raffinerietechnik und Petrochemie in Mehrphasenreaktoren durchgeführt. Oftmals handelt es sich dabei um Dreiphasensysteme (Gas, Flüssigkeit und fester Katalysator). In solchen Systemen treten allerdings häufig Stofftransportwiderstände (Gas-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Katalysator, Porendiffusion) auf. Dies führt zu folgenden Problemen:

- Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist häufig deutlich geringer als die der rein chemischen Reaktion.
- Die Reaktionsrate der chemischen Reaktion (intrinsische Kinetik) ist in Dreiphasenreaktoren (auch im Labormaßstab) nur schwer zu bestimmen, so dass folglich das Optimierungspotential nicht bekannt ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Makro- und Mikrokinetik anhand des noch relativ einfachen Modellsystems der Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan an einem kommerziellen Ni-Katalysator (Südchemie) zum verbesserten Verständnis von heterogen-katalysierten Dreiphasenreaktionen bzw. -reaktoren untersucht.

Ein Ziel der Arbeit war die Bestimmung der intrinsischen Kinetik aufgrund von kinetischen Untersuchungen und die Aufstellung eines formalkinetischen Ansatzes. Die intrinsische Kinetik wurde so ermittelt, dass einzelne Stofftransportwiderstände schrittweise bestimmt bzw. ausgeschlossen wurden. Dazu wurden Versuche in einem sogenannten Rüttelreaktor durchgeführt, bei dem die Stofftransportwiderstände durch die systematische Variation der Reaktionsbedingungen (Katalysator- und Octenkonzentration, Partikeldurchmesser) schrittweise bestimmt und ausgeschlossen werden konnten. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird bei hohen Octen- und Katalysatorkonzentrationen stark durch den Stofftransport aus der Gas- in die Flüssigphase limitiert. Große Katalysatorpartikel führen dazu, dass die Reaktionsrate auch durch den Stofftransport aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche und durch die Porendiffusion stark vermindert wird.

Die ausgesuchte Modellreaktion der 1-Octen-Hydrierung ist zwar im Vergleich zu anderen Mehrphasenreaktionen noch überschaubar, hat aber dennoch eine relativ komplizierte Kinetik. Neben dem Endprodukt n-Octan entstehen auch Octenisomere (2-, 3- und 4-Octen). Es zeigte

sich allerdings, dass die Hydrierung der Octenisomere und die von 1-Octen etwa gleich schnell ist, so dass für die weitere Versuchsauswertung die gesamte Menge an Octenen herausgezogen werden konnte. Zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik wurden neben der Octenkonzentration die Wasserstoffkonzentration und die Temperatur variiert. Es zeigte sich, dass die chemische Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Wasserstoffdrücken (ab 5 bar) bezüglich der Wasserstoffkonzentration nullter Ordnung ist.

Die weitere Zielsetzung der Arbeit war die Optimierung bestehender Verfahren für Mehrphasenreaktionen durch das sogenannte Vorsättigerprinzip. Grundidee dieses Konzeptes ist es, nur die mit der gasförmigen Eduktkomponente gesättigte Flüssigphase über das Katalysatorfestbett zu leiten. Dadurch vereinfacht sich das System zu einem zweiphasigen System (Flüssigkeit und fester Katalysator), d. h. der Stoffübergangswiderstand aus der Gasphase in die Flüssigphase ist ausgeschlossen. Daher wird die rechnerische Erfassung des Einflusses der Fluidodynamik deutlich weniger komplex und das Scale-up wird recht einfach. Dieses Konzept bietet außer diesem Vorteil noch eine Vielzahl von weiteren Vorteilen gegenüber den klassischen Dreiphasenverfahren (Rieselbett-, Suspensionsreaktor):

- Bei exothermen Reaktionen wie z. B. der Hydrierung kann die Wärme durch die Flüssigkeitsrezirkulation gut abgeführt werden.
- Die Kreislaufrührung einer Flüssigkeit ist apparativ und energetisch weniger aufwendig als die von einem Gas: Der geringere Gas- und Energieverbrauch durch den Wegfall der Rekomprimierung des Kreislaufgases führen zu geringeren Investitions- und Betriebskosten.
- Der Einfluss der Grenzschicht- und der Porendiffusion kann durch eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit bzw. durch den Einsatz kleinerer Partikel gezielt vermindert werden: Im Falle des Zweiphasenreaktors ist der Druckverlust nicht so entscheidend durch den Energieverbrauch bestimmt, sondern vielmehr durch die mechanische Stabilität des Katalysators.
- Der Reaktoraufbau ist im Vergleich zu klassischen Dreiphasenreaktoren einfacher.
- Aufgrund des relativ geringen Gasanteils kann bei reaktiven Gasen, wie etwa Wasserstoff, eine Erhöhung der Betriebssicherheit ermöglicht werden.

Nachteile des Zweiphasenreaktors sind bei einer relativ geringen Löslichkeit des Gases bzw. einer hohen Konzentration der flüssigen Eduktkomponente, dass durch die Rezirkulation der

Flüssigkeit der Reaktor sich bei hohen Kreislaufzeiten wie ein Rührkesselreaktor verhält. Damit kann sich unter Umständen das notwendige Reaktorvolumen im Vergleich zu einem Rohrreaktor erhöhen.

Um dieses Konzept eines Zweiphasenreaktors mit Vorsättiger zu testen, wurden entsprechende Versuche durchgeführt. Zum Vergleich wurden auch noch Versuche im klassischen Rieselbettreaktor durchgeführt. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit im Rieselbettreaktor um den Faktor 20 kleiner ist als die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit. Für die gleiche Partikelgröße des Katalysators ergibt sich eine höhere effektive Reaktionsgeschwindigkeit im Zweiphasenfestbettreaktor (mit dem Vorsättiger) als im Rieselbettreaktor. Dies zeigt, dass in Rieselbettreaktor die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich durch den Stofftransport aus der Gas- in die Flüssigphase und nicht nur durch die Porendiffusion und den Flüssig-Fest-Stofftransport limitiert wird. Die reaktionskinetischen Daten, die im kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor gewonnen wurden, stimmen gut mit den kinetischen Daten im diskontinuierlichen Rüttelreaktor überein.

Neben den kinetischen und reaktionstechnischen Untersuchungen wurden anhand der gewonnenen Daten auch Überlegungen und Berechnungen zur Octenhydrierung in einem technischen Festbettreaktor angestellt. Dabei ging es nicht darum, die technisch nicht so relevante Octenhydrierung als solche zu betrachten, sondern allgemeingültige Schlussfolgerungen für technische mehrphasige (Hydrier) Prozesse zu gewinnen.

8 Literatur

- /1/ **Trunschke, A.:** Entwicklungen in der Raffinerietechnik. *Erdöl Erdgas Kohle*. **117** (2001), S. 228-231.
- /2/ **Ramachandran, P. A.; Chaudhari, R. V.:** *Three-Phase Catalytic Reactors*. Gordon and Breach Science Publ., New York, 1983.
- /3/ **Satterfield, C., N.:** Trickle-Bed Reactors. *A. I. Ch. E. Journal* **21** (1975), S. 209-228.
- /4/ **Dudukovic, M. P. ; Larachi, F.; Mills, P. L.:** Multiphase reactors – revisited. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 1975-1995.
- /5/ **Iliuta, I.; Larachi, F.:** The Generalized Slit model: Pressure Gradient, Liquid Holdup and Wetting Efficiency in Gas-Liquid Trickle Flow. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 5039 – 5045.
- /6/ **Satterfield, C. N.; Huff, G. A.:** Effects of Mass Transfer on Fischer-Tropsch-Synthesis in Slurry Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **35** (1980), S. 195 - 202.
- /7/ **Hanika, J.; Sporka, K.; Ruzicka, V. und Pistek, R.:** Dynamic Behaviour of an Adiabatic Trickle-Bed Reactor. *Chem. Eng. Sci.* **32** (1977), S. 525 – 528.
- /8/ **Jess, A.; Popp, R.; Hedden, K.:** Fischer-Tropsch-Synthesis with Nitrogen-Rich Syngas. *Fundamentals and Reactor Design Aspects*. In: **Schulz, H.; Claeys, M.** (Hrsg.): Recent Advances in Fischer-Tropsch-Synthesis. *Applied Catalysis A: General* **186** (1999), S. 321 – 342.
- /9/ **Geerlings u. a.:** Fischer-Tropsch-technology - From Active Site to Commercial Process. In: **Schulz, H.; Claeys, M.** (Hrsg.): Recent Advances in Fischer-Tropsch-Synthesis. *Applied Catalysis A: General* **186** (1999), S. 27 - 40.
- /10/ **Sie, S. T., Krishna, R.:** Fundamentals and Selection of Advanced Fischer-Tropsch-Reactors. In: **Schulz, H.; Claeys, M.** (Hrsg.): Recent Advances in Fischer-Tropsch-Synthesis. *Applied Catalysis A: General* **186** (1999), S. 55 - 70.
- /11/ **Specchia, P.; Baldi, G.:** Pressure Drop and Liquid Holdup for Two Phase Concurrent Flow in Packed Beds. *Chem. Eng. Sci.* **32** (1977), S. 515-523.

- /12/ **Midoux, N.; Favier, M.; Charpentier, J. C.:** Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Holdup Data in Gas-Liquid Downflow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons. *Journal of Chem. Eng. Jpn.* **9** (1976), S. 350-356.
- /13/ **Szady, M. J.; Sundaresan, S.:** Effect of Boundaries on Trickle-Bed Hydrodynamics. *A. I. Ch. E. Journal* **37** (1991), S. 1237-1241.
- /14/ **Saez, A. E.; Carbonell, R. G.:** Hydrodynamic Parameters for Gas-Liquid Cocurrent Flow in Packed Beds. *A. I. Ch. E. Journal* **31** (1985), S. 52-61.
- /15/ **Chen, X.; Guo, L.:** Flow Patterns and Pressure Drop in Oil-Air-Water Three-Phase flow though helically coiled tubes. *Int. Journal of Multiphase Flow* **25** (1999), S. 1053-1072.
- /16/ **Hofmann, H.:** Gepackte Aufstrom-Blasensäulen. *Chem. -Ing. -Tech.* **54** (1982), S. 865-876.
- /17/ **Van Hasselt, B. W.; Calis, H. P. A.; Sie, S. T, Van Bleek, C. M.:** Liquid holdup in the three-levels-of-porosity reactor. *Chem. Eng. Sci.*, **54** (1999), 1405-1411.
- /18/ **Iliuta, I.; Laranchi, F.; Gradjean, B. P. A.:** Residence time, mass transfer and back-mixing of the liquid in trickle-flow reactors containing porous particles. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 4099-4109.
- /19/ **Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.:** *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1987.
- /20/ **Fritzer, E.; Fritz, W.; Emig, G.:** *Technische Chemie*. Springer-Verlag Berlin, 1995.
- /21/ **Datsevich, L., u. a.:** Process for hydrogenation of organic compounds, Patent of Russia RU. **2083540** (1995).
- /22/ **Schmitz, Ch.:** Dissertation am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth, in Vorbereitung.
- /23/ **Peter, S.:** Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen, 2001.
- /24/ **Shah, Y. T.:** *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*. McGraw-Hill, Book. Comp., New York, 1979.

- /25/ **Joschek, H.:** *Reaktoren für Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen*. Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 3, Weinheim, 1973, S. 494.
- /26/ **Astarita, G.:** *Masstransfer with chemical reaction*. Elsevier Publishing Co., New York, 1967.
- /27/ **Dankwerts, P. V.:** *Gas-Liquid-Reaction*. McGraw-Hill, New York, 1970.
- /28/ **Ramachandran, P. A. und Sharma, M. M.:** *Trans. Inst. Chem. Eng.* **49** (1971), S. 253.
- /29/ **Shah, Y. T.; Sharma, M. M.:** *Trans. Inst. Chem. Eng.* **54** (1976), S. 1.
- /30/ **Halvorson, H. O.:** in *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley Interscience, New York 1955, S. 946.
- /31/ **Froment, G. F.; Bischoff, K. B.:** *Chemical Reaktor Design and Operation*. John Wiley & Sons, New York, 1990, S. 603-632.
- /32/ **LePage, J.-F.:** *Applied Heterogeneous Catalysis, Design. Manufacture, Use of solid catalysts*, Ed. Technip, 1987, S. 302-310, 329-351, 379-388, 428-434.
- /33/ **Westerp, K. R.; Wammes, W. J. A.:** *Three Phase Catalytic Reactors*. Kap.1 bis 4. In: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition, Electronic Release, 1998.
- /34/ **Westerp, K. R.; Molga, E.J.; van Gelder, K. B.:** *Catalytic Hydrogenation Reactors for the Fine Chemicals Industry*. *Chem. Eng. Proc.* **36** (1997), S. 17-27.
- /35/ **Deckwer, W.D.; Schumpe, A.:** *Transporterscheinungen in Dreiphasenreaktoren mit fluidisiertem Feststoff*. *Chem. -Ing. -Tech.* **55** (1983), S. 591-600.
- /36/ **Jenck, J. F.:** *Gas-Liquid-Solid Reactors for Hydrogenation in Fine Chemicals Synthesis. Heterogeneous Catalysis & Fine Chemicals II*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, S. 1-19.
- /37/ *Handbook of Heterogeneous catalysis*. Band 3, Editor: **Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J.**, VCH, Weinheim, 1997.
- /38/ **Sherwood, T. K.; Farkas, E. J.:** *Studies of the Slurry Reactor*. *Chem. Eng. Sci.* **21** (1966), S. 573.
- /39/ **Satterfield, C. N.:** *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, England, 1970.

-
- /40/ **Levenspiel, O.:** *Chemical Reaction Engineering*. 3rd Edition, New-York, 1999.
- /41/ **Prater, C. D.:** The Temperature Produced by Heat of Reaction in the Interior of Porous Particles. *Chem. Eng. Sci.* **8** (1958), S. 284.
- /42/ **Caberry, J. J.:** The Catalytic Effectiveness Factor under Nonisothermal Conditions. *A. I. Ch. E. Journal* **7** (1961), S. 350.
- /43/ **Weisz, P. B.; Hicks, J. S.:** The Behaviour of Porous Catalyst Particles in View of Internal Mass and Heat Diffusion Effects. *Chem. Eng. Sci.* **17** (1962), S. 265-274.
- /44/ **Castellari, A. T.; Cechini, J. O.; Gabarain, L. J.; Haure, P. M.:** Gas-Phase Reaction in a Trickle-Bed Reactor Operated at Low Liquid Flow Rates. *A. I. Ch. E. Journal* **43** (1997), S. 1813-1818.
- /45/ **Greger, M.; Gutsche, B., Jeromin, L.:** Entwicklung eines Simulationsprogramms zum Scale-up von Hydrierreaktoren. *Chem. Ing. Tech.* **64** (1992), S. 253 - 259.
- /46/ **Mewes, D.; Loser, T.; Millies, M.:** Modelling of Two-Phase Flow in Packings and Monoliths. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 4729 - 4747.
- /47/ **Horowitz, G. I. u. a.:** Effect of the Catalyst Wettability on the Performance of a Trickle-Bed Reactor for Ethanol Oxidation as a Case Study. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 4811 - 4816.
- /48/ **Iliuta, I. u. a.:** Gas-Liquid Interfacial Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors: State-of-the-art Correlations. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 5633 - 5645.
- /49/ **Hodgson, I., Oloman, C.:** Pressure Gradient, Liquid Hold-up and Mass Transfer in a Graphite Fibre Bed with Cocurrent Upward Gas-Liquid Flow. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 5777 - 5788.
- /50/ **Attou, A.; Ferschneider, G.:** A Simple Model for Pressure Drop and Liquid Hold-up in Packed-Bed Bubble Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 5139 - 5144.
- /51/ **Iliuta, I.; Ortiz-Arroyo, A.; Larachi, F.; Grandjean, B.; Wild, G.:** Hydrodynamics and Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors. Overview. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 5329 - 5337.
- /52/ **Lange, R.; Gutsche, R.; Hanika, J.:** Forced Periodic Operation of a Trickle-Bed Reactor. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), S. 2569-2573.

- /53/ **Goto, S.; Smith, J. M.:** Performance of Slurry and Trickle-Bed Reactors: Application to Sulfur Dioxide Removal. *A. I. Ch. E. Journal* **24** (1978), S. 286-293.
- /54/ **Al-Dahhan, M. H.; Dudukovic, M. P.:** Catalyst Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors at High Pressure. *Chem. Eng. Sci.* **50** (1995), S. 2377 - 2389.
- /55/ **Benkrid, K.; Rode, S.; Midoux, N.:** Prediction of Pressure Drop and Liquid Saturation in Trickle-Bed Reactors Operated in High Interaction Regimes. *Chem. Eng. Sci.* **52** (1997), S. 4021 - 4032.
- /56/ **Lange, R.; Hanika, J.; Stradiotto, D.; Hudgins, D.; Silveston, R.R.:** Investigation of Periodically Operated Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **49** (1994), S. 5615-5621.
- /57/ **Smits u. a.:** Selective Three-Phase Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons in a Monolithic Reactor. *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996), S. 3019 - 3025.
- /58/ **Lawrence, F. R.; Marshall, W. J.:** Anilin, Kap. 1 bis 3.2. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Edition. Electronic Release, 1998.
- /59/ **Klemm, E.; Amon, B.; Redlingshöfer, H.; Emig, G.:** Kinetics of Catalyst Coking in the Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline - Investigation in an Isothermal Catalytic Wall Reactor. *Catalyst Deactivation* (Hrsg.: Delmon, B.; Froment, G. F.), Elsevier Science, 1999, S. 97-104.
- /60/ **Turek, F.; Geike, R.; Lange, R.:** Liquid-Phase Hydrogenation of Nitrobenzene in a Slurry Reactor. *Chem. Eng. Tech.* **8** (1985), S. 213 – 219.
- /61/ **Rajashekharam, M. V.; Jaganathan, R.; Chaudhari, V.:** A Trickle-Bed Reactor Model for Hydrogenation of 2,4- Dinitrotoluene: Experimental Verification. *Chem. Eng. Sci.* **53** (1998), S. 787 - 805.
- /62/ **Füdisch, R.; Reschetilowski, W.; Hönicke, D.:** Heterogeneously Catalyzed Liquid-Phase Hydrogenation of Nitro-Aromatics using Microchannel Reactors. Tagungsband zur DGMK-Conference "The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry", Erlangen, 1999, S. 231 – 238.
- /63/ **Cosyns, J.; Debuisschert, Q.; Ambrosino, J. L.:** Flexible Upgrading of Light Reformate. Tagungsband zur DGMK - Conference "The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry", Erlangen, 1999, S. 65 - 72.

- /64/ **Singh, U. K.; Vannice, M. A.:** Kinetic and Thermodynamic Analysis of Liquid-Phase Benzene Hydrogenation. *A. I. Ch. E. Journal* **45** (1999), S. 1059 - 1071.
- /65/ **Schulz, H.; Böhringer, W.; Waller, P.; Ousmanov, F.:** Gas Oil Deep Hydrosulfurization: Refractory Compounds and Retarded Kinetics. *Catalyst Today* **49** (1999), S. 87 - 97.
- /66/ **Ancheyta, J. u. a.:** Effect of Hydrogen Sulfide on the Hydrotreating of Middle Distillates over Co-Mo/Al₂O₃ Catalyst. *Applied Catalysis A: General* **183** (1999), S. 265 - 272.
- /67/ **Korsten, H.; Hoffmann, U.:** Three-Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle-Bed Reactors. *A. I. Ch. E. Journal* **42** (1996), S. 1350 - 1360.
- /68/ **Huang, D.; Kühler, E.:** Sulphur Tolerant Dearomatization of Middle Destillates - A Cost Effective Way of Meeting 2005 Specifications. Tagungsband zur DGMK - Conference "The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry", Erlangen, (1999), S. 45-52.
- /69/ **Döbert, F.; Gaube, J.:** Kinetics and Reaction Engineering of Selective Hydrogenation of Benzene Towards Cyclohexene. *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996), S. 2873-2877.
- /70/ **Döbert, F.; Gaube, J.:** Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexen in a Continuously Operated Slurry Reactor. *Cat. Let.* **31** (1995), S. 431.
- /71/ **Dechamp, N.; Gamez, A.; Perard, A.; Gallezot, P.:** Kinetics of Glucose Hydrogenation in a Trickle Bed Reactor. *Catal. Today* **24** (1995), S. 29-34.
- /72/ **Chaudhari, R. V.; Ramachandran, P. A.:** Three Phase Slurry Reactors. *A. I. Ch. E. Journal* **26** (1980), S. 177-201.
- /73/ **Chaudhari, R.V.; Ramachandran, P.A.:** Influence of Mass Tranfer on Zero-Order Reaction in Catalytic Slurry Reactor. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **19** (1980), S. 201-206.
- /74/ **Rylander, P. N.; Greenfield, H.; Augustine, R. L.:** *Catalysis of Org. Reactions.* Marcel Dekwer, INC, New-York, 1988.
- /75/ **Goto, S.; Watabe, S.; Matsubara, M.:** The Role of Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors. *Can. J. Chem. Eng.* **54** (1976), S. 551-555.

- /76/ **Forni, L.:** Mass and Heat Transfer in Catalytic Reactions. *Catalysis Today* **52** (1999), S. 147-152.
- /77/ **Cano, J., Böhm, U.:** Mass Transfer in Packed Beds of Screens. *Chem. Eng. Sci.* **32**, 1977, S. 213-219
- /78/ **Nguyen-Tien, K.; Schumpe, A.; Decwer. W.-D.:** Effect of Reactor Diameter on Gas-Liquid Mass Transfer in Three-Phase Fluidized Beds. *A. I. Ch. E. Journal* **31** (1985), S. 1742-1743.
- /79/ **Jagota, A. K.:** Sampling Error in Mass Transfer Experiments. *Can. J. Chem. Eng.* **50** (1972), S. 304-306.
- /80/ **Weller, K. R.:** Mass Transfer From a Single Gas Bubble. *Can. J. Chem. Eng.* **50** (1972), S. 49-58.
- /81/ **Nguyen-Tien, K.; Patwari, A. N.; Schumpe, A.; Decwer. W.-D.:** Gas-Liquid Mass Transfer in Fluidized Particle Beds. *A. I. Ch. E. Journal* **31** (1985), S. 194-200.
- /82/ **Shah, Y. T.; Kelkar, B. G.; Godbole, S. P.; Decwer. W.-D.:** Design Parameters Estimation for Bubble Column Reactors. *A. I. Ch. E. Journal* **28** (1982), S. 353 - 379.
- /83/ **LeNobel, J. W.; Choufoer, J. H.:** *5th World Petroleum Congress (Proceedings)*, 1959.
- /84/ **Van Zoonen, D.; Douwes, C. Th.:** *J. Inst. Petrol.* **49** (1963), S. 383
- /85/ **Adlington, D.; Thompson, E.:** *3rd Symposium on Chemical Reaction Engineering*. Pergamon, New York, 1964, S. 203.
- /86/ **Van Deemter, J. J.:** *3rd Symposium on Chemical Reaction Engineering* 1965, S. 215.
- /87/ **Satterfield, C. N.; Pelossof, A. A.; Sherwood, T. K.:** Mass Transfer Limitations in Trickle-Bed Reactor. *A. I. Ch. E. Journal* **15** (1969), S. 226-234.
- /88/ **Davis, H. S.; Thomson, G.; Crandall, G. S.:** *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932), S. 2340
- /89/ **Uchytel, J.; Jakubickova. E.; Kraus, M.:** Hydrogenation of Alkene over a Kobalt-Molybdenum-Alumina Catalyst. *J. Catal.* **64** (1980), S.143-149.
- /90/ **Hougen, O. A.; Tschernitz, J.; Bornstein, S. und Beckmann, R.:** Determination of the Kinetics Mechanism of a Catalytic Reaction. *Trans. A. I. Ch. E.* **42** (1946), S. 883.
- /91/ **Klassen, J., Kirk, R. S.:** Kinetics of the Liquid-Phase Oxidation of Ethanol. *A. I. Ch. E. Journal* **1** (1955), S. 488.

- /92/ **Babcock, B. D.; Mejdell, G. T.; Hougen, O. A.:** Catalysed Gas-Liquid Reactions in Trickling-Bed Reactors. *A. I. Ch. E. Journal* **3** (1957), S. 366.
- /93/ Studies in Surface Science and Catalysis. *Catalytic Hydrogenation*, Elsevier Science Publishers B. V., **27** (1986), S. 31
- /94/ **Horiuti, I.; Polanyi, M.:** Exchange Reactions of Hydrogen on Metallic Catalysts. *Trans. Faraday. Soc.* **30** (1934), S. 1164.
- /95/ **Schäfer, H.:** *Chemiker-Ztg.* **101** (1977), S. 325.
- /96/ **White, M. G.:** *Heterogeneous Catalysis*, Englewood Cliffs, New Jersey, 1990.
- /97/ **Thomas, J. M.; Thomas, W. J.:** *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*. Ac. Press, Inc., New York, 1981.
- /98/ **Omarkulov, T. O.; Sokol'ski, D. B.:** *Gidrierovanie pod Davleniem Vodoroda* (deutsch: Hydrierungen unter Wasserstoffdrücken). Nauka-Varlag, Alma-Ata, 1986.
- /99/ **Kozinski, A. A.; King, C. J.:** The Influence of Diffusivity on Liquid Phase Mass Transfer to the Free Interface in a Stirred Vessel. *A. I. Ch. E. Journal* **12** (1966), S. 109-116.
- /100/ **Biardi, G.; Baldi, G.:** Three-Phase Catalytic Reactors. *Catalysis today* **52** (1999), S. 223-234.
- /101/ **Riediger, B.:** *Die Verarbeitung des Erdöles*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1971.
- /102/ *MiRo Press Information*. [wysiwyg://conent.320/http/www.miro-ka.de/press/06-01-01.htm](http://www.miro-ka.de/press/06-01-01.htm) Juni 2001, S.350-356.
- /103/ **Breuers, W.; Luttrupp, H.:** „Buna“ Technik. VEB vgl., Berlin, 1954, S. 29.
- /104/ **Horak, J.; Pasek, J.:** *Design of Industrial Chemical Reactors from Laboratory Data*. Heyden & Son Ltd, 1978, S. 266.
- /105/ **Datsevich, L. u. a.:** The Continuous Process of Liquid-Phase Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds. Patent of USSR No. **1460920**, 22.10.1986
- /106/ **Herskowitz, M.:** Hydrogenation of Benzaldehyde to Benzyl Alcohol in Slurry and Fixed-Bed Reactor. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1991, S.105-112.

- /107/ **Todt, J.; Lücke, J.; Schügerl, K. und Renken, A.:** Gas Holdup and Longitudinal Dispersion in Different Types of Multiphase Reactors and Their Possible Application for Microbial Processes. *Chem. Eng. Sci.* **32** (1977), S. 369-375.
- /108/ **Sokolov, V. N.; Domansky, I. V.:** *Gas-Liquid Reactors*. Mashinostroenie-Verlag, Leningrad, 1976
- /109/ **Fischer, F.; Tropsch, H.:** *Patent*, DRP 48437, 22.7.1925
- /110/ a) **Battsengel, B.; Datsevich, L.; Jess, A.:** Experimental and Theoretical Studies on Hydrogenation in Multiphase Fixed-Bed Reactors. *Chem. –Ing. –Tech.* **73** (2001), S. 738.
- b) **Battsengel, B.; Datsevich, L.; Jess, A.:** Experimental and Theoretical Studies on Hydrogenation in Multiphase Fixed-Bed Reactors. *Chem. Eng. Tech.* **25** (2002), S. 621-626
- /111/ **Adkins, H.; Burgoyne, E. E.; Schneider, H. J.:** The Copper-Chromium Oxide Catalyst for Hydrogenation. *J. Amer. Chem. Soc.* **72** (1950), S. 2626.
- /112/ **Berkman, S.; Morell, J.; Egloff, G.:** *Catalysis, Inorganic and Organic*. Reinhold, New-York, 1940.
- /113/ **Adams, R.; Voorhees, V.; Shriner, R. L.:** *Org. Synthesis Coll.* 1 (1941), S. 463.
- /114/ **Mozingo, R.:** *Org. Synthesis* 21 (1941). S. 15.
- /115/ **Weygand, C.:** *Organisch- Chemische Experimentierkunst*. Barth, Leipzig, 1938, S. 155.
- /116/ *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie I*. Verlag Chemie, Berlin, 1944, S. 122.
- /117/ **Augustin, R. L.:** *Catalytic Hydrogenation*. Dekker, London, 1965.
- /118/ **Freifelder, M.:** *Practical Catalytic Hydrogenation*. John Wiley & Sons, Inc., New-York, 1971.
- /119/ **Zymalkowski, F.:** *Katalytische Hydrierung*. Enke, Stuttgart, 1965.
- /120/ **Datsevich, L., Nagrodski, M., Ryleev, G., Tereshenko, G., Sharikov, U.:** Nepreryvnie sposob jidkofaznogo kataliticheskogo gidrirovaniya organicheskikh soedinenii (Kontinuierliche Methode der katalysierten Hydrierung von organischen Verbindungen in der flüssigen Phase), Patent of USSR, **1460920** (1988)

- /121/ **Schlünder, E.U.; Tsotsas, E.:** *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttungen und Wirbelschichten*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1988.
- /122/ **Wicke, E.; Brötz, W.:** Diffusion, Strömung und Reaktionsgeschwindigkeit im Innern Poröser Kontaktkörper. *Chem. -Ing. -Tech.* **21** (1949), S. 219-226.
- /123/ **Wilke, C. R.; Chang, P.:** Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions. *A. I. Ch. E. Journal* **1** (1955), S. 264.
- /124/ *Handbook of Chemistry and Physics 76th edition*. Editor: **Lide, D. R.**, CRC Press, USA, 1995.
- /125/ **Kotter, M.:** Morphologie, Aktivität und Selektivität. Dissertation an der Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität, Karlsruhe, 1979.
- /126/ **Ren, X. H; Bertmer, M; Demco, D; Stapf, S; Blümich, B.; Kern, C.; Jess, A.:** ¹H Deactivation and Regeneration of a Naphtha Reforming Catalyst. *Applied Cat. A, General* **228** (2002), S. 39-52.
- /127/ **Tang, D.:** Dissertation am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen, in Vorbereitung.
- /128/ **Kogan, W. B.; Fridman, W. M.; Kafarov, W. W.:** *Spravochnik po Rastvorimosti I*. Akad. Nauk, Moskau-Leningrad, 1961, (Solubilities of inorganic and organic compounds. Editor: Stephen, H.; Stephen, T.: Pergamon Press. Oxford London, 1963.)
- /129/ **Adler, R.:** Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren. Teil. 1. *Chem. -Ing. -Techn.* **72** (2000), S. 555-564.
- /130/ **Toppinen, S.; Rantakylä, T.K.; Salmi, T.; Aittamaa, J.:** The Liquid Phase Hydrogenation of Benzene over a Nickel Catalyst in a Semi-Batch Reactor. *Catalysis Today* **38** (1997), S. 23-30.
- /131/ **Krishna, R.; Sie, S.T.:** Strategies for Multiphase Reactor Selection. *Chem. Eng. Sci.* **49** (1994), S. 4029-4065.
- /132/ **Wu, Y.; Al-Dahhan, M. N.; Khadilkar, M. R.; Dudukovic, M. R.:** Evaluation of Trickle Bed Reactor Models for a Liquid Limited Reaction. *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996), S. 2721-2725.

- /133/ **Hanika, J.; Růžčka, J.:** Modelling of Trickle-Bed Reactor with Strong Exothermal Reaction. *Catalysis Today* **24** (1995), S. 87-93.
- /134/ **Valerius, G.; Zhu, X.; Hofmann, H.:** Modelling of Trickle-Bed Reactor I. Extended Definition and New Approximation. *Chem. Eng. Proc.* **35** (1996), S. 1-9.
- /135/ **Jutan, A.; Tremblay, J. P.; MacGregor, J. F.; Wright, J. D.:** Computer Control of a Butane Hydrogenolysis Reactor. Part I. State Space Reactor Modeling. Part II. Data Collection, Parameter Estimation, and Stochastic Disturbance Identification. *A. I. Ch. E Journal* **23** (1977), S. 742-744.
- /136/ **van Klinken, J.; van Dongen, R. N.:** Catalyst Dilution for Improved Performance of Laboratory Trickle-Flow Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **35** (1980), S. 59-66.
- /137/ **Missen, R. W.; Mims, C. A.; Saville, B. A.:** *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. John Wiley & Sons, Inc, New York, 1999.
- /138/ **Ergun, S.:** Fluid Flow through Packed Columns. *Chem. Eng. Progr.* **48** (1952), S. 93.
- /139/ **Gregg, S. J; Sing, K. W. S.:** *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, 1967.
- /140/ **Orr, C.:** Der derzeitige Stand der Methoden zur Bestimmung von Pulver-Oberflächen. *Chem. -Ing. -Tech.* **48** (1976), S. 680.
- /141/ **Everett. D. H.:** *The Structure and Properties of Porous Materials*. Butterworths, London 1958, S. 287.
- /142/ **Brunauer. S.; Emmet, P. H.; Teller, E.:** *J. Amer. Chem. Soc.* **60** (1938), S. 309-319.
- /143/ **Baiker, A.; Richarz, W.:** Vergleich von Messmethoden zur Bestimmung der Porenradienverteilung und spezifischen Oberfläche poröser Katalysatoren. *Chem. -Ing. -Tech.* **49** (1977), S. 399.

9 Verwendete Symbole, Indizes und Abkürzungen

9.1 Symbole (lateinische Buchstaben)

A_{GL}	$[m^2/m^3]$	spezifische Oberfläche (Gasphase - Flüssigphase)
A_{LS}	$[m^2/kg]$	spezifische äußere Oberfläche des Katalysators bezüglich der Masse des Katalysators
C_i	$[mol/m^3]$	Konzentration des Reaktanden i in der flüssigen Phase (i = H ₂ , Octen)
C_{Kat}	$[kg/m^3]$	Katalysatorkonzentration
c_p	$[J/(kg \cdot K)]$	Wärmekapazität
D_{ij}	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient des Reaktanden i in der flüssigen Phase (i = H ₂ , Octen)
d_p	$[m]$	Partikeldurchmesser
d_R	$[m]$	Reaktordurchmesser
E_A	$[J/mol]$	Aktivierungsenergie
k_0	$[s^{-1}]$	Häufigkeitsfaktor
k_1	$[m^6/(kg \cdot mol \cdot s)]$	Geschwindigkeitskonstante
k_2	$[m^3/mol]$	Konstante
K_{GL}	$[m^3/(kg_{Kat} s^{-1})]$	Produkt aus Gas-Flüssig-Stoffdurchgangskoeffizient und Austauschfläche ($k_{GL} \cdot A_{GL}$)
$k_{GL, i}$	$[m/s]$	Stoffdurchgangskoeffizient (i = Octen und Wasserstoff)
ΔH_R	$[J/mol]$	Reaktionswärme
L	$[m]$	charakteristische Länge
M_2	$[kg/mol]$	Molekularmasse des Lösungsmittels
$\dot{n}$	$[mol/s]$	Molstrom
p_{ges}	$[N/m^2]$	Gesamtdruck
Q_{Feed}	$[m^3/s]$	Feedstrom
Q_{Rec}	$[m^3/s]$	Kreislaufstrom
R	$[-]$	Kreislaufverhältnis
t	$[s]$	Reaktionszeit
T	$[^{\circ}C, K]$	Temperatur

r_m	[mol/(kg · s)]	Reaktionsgeschwindigkeit der Octenhydrierung bezüglich der Masse des Katalysators
r_v	[mol/(m ³ · s)]	Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich des Flüssigkeitsvolumen
u_L	[m/s]	Leerrohrgeschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
$\dot{V}$	[m ³ /s]	Volumenstrom
V_b	[m ³ /mol]	Molvolumen
V_R	[m ³]	Reaktionsvolumen
x	[m]	Grenzschichtdicke
X	[-]	Umsatz für einen Rohrreaktor (bzw. bei einem Kreislaufreaktor der Umsatz bezogen auf den Einsatzstrom)
X_a	[-]	Assoziationsparameter des Lösungsmittels
X_R	[-]	Umsatz (für einen Kreislaufreaktor) je Reaktordurchgang

9.2 Symbole (griechische Buchstaben)

α	[W/(m ² · K)]	Wärmeübergangskoeffizient
β	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
β_A	[m/s]	Praterzahl für die äußere Phasengrenzschicht
β_i	[m/s]	Praterzahl für das Korninneren
χ	[-]	Labyrinthfaktor
χ_{H_2}	[mol/(m ³ · bar)]	Wasserstofflöslichkeit
ε	[-]	Porosität des Festbettes
ε_p	[-]	Porosität des Katalysators
Φ'	[-]	modifiziertes Thiele-Modul
η_i	[-]	Porennutzungsgrad (i = H ₂ , Octen)
φ	[-]	Thiele-Modul
λ	[W/(m · K)]	Wärmeleitfähigkeit
λ_R	[-]	Reibungskoeffizient
μ	[kg/(s · m)]	dynamische Viskosität
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ρ	[kg/m ³]	Dichte
τ_p	[-]	Tortuosität
τ	[m ³ /(kg _{Kat} · s)]	Verweilzeit

9.3 Indizes (tiefgestellt)

A	außen
aus	Ausgang des Reaktors
Diff	Diffusion
eff	effektive
ein	Eingang des Reaktors
F	Fluid
Feed	Feedstrom
ges	gesamt
GL	aus der Gas- in die Flüssigphase
H ₂	Wasserstoff
H ₂ , L	Wasserstoff in der Flüssigkeit
i	Komponente i (i = Wasserstoff oder 1-Octen)
i	innen
Kat	Katalysator
l	Reaktorlänge
L	flüssige Phase
LS	aus der Kernphase der Flüssigkeit an die Katalysatoroberfläche
m	Masse
Oc	1-Octen
p	Partikel
Pore	Katalysatorpore
R	Reaktor
Rec	Kreislauf
S	Oberfläche
sat	gesättigte
Schütt	Schüttung
V	Volumen

9.4 Indizes (hochgestellt)

*	gesättigt
---	-----------

9.5 Kennzahlen

H	[-]	Henrysche Konstante
Re	[-]	Reynoldszahl ($u \cdot d_p / (\varepsilon \cdot \nu)$)
Sc	[-]	Schmidt-Zahl (ν / D)
Sh	[-]	Sherwood-Zahl ($\beta_{LS} \cdot d_p / D$)

9.6 Abkürzungen

BET	BET-Werte
Extr.	Extrudat
Gew.	Gewicht
LHSV [h ⁻¹]	Liquid hourly space velocity
Ni	Nickel
Vs.	Versus
STP	Standard Temperatur und Druck (1,013 bar, 25 °C)

Anhang

A Ergänzungen zur Versuchsanlage und zu den analytischen Methoden

Dieses Kapitel ergänzt das Kap. 4 dieser Arbeit. Einige der bereits in Kap. 4 angegebenen Sachverhalte werden hier bewußt wiederholt, um das Lesen zu erleichtern.

A.1 Beschreibung der Anlagen

Die reaktionskinetischen Untersuchungen der Hydrierung von 1-Octen wurden in einem Rüttelreaktor durchgeführt. Die in Abb. 4-2 bereits angegebene schematische Darstellung des Rüttelreaktors wird hier näher erklärt (Abb. A-1).

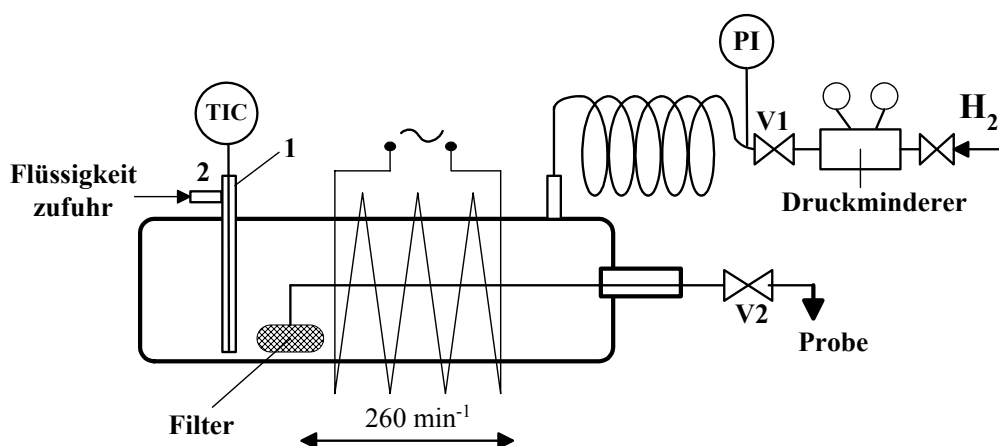


Abb. A-1: Schematische Darstellung des Rüttelreaktors

Die Anlage ist für Reaktionsdrücke bis 200 bar ausgelegt. Für den Versuch stehen reiner Wasserstoff (Linde AG/Westfalen AG) und reines 1-Octen (Aldrich) zur Verfügung. Der Reaktor wird mit einem Heizdraht erhitzt. Die Temperatur wird mittels eines Thermoelements (Ni/CrNi-Thermocouples), das am Eingang (1) tief den Reaktor hineinragt, durch den Temperaturregler - TIC (Temperatur Indication and Control) gemessen bzw. kontrolliert. Der Wasserstoffdruck wird durch den Druckminderer – PI (Manometer) und das Ventil V1 im System konstant eingestellt. Die Flüssigkeit wird durch Einspritzen (Eingang 2) in das System gebracht. Die Probeentnahme erfolgt durch das Feinventil (V2).

Das in Abb. 4-4 dargestellte Anlagenfließbild mit zwei Reaktoren (Rieselbettreaktor, Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger) zeigt die wesentlichen Anlagenteile.

Rieselbettreaktor: Die in Abb. 4-4 durch die gestrichelten Linien dargestellten Teile gehören zum Rieselbettreaktor. Die Anlage des Rieselbettreaktors besteht im wesentlichen aus der Gas- (V14, V21, V24 und V31) und Flüssigkeitsdosierung (5, 6, V12 und V17), einem mittels eines Heizdrahtes erhitzten Festbettreaktor, einem Wärmetauscher (2 a) und, der Produktabtrennung (V3, V4, V16, V17, 8, 9 und 13).

Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger: Die im Abb. 4-4 durch die durchgezogenen Linien dargestellten Teile gehören zum Zweiphasenreaktor. Hier wird das Gas nicht direkt in den Reaktor geleitet, sondern muss erst im Sättiger mit der Flüssigkeit (1-Octen/Octan Mischung) vermischt und gelöst werden. Dann wird die gasgesättigte Flüssigkeit in den Reaktor geleitet. Der Festbettreaktor wird ansonsten - wie in Abb. 2 - 14 in Kap. 2-6 beschrieben - betrieben.

Die Bestimmung des gelösten Wasserstoffs am Eingang und am Ausgang des Reaktors erfolgt dadurch, dass an beiden Stellen mit einer Spritze ein bestimmtes Volumen (V_{ges}) der Mischung vom Gas (hier Wasserstoff) und der Flüssigkeit (V_L) gemessen wird. V_{ges} ist das Volumen, das beim Umgebungsdruck (ca. 1 bar) von der Flüssigkeit und dem aus der Flüssigkeit bei der Entspannung entweichenden Wasserstoff eingenommen wird:

$$\chi_{ein} \text{ oder } \chi_{aus} = \frac{V_{ges} - V_L}{V_L \cdot p_{H_2}} \left[\frac{m_{Gas}^3}{m_L^3 \cdot \text{bar}} \right] \quad (\text{A.1-1})$$

A. 2 Katalysatoraktivierung

Der Ni-Katalysator wird wie folgt aktiviert: In den Rüttelreaktor wurde erst die für den Versuch benötigte Menge des Katalysators eingebracht und dann wird mit durchströmendem Wasserstoff unter konstantem Druck (2 bis 3 bar) 0,5 bis 1 Stunde reduziert. Der Versuch wurde durchgeführt, indem der Reaktor unter der Wasserstoffatmosphäre mit Flüssigkeit gefüllt wurde.

Der Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger wurde zunächst die benötigte Menge des Katalysators eingefüllt, und dann unter einer Durchströmung mit Wasserstoff ca. 3 Stunden reduziert. Danach wurde die Anlage mit der Flüssigkeit gefüllt oder unter Wasserstoffatmosphäre gelassen, um eine Desaktivierung zu vermeiden.

A. 3 Analytik

Gas-Chromatographie:

Die Versuchsergebnisse basierten hauptsächlich auf die gaschromatographische Analyse. Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts wurde bei folgenden Bedingungen bestimmt:

Gerät:	Sichromat 3 (Siemens)
Säule:	35 m FS-Se54-CS (Gaschromatographie-Service)
Temperaturprogramm:	70 °C isotherm
VDT:	250 °C
Temperatur am Gasdosierventil:	160 °C
Trägergas:	Stickstoff (N ₂)
Trägergasvordruck:	1.0 bar
Probenmenge:	0,14 µl
Detector:	Flammenionisationsdetektor (FID); 300 °C
Integrator:	HP LAS 3359

BET-Messung:

Die charakteristischen Größen, wie die spezifische innere Oberfläche, das Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser des Katalysators (NISAT 1,5mm CDS Extr. RS, Süd-Chemie) wurden durch die BET-Methode bestimmt.

Gerät:	Gemini 539 (Micromeritics)
Gas:	Stickstoff
Temperatur	-196 °C
Evak. -Geschwindigkeit:	300 mm Hg/min
Sättigungsdruck:	752,68 mm Hg
Pump-Dauer:	3,0 min

Tab. A-1. Messbericht

Relativ- Druck	Druck (mm Hg)	Ads. Volumen (cm ³ /g STP)	Relativ- Druck	Druck (mm Hg)	Ads. Volumen (cm ³ /g STP)
0,0503	34,54	51,655	0,9000	677,39	174,748
0,0903	67,44	57,197	0,9300	699,96	186,732
0,1301	97,21	61,830	0,9500	715,04	196,091
0,1703	127,22	66,23	0,9614	723,60	198,462
0,2102	156,99	70,607	0,9791	736,95	210,488
0,2504	187,04	74,923	0,9838	740,51	210,477
0,3004	224,38	80,35	0,9953	749,14	231,625
0,3503	261,63	85,906	1,0025	754,55	231,406

0,4003	299,05	91,711	1,0024	754,48	230,837
0,4505	336,48	97,560	1,0003	752,89	211,617
0,5003	373,75	103,243	0,9863	742,36	240,779
0,5503	411,04	109,455	0,9801	737,70	239,348
0,6002	448,31	116,013	0,9502	715,16	224,585
0,6502	485,7	122,883	0,8502	639,96	177,429
0,7002	527,05	130,972	0,7503	564,70	152,303
0,7501	564,59	139,074	0,6503	489,47	135,281
0,8001	602,24	148,220	0,5503	414,18	122,152
0,8500	639,78	159,974			

In Abb. A-2 und A-3 sind die Messwerte graphisch dargestellt.

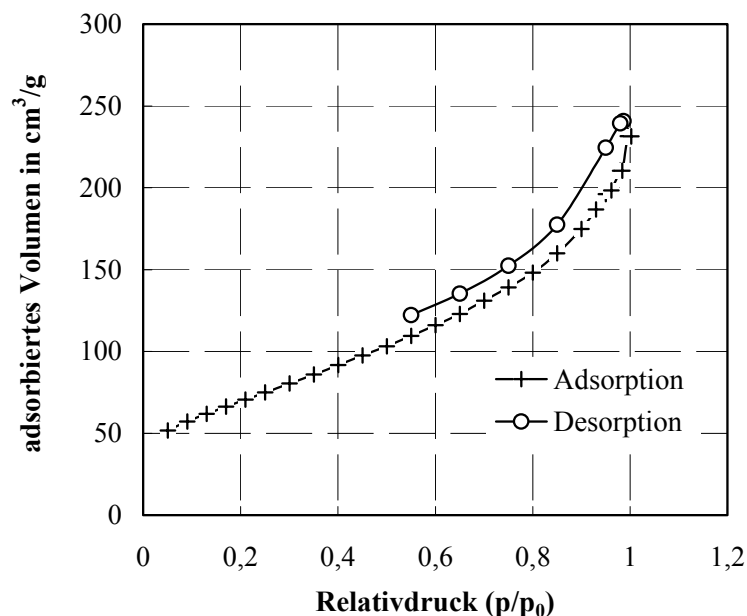


Abb. A-2: Adsorptions- und Desorptionskurven bei der BET-Messung (Katalysator: NISAT, Südchemie, $d_p = 0,7 \text{ mm}$, $m_{Kat} = 0,48 \text{ g}$)

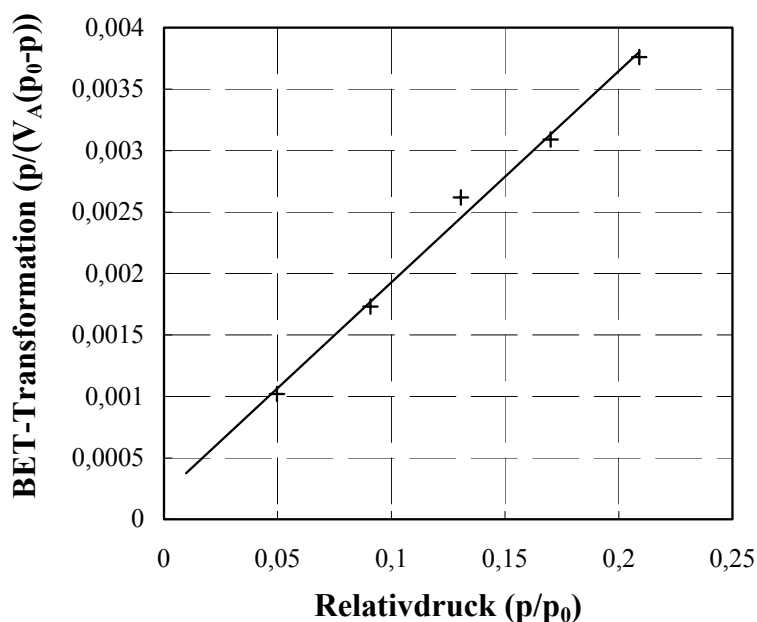
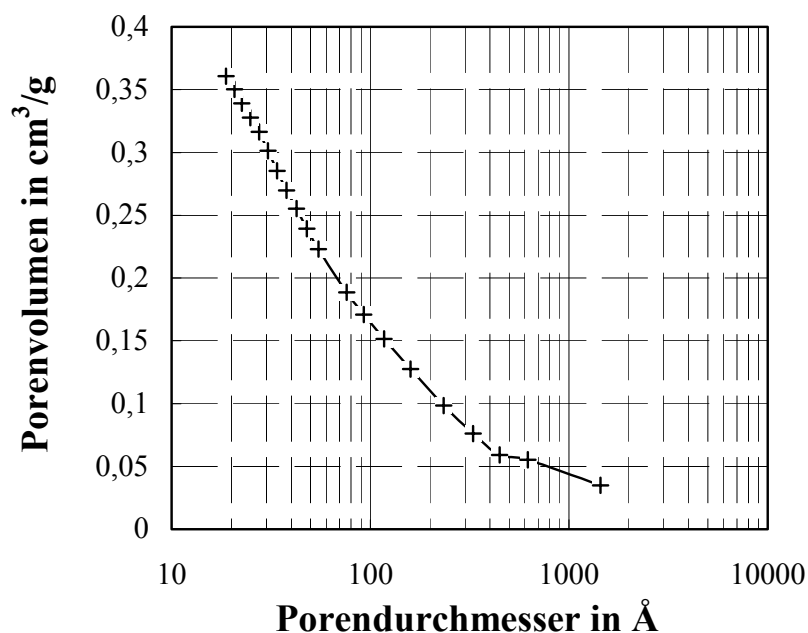


Abb. A-3: Spezifische innere Oberfläche des Ni-Katalysators bestimmt durch Mehr-Punkt-BET-Messung (Katalysator: NISAT, Südchemie, $d_p = 0,7 \text{ mm}$, $m_{Kat} = 0,48 \text{ g}$, V_A ist das Volumen der adsorbierten Gasmenge)

Tab. A-2. BJH-Porenradienverteilung aus der Adsorptions-Isotherme

$$t = 3,5400 [-5,0000/\ln(P/P_o)]^{0,3330}$$

Durchmesser- intervall (Å)	Mittl. Durchm. (Å)	Inkrement. Poremvolum. (cm ³ /g)	Kumuliert. Poremvolum. (cm ³ /g)	Inkrement. Porenfl. (m ² /g)	Kumuliert. Porenfl. (m ² /g)
4115,1 - 1216,4	1440,9	0,034986	0,034986	0,971	0,971
1216,4 - 519,3	621,7	0,020263	0,055249	1,304	2,275
519,3 - 404,1	446,9	0,003887	0,059136	0,348	2,623
404,1 - 291,4	329	0,01687	0,076006	2,051	4,674
291,4 - 206,4	233,9	0,022433	0,098439	3,836	8,51
206,4 - 139,4	159,4	0,029002	0,127441	7,278	15,788
139,4 - 105,4	117,3	0,024099	0,15154	8,219	24,008
105,4 - 84,6	92,5	0,019325	0,170865	8,36	32,368
84,6 - 70,5	76,1	0,017853	0,188718	9,382	41,749
70,5 - 59,4	54,8	0,016619	0,223023	12,122	53,837
59,4 - 51,6	48	0,016339	0,239362	13,616	67,452
51,6 - 45,4	42,5	0,015834	0,255196	14,911	82,363
45,4 - 40,3	37,9	0,0146	0,269796	15,414	97,777
40,3 - 36,1	34	0,015623	0,285383	18,394	116,171
36,1 - 32,4	30,6	0,015849	0,301232	20,737	136,908
32,4 - 29,2	27,6	0,015148	0,31638	21,979	158,888
29,2 - 26,3	24,9	0,014647	0,327735	23,576	182,463
26,3 - 23,7	22,6	0,011354	0,33909	20,07	202,534
23,7 - 21,8	20,7	0,011288	0,350378	21,809	224,343
21,8 - 19,9	18,8	0,010294	0,360671	21,891	246,235

Abb. A-4: BJH-Porenradienverteilung aus der Adsorptions-Isotherme (Katalysator: NISAT, Südchemie, $d_p = 0,7$ mm, $m_{Kat} = 0,14$ g)

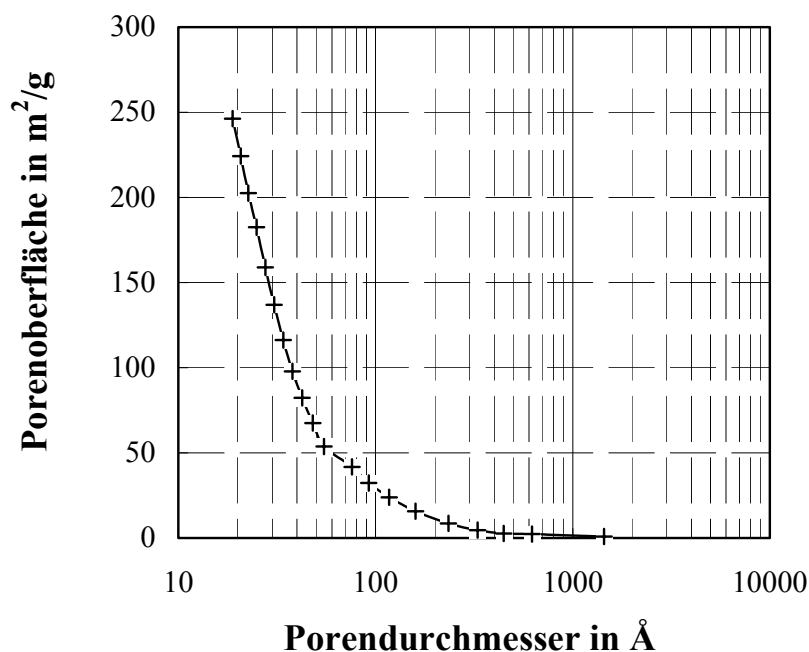


Abb. A-5: BJH-Porenradialverteilung aus der Adsorptions-Isotherme (Katalysator: NISAT, Südchemie, $d_p = 0,7 \text{ mm}$, $m_{\text{Kat}} = 0,14 \text{ g}$)

Tab. A-3. BJH-Porenverteilung aus der Desorptions-Isotherme

$$t = 3,5400 [-5,0000/\ln(P/P_o)]^{0,3330}$$

Durchmesser- intervall (Å)	Mittl. Durchm. (Å)	Inkrement. Poremvolum. (cm³/g)	Kumuliert. Poremvolum. (cm³/g)	Inkrement. Porenfl. (m²/g)	Kumuliert. Porenfl. (m²/g)
1430,9 - 992,2	1132,9	0,002397	0,002397	0,085	0,085
992,2 - 405,4	484,5	0,026190	0,028587	2,162	2,247
405,4 - 139,7	164,1	0,096040	0,124627	23,413	25,660
139,7 - 84,7	98,1	0,052186	0,176813	21,279	46,939
84,7 - 60,3	67,9	0,037072	0,213885	21,842	68,781
60,3 - 46,3	51,1	0,029930	0,243815	23,422	92,203
46,3 - 36,9	40,3	0,051821	0,295635	51,408	143,611

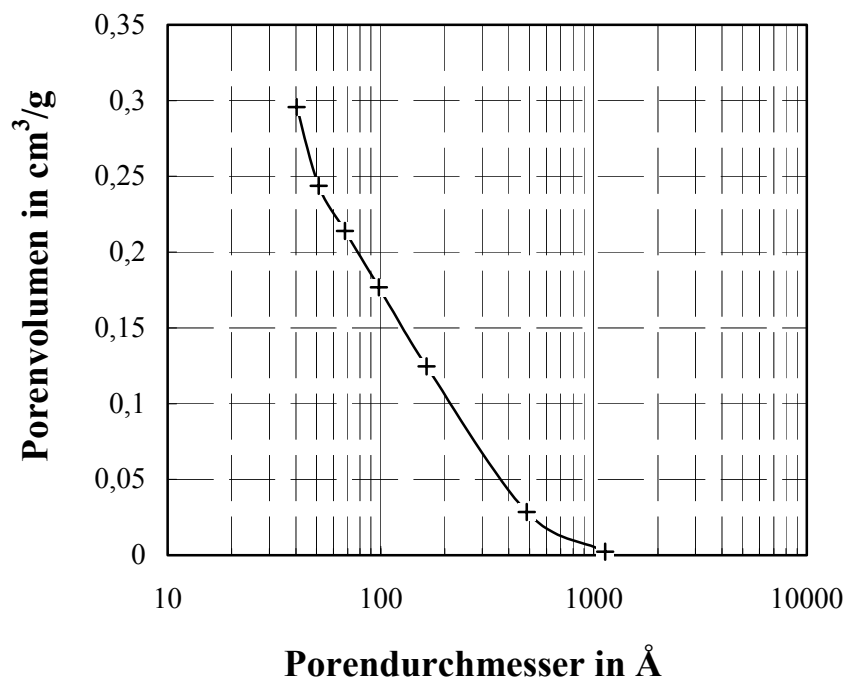


Abb. A-6: BJH-Porenverteilung aus der Desorptions-Isotherme (Katalysator: NISAT, Südchemie, $d_P = 0,7 \text{ mm}$, $m_{\text{Kat}} = 0,14 \text{ g}$)

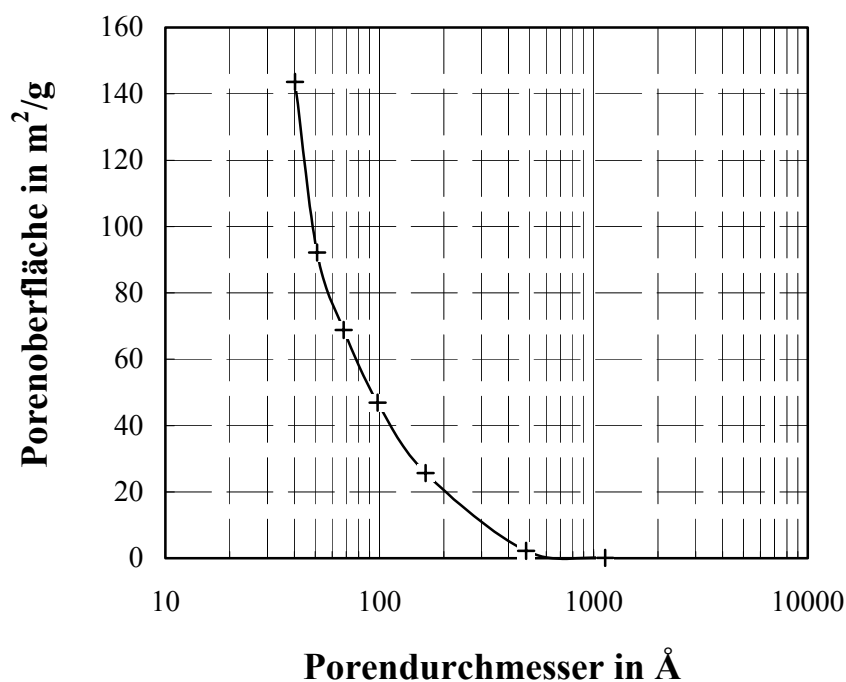


Abb. A-7: BJH-Porenverteilung aus der Desorptions-Isotherme (Katalysator: NISAT, Südchemie, $d_P = 0,7 \text{ mm}$, $m_{\text{Kat}} = 0,14 \text{ g}$)

Hg-Porosimetrie:

Die wichtigen Parameter des Ni-Katalysators, wie Porosität und Porenradienverteilung, wurden durch die Quecksilber-Porosimetrie analysiert.

Gerät:	Auto Pore III. 9400 (Micromeritics)
Penetrometer:	0617 – (10) 5 bulb, 1,131 Stem, Powder
Pen. Konstante:	21,630 $\mu\text{l/pF}$
Pen. Gewicht:	63,1896 g
Max. Hauptdruck:	0,030682 MPa
Pen. Volumen:	5,8920 ml
Kontaktwinkel:	130 Grad
Hg Oberflächenspannung:	485,0 Dyn/cm
Hg Dichte:	13,5335 g/ml

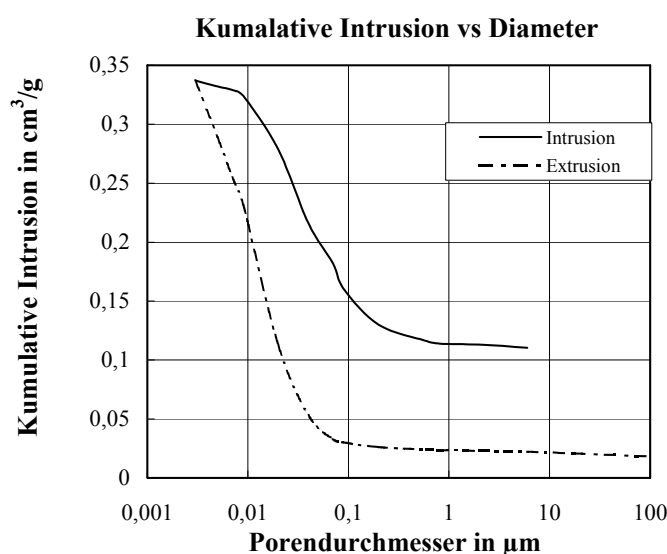


Abb. A-8: Porenvolumen durch die Analyse der Quecksilber-Porosimetrie
(Katalysator: NISAT, Südchemie; $d_p = 0,7 \text{ mm}$, $m_{Kat} = 1,82 \text{ g}$)

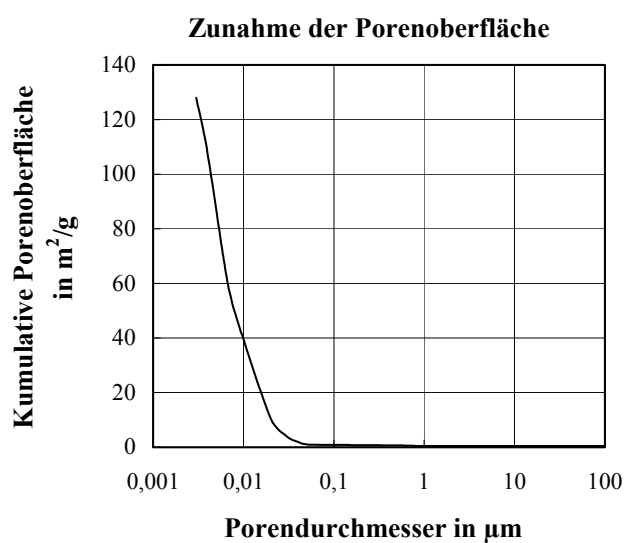


Abb. A-9: Porenoberfläche durch die Analyse der Quecksilber-Porosimetrie
(Katalysator: NISAT, Südchemie; $d_p = 0,7 \text{ mm}$, $m_{Kat} = 1,82 \text{ g}$)

B Ergänzungen zur Versuchsauswertung

B.1 Messwerte und Bestimmung einzelner Größen im Rüttelreaktor

Zur Auswertungen stehen folgende Messgrößen zur Verfügung.

- Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse (detektierte Flächeneinheiten; i = Octenisomere, Octan)	FE_i
- Katalysatormenge	m_{Kat}
- Partikeldurchmesser des Katalysators	d_p
- Reaktionszeit	t
- Reaktionsvolumen (Flüssigkeitsvolumen)	V_R
- Gesamtdruck	p_{ges}
- Temperatur im Reaktor	T_R

Alle Versuchsauswertungen und Graphiken erfolgten mit Hilfe des Programms Microsoft Excel 97 und Origin 5.0. Mit Hilfe der oben genannten Messwerte lassen sich die folgenden Größen berechnen.

Octenkonzentration:

Die Konzentration von Octen lässt sich aus den Flächeneinheiten der gaschromatographischen Analyse im Produkt berechnen. Da die Korrekturfaktoren für Octenisomere oder n-Octan vernachlässigt werden können, gilt für die Octenkonzentration:

$$C_{Oc} = \frac{FE_i}{\sum FE_i} \cdot \frac{\rho_{Oc}}{M_{Oc}} \quad (B.1-1).$$

Katalysatorkonzentration:

Die Katalysatorkonzentration lässt sich mit der Katalysatormenge und dem Reaktionsvolumen bzw. dem Flüssigkeitsvolumen berechnen:

$$C_{Kat} = \frac{m_{Kat}}{V_R} \quad (B.1-2).$$

Wasserstoffkonzentration:

Die Wasserstoffkonzentration wird durch die Wasserstofflöslichkeit bei der Versuchstemperatur ($T_R = 100 \text{ °C}$) und dem Wasserstoffpartialdruck berechnet. Der Wasserstoffpartialdruck ist die Differenz von Gesamtdruck und Flüssigkeitspartialdruck, der hier etwa 0,5 bar ist.

$$C_{H_2}^* = \chi_{H_2} \cdot p_{H_2} \quad (\text{B.1-3}).$$

Die Löslichkeit χ_{H_2} ergibt einen Wert $0,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{bar})$ bei 100°C und wurde für die weiteren Auswertungen benutzt.

modifizierte Verweilzeit:

Aus jedem Versuchsergebnis wurde die Kurve ($C_{\text{Oc,aus}} = f(\tau)$) aufgestellt, wobei C_{Oc} die Octenkonzentration im Produkt und τ die modifizierte Verweilzeit ist. τ lässt sich mit der Katalysatorkonzentration im Rüttelreaktor und der Reaktionszeit wie folgt berechnen:

$$\tau = \frac{t \cdot m_{\text{Kat}}}{V_L} \left[\frac{\text{s} \cdot \text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (\text{B.1-4}).$$

B.2 Bestimmung der reaktionskinetische Parameter der Octenhydrierung im Rüttelreaktor

Zur Berechnung der reaktionskinetischen Parameter wurde angenommen:

- Die Reaktionstemperatur ist im Reaktor konstant.
- Volumenveränderungen der Reaktionsmischung und eine Änderung der Katalysatorkonzentration bei der Probennahme können vernachlässigt werden.

Intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit:

Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit bei einem konstanten Druck von Wasserstoff wird wie folgt bestimmt:

$$r_m = -\frac{dC_{\text{Oc}}}{d\tau} = k_m(T) \cdot C_{\text{Oc}}^n \text{ bzw. } r_m = \ln k_m + n \cdot \ln C_{\text{Oc}} \quad (\text{B.2-1}).$$

In der Konstanten $k_m(T)$ „steckt“ somit noch ein möglicher Einfluss des Wasserstoffs. Die Reaktionsordnung für Octen wird aus Messreihen bestimmt, in denen jeweils nur die Octenkonzentration bei ansonsten konstant gehaltenen Versuchsparametern verändert wird.

Intrinsische Geschwindigkeitskonstante:

Für die Bestimmung der intrinsischen Kinetik gilt der folgende formalkinetische Ansatz:

$$r_m = \frac{k_1 \cdot C_{\text{Oc}} \cdot C_{H_2}}{1 + k_2 \cdot C_{H_2}} \quad (\text{B.2-2}).$$

Die Konstante k_1 hängt noch von der Reaktionstemperatur ab. Aus diesem Verhalten kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden:

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{B.2-3}).$$

Effektive Geschwindigkeitskonstante

Die effektive Geschwindigkeitskonstante hängt vor allem bei größeren Katalysatorpartikeln von Stofftransporteffekten. In der vorliegenden Arbeit wird die effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{m, \text{eff}}$ wie folgt bestimmt:

$$k_{m, \text{eff}} = \frac{1}{(\beta_{LS} \cdot A_{LS})^{-1} + (\eta_{Pore} \cdot k_m)^{-1}} \quad (\text{B.2-4}),$$

mit:

β : Stoffübergangskoeffizient [m/s]

A_{LS} : massenbezogene spezifische äußere Oberfläche des Katalysators [m^2/kg]

η : Porennutzungsgrad [-]

Der Stoffübergangskoeffizient lässt sich mit Sherwoodzahl bestimmen. Für Einzelpartikel wird die Sherwood-Zahl wie folgt bestimmt:

$$Sh = 2 + 0,664\sqrt{\text{Re}} \cdot \sqrt[3]{Sc} \quad (\text{B.2-5}).$$

Hierbei ist:

Sh: Sherwood-Zahl ($Sh = \frac{\beta \cdot d_P}{D_{ij}}$) [-],

Sc: Schmidt-Zahl ($Sc = \frac{\nu}{D_{ij}}$) [-],

Re: Reynolds-Zahl ($Re = \frac{u_L \cdot d_P}{\nu}$) [-],

d_P : Partikeldurchmesser [m],

D_{ij} : Diffusionskoeffizient der fluiden Komponente (gelöster Wasserstoff, Octan) in der Mischung [m^2/s],

u_L : Leerrohrgeschwindigkeit [m/s],

ν : kinematische Viskosität der Reaktionsmischung, [m^2/s]

Die minimale Sherwood-Zahl ergibt sich für den Stoffübergang an kugelförmige Einzelpartikel zu $Sh_{\min} = 2$.

Wenn die Reaktion nur durch die Porendiffusion bestimmt wird, hängt die effektive Geschwindigkeitskonstante nur vom Porennutzungsgrad und wird wie folgt ermittelt:

$$\eta_{Pore} = \frac{k_{m,eff}}{k_m} = \frac{\tanh \Phi'_{Oc}}{\Phi'_{Oc}} \quad (B.2-6).$$

Für das modifizierte Thiele-Modul für kugelförmige Partikel gilt bei hohen Wasserstoffpartialdrücken ($k_m = k_1/k_2$):

$$\Phi'_{Oc} = \frac{d_P}{6} \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot \rho_p}{k_2 \cdot D_{eff,Oc}}} \quad (B.2-7).$$

B.3 Meßwerte und Bestimmung einzelner Größen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger

Zur Auswertung stehen folgende Meßgrößen zur Verfügung:

- Katalysatormenge	m_{Kat}
- Schüttungsvolumen	V_R
- Reaktordurchmesser	d_R
- Partikeldurchmesser des Katalysators	d_p
- Gesamtdruck	p_{ges}
- Temperatur am Eingang	T_{ein}
- Temperatur am Ausgang	T_{aus}
- Feedstrom	Q_{Feed}
- Recyclestrom	Q_{Rec}

Kreislaufverhältnis:

Das Kreislaufverhältnis lässt sich mit dem Feed- und Recyclestrom berechnen.

$$R = \frac{Q_{Rec}}{Q_{Feed}} \quad (B.3-1).$$

Strömungsgeschwindigkeit:

Für die Leerrohrgeschwindigkeit gilt:

$$u_L = \frac{Q_{\text{Rec}} + Q_{\text{Feed}}}{\pi \cdot d_R / 4} \quad (\text{B.3-2}).$$

Hierbei ist d_R Reaktordurchmesser.

modifizierte Verweilzeit:

Bei reaktionskinetischen Untersuchungen in Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger ergibt sich aus dem Verhältnis der Katalysatormasse zum Gesamtvolumenstrom die modifizierte Verweilzeit je Reaktordurchgang:

$$\tau_{m,R} = \frac{m_{\text{Kat}}}{(Q_{\text{Feed}} + Q_{\text{Rec}})} \left[\frac{\text{s} \cdot \text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (\text{B.3-3}).$$

und für den gesamten Reaktor:

$$\tau_m = \frac{m_{\text{Kat}}}{Q_{\text{Feed}}} \left[\frac{\text{s} \cdot \text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (\text{B.3-4}).$$

Der LHSV-Wert entspricht dem Verhältnis von Reaktorvolumen zu Feedstrom (V_R/Q_{Feed}).

Octenkonzentration (am Reaktoreintritt) nach der Mischung:

Die Octenkonzentration am Reaktoreintritt nach der Mischung des Eduktstromes mit der im Kreislauf geführten Flüssigkeit wird durch das Kreislaufverhältnis bestimmt:

$$C_{\text{Oc},\text{ein},R} = \frac{C_{\text{Oc},\text{ein}} + R \cdot C_{\text{Oc},\text{aus}}}{1 + R} \quad (\text{B.3-4}).$$

Umsatzgrad:

Der Gesamtumsatzgrad ergibt sich aus der Octenkonzentration am Reaktoraustritt und der Octenkonzentration im Eduktstrom:

$$X = \frac{C_{\text{Oc},\text{ein}} - C_{\text{Oc},\text{aus}}}{C_{\text{Oc},\text{ein}}} = 1 - e^{-k_m \cdot \tau_m} \quad (\text{B.3-5}).$$

Der (geringere) Umsatzgrad je Reaktordurchgang ist für die Kreislauffahrweise definiert als:

$$X_R = \frac{C_{\text{Oc},\text{ein},R} - C_{\text{Oc},\text{aus}}}{C_{\text{Oc},\text{ein},R}} = 1 - e^{-k_m \cdot \tau_{m,R}} \quad (\text{B.3-6}).$$

B.4 Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter der Octenhydrierung im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger

Zur Berechnung der reaktionskinetischen Parameter wurde angenommen:

- Der Reaktor kann als idealer Rohrreaktor betrachtet werden.
- Die Reaktionstemperatur ist im Reaktor konstant.

Effektive Reaktionsgeschwindigkeit je Reaktordurchgang:

Wenn die Konzentrationsdifferenz am Eingang und am Ausgang klein ist, kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt bestimmt werden:

$$r_m = \frac{Q_{ges} \cdot (C_{ein,R} - C_{aus})}{m_{Kat}} = \frac{Q_{feed} \cdot (1+R) \cdot (C_{ein,R} - C_{aus})}{m_{Kat}} = \frac{C_{ein,R} - C_{aus}}{\tau_{m,R}} \quad (\text{B.4-1}).$$

Effektive Geschwindigkeitskonstante bzw. Stoffübergangskoeffizient für eine Kugelschüttung:

Die effektive Geschwindigkeitskonstante wird wie oben geschrieben berechnet. Nur die Bestimmung der Sherwood-Zahl für den Festbettreaktor ist hier unterschiedlich im Vergleich zum einzelnen Katalysatorpartikel /121/:

$$Sh = [1 + 1,5(1 - \varepsilon)] \cdot (Sh_{\min} + \sqrt{Sh_1^2 + Sh_2^2}) \quad (\text{B.4-2}).$$

Hierbei spielt nur bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten der Term Sh_1 :

$$Sh_1 = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} (Sc^{2/3} - 1)} \quad (\text{B.4-3})$$

eine wichtige Rolle und kann hier vernachlässigt werden. Der zweite Term (Sh_2) lässt sich wie folgt bestimmen:

$$Sh_2 = 0,664 \cdot \sqrt{Re} \cdot \sqrt[3]{Sc} \quad \text{mit } Re = \frac{u_L \cdot d_P}{\nu \cdot \varepsilon_R} \quad (\text{B.4-4}).$$

Hierbei ist ε_R die Porosität der Festbettschüttung und ergibt einen Wert von etwa 0,4.

Nach Gl. (B.4-2) ergibt sich für die Sherwoodzahl für die Kugelschüttung mit der Porosität $\varepsilon = 0,4$:

$$Sh = 1,9 \cdot (2 + 0,664 \sqrt{Re} \cdot \sqrt[3]{Sh}) \quad (\text{B.4-5}).$$

Für den Stoffübergangskoeffizienten gilt somit für eine Kugelschüttung:

$$\beta = \frac{D_{ij}}{d_P} \cdot Sh = \frac{D_{ij}}{d_P} \cdot 1,9 \cdot (2 + 0,664 \sqrt{Re} \cdot \sqrt[3]{Sh}) \quad (\text{B.4-6})$$

C Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen

C.1 Strukturelle Parameter des Katalysators: Porosität, Porenradienverteilung und spezifische Oberfläche

Zur Charakterisierung von Katalysatoren steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Die wichtigsten strukturellen Parameter von Katalysatoren sind die spezifische innere Oberfläche, die äußere Oberfläche, die Porosität, die Porenradienverteilung und die Tortuosität. Zur Bestimmung der Porenradienverteilung bedient man sich der Stickstoff-Kapillarkondensation, der Quecksilber-Porosimetrie und der Elektronenmikroskopie /139/. Zur Oberflächenvermessung verwendet man vor allem die Gas-Adsorption (BET-Methode, N₂-Adsorption), die Quecksilber-Porosimetrie, die Röntgendiffraktometrie, die Flüssigphasenadsorption sowie die Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie /139 - 141/.

Die Porosität und die Porenradienverteilung können durch verschiedene Methoden (BET-Methode und die Quecksilber-Porosimetrie) definiert werden. Durch BET-Messungen /142/ können Poren mit Durchmessern bis etwa 100 nm analysiert werden. In der Praxis wird die Quecksilber-Porosimetrie meist im Porengrößenbereich von ca. 5 bis 15000 nm bei relativ hohen Drücken (bis 3500 bar) angewendet /143/.

Um die verschiedenen Parameter durch die oben genannten analytischen Methoden zu charakterisieren, müssen allerdings die Geometrie und die physikalischen Größen des Katalysators bekannt sein. Die wichtigsten Parameter eines Katalysatorpartikels sind die scheinbare Dichte und die wahre Dichte:

$$\rho_{schein} = \frac{m_{Part}}{V_{Part}} \quad (C.1-1) \quad \text{und} \quad \rho_{Part} = \frac{m_{Part}}{V_{Part} - V_{Pore}} \quad (C.1-2).$$

Auf der Basis der obigen Gleichungen folgt für die Porositätsbestimmung eines Katalysatorpartikels:

$$\varepsilon_P = 1 - \frac{\rho_{schein}}{\rho_{Part}} = 1 - \frac{m_{Part} \cdot (V_{Part} - V_{Pore})}{m_{Part} \cdot V_{Part}} = \frac{V_{Pore}}{V_{Part}} \quad (C.1-3).$$

Neben den Parametern für einzelne Körner wird der Festbettreaktor noch weiter durch die Schüttdichte und die Schüttungsporosität charakterisiert:

$$\varepsilon_{Schütt} = 1 - \frac{\rho_{schein}}{\rho_{Schütt}} = 1 - \frac{m_{Kat} \cdot (V_{Schütt} - V_{Hohlraum})}{m_{Kat} \cdot V_{Schütt}} = \frac{V_{Hohlraum}}{V_{Schütt}} \quad (C.1-4).$$

Experimentelle Bestimmung der Porosität

Methode A: Eine bestimmte Katalysatormenge wurde gewogen und im Trockenschrank etwa 17 Stunden getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Gewicht erneut bestimmt. Anschließend wurde der trockene Katalysator in Wasser getränkt. Das Katalysatorvolumen (0,6 ml) wurde dann aus dem Unterschied des Gesamtvolumens ($V_{Wasser} + V_{Kat} = 3,6$ ml) und des Wasservolumens (3 ml) berechnet. Danach wurde die Porosität durch das Verhältnis vom Porenvolumen (0,34 ml), das durch den Unterschied zwischen dem feuchten und trockenen Katalysator definiert wird, zu dem Katalysatorvolumen ermittelt.

Die Porosität eines Katalysatorpartikels ist durch das Verhältnis zwischen dem Porenvolumen und dem Gesamtvolumen des Katalysatorpartikels definiert. Für die experimentelle Bestimmung der Porosität des Ni-Katalysators wurde angenommen, dass beim Tränken der Katalysatorpartikel in Wasser alle Poren mit Wasser gefüllt werden. Das Porenvolumen entspricht somit dem Wasservolumen in den Poren. Daraus ergab sich nach Gl. 5-3 ein Wert von ε_P von 0,53.

Tab. C-1: Katalysator: NISAT, 1,5mm, CDS Extr. RS von Süd-Chemie. $m_{kat}=1,05$ g nach dem Trocknen $m_{kat} = 1,0239$ g

$m_{trock. kat}$ g	$m_{Wasser+kat}$ g	$V_{ges Wasser}$ cm^3	$V_{Wasser+kat}$ cm^3	V_{Kat} cm^3	V_{Pore} cm^3	ε_P (durchschnittlich)
1,0239	1,3634	3	3,6	0,6	0,3395	0,53

Methode B: Die BET-Messung (s. Anhand A) ergibt einen praktisch mit Methode A identischen Wert für ε_P von 0,54.

Tab. C-2: Katalysator: NISAT, 1,5mm, CDS Extr. RS von Süd-Chemie.

Dichte ρ , g/ cm^3	V_{ges} , cm^3/g	$V_{pore (BET)}$, cm^3/g	ε_P
1,5	0,67	0,36	0,54

Methode C: Durch die Quecksilber-Porosimeter-Analyse (Hg-Porosemetrie-AutoPore III der Firma Micromeritics) wurde die Porosität zu 50 % bzw. zu 0,5 bestimmt. Die Ergebnisse sind im Anhang A wiedergegeben.

Bestimmung der Porenradienverteilung

Das in dieser Arbeit verwendete Quecksilber-Pososimeter misst Porenradien im Bereich von 1 bis 10^6 nm, entsprechend einem Druck von 0 bis 0,3 bar. Der durchschnittliche Porendurchmesser wurde durch das Quecksilber-Pososimeter zu 10 nm und durch BET-Methode zu 5,7 nm bestimmt. Die Beschreibungen zu den entsprechenden Methoden und die Porenradienverteilung des Katalysators sind im Anhang A angegeben.

Bestimmung der inneren und der äußeren Oberfläche des Ni-Katalysators

Durch die Mehrpunkt-BET-Methode wurde die innere (spezifische) Oberfläche des Katalysators zu $250 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Sie erfolgte bei -196°C und Drücken zwischen 0 und 1 bar mit adsorbiertem Stickstoff in einem Gemini-Gerät der Firma Micromeritics. Die im Anhang A (Tab. A-1 bis A-3 und Abb. A-2 bis A-7) gezeigten Analysenergebnisse wurden durch die Software StarDriver Version 1.01 ausgewertet.

Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von 1-Octen und Wasserstoff:

Die molekularen Diffusionskoeffizienten von 1-Octen und von Wasserstoff für die bestimmten Temperaturen werden durch die Gl. (5-1) ermittelt. Die zu dieser Bestimmung benötigten Parameter wie Molvolumen von 1-Octen und Wasserstoff, die Dichte der Lösung und die kinematische Viskosität sind in Tab. C-3 und C-4 wiedergegeben.

Tab. C-3: Molvolumen von 1-Octen und Wasserstoff

V_b (1-Octen), $\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol}$			V_b (Wasserstoff)
Kohlenstoff	Wasserstoff	V_b	
14,8	3,7	177,6	14,3

Für das flüssige 1-Octen (C_8H_{16}) ist $V_b = 14,8 \cdot 8 + 3,7 \cdot 16 = 177,6 \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol}$ und für das gasförmige Wasserstoffmolekül ergibt V_b einen Wert von $14,3 \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol}$.

Tab. C-4: Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen

T, °C	T, K	1/T, K^{-1}	μ , Poise (n-Octan)	ρ , g/cm^3 (n-Octan)	ν , cm^2/s (n-Octan)	D_{Oc} , cm^2/s	$D(\text{H}_2)$, cm^2/s
0	273,15	0,00366	0,0070	0,718	9,791E-03	1,37E-05	6,22E-05
10	283,15	0,00353	0,0061			1,64E-05	7,43E-05
20	293,15	0,00341	0,0054	0,702	7,692E-03	1,92E-05	8,69E-05
30	303,15	0,00330	0,0048			2,24E-05	1,01E-04
40	313,15	0,00319	0,0043	0,686	6,239E-03	2,58E-05	1,17E-04
50	323,15	0,00309	0,0039			2,96E-05	1,34E-04
60	333,15	0,00300	0,0035	0,669	5,232E-03	3,36E-05	1,52E-04
80	353,15	0,00283	0,0029	0,653	4,456E-03	4,29E-05	1,94E-04
100	373,15	0,00268	0,0025	0,635	3,858E-03	5,38E-05	2,44E-04
120	393,15	0,00254	0,0021			6,68E-05	3,03E-04

Aus den Gl. (5-1) und (5-3) kann die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur graphisch dargestellt werden (Abb. C-1). Aus der Steigung ($E_{A,\text{Diff}}/R = 1405,6 \text{ K}^{-1}$) kann die Aktivierungsenergie der Diffusionsvorgänge zu 11,7 kJ/mol bestimmt werden.

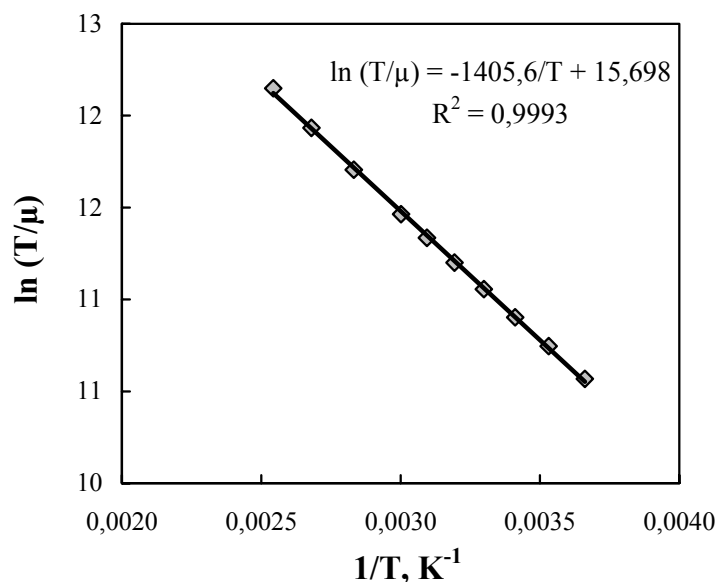


Abb. C-1: Verhältnis zwischen der Viskosität und der Temperatur (Wilke-Chang Korrelation)

Experimentelle Bestimmung der Tortuosität

Im wesentlichen wurde zur Ermittlung des Labyrinthfaktors die Kinetik des Austausches von flüssigem n-Hexan in Poren gegen n-Heptan untersucht. Dazu wurden mit n-Hexan getränkte Katalysatorpartikel zum Zeitpunkt $t = 0$ in 30 cm^3 n-Heptan mit Magnetrührern in Bewegung gesetzt. Dadurch werden die Moleküle der beiden Flüssigkeit ausgetauscht. Flüssigkeitsproben wurden zu verschiedenen Zeitabständen entnommen und das Verhältnis $X_{C6}/X_{C6,\text{Inf}}$ gaschromatographisch analysiert. Der Verlauf des Molenbruchs von n-Hexan in der freien flüssigen Phase als Funktion von der Wurzel aus der Zeit wurde in Abb. 5-2 für das Beispiel des angewandten Katalysators dargestellt.

C.2 Messwerte der kinetischen Untersuchungen zur Octenhydrierung im Rüttelreaktor

Tab. C-5: Einfluss der Katalysator- und Octenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von 1-Octen (Katalysator: NISAT, 1,5 mm CDS. Extr. RS, Süd-Chemie; $d_p = 45 \mu\text{m}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_R = 60 \text{ cm}^3$; Rüttelreaktor)

Zeit, min	1-Octen C_{Oc} , Gew. %	$C_{\text{Oc, ges}}$ Gew. %	T, $^\circ\text{C}$	P_{H_2} , bar
$m_{\text{Kat}} = 0,01 \text{ g}$				
0	94,810	96,20	100	6
20	46,201	57,08	100	6
40	11,697	26,965	100	6
60	1,917	11,36	99,5	6
80	1,136	6,030	100	6
100	0,779	3,150	100	6
120	0,440	1,336	100	6
$m_{\text{Kat}} = 0,03 \text{ g}$				
0	51,853	64,104	107	6
10	4,939	13,442	100	6
25	0,997	2,771	100	6
40	0,325	0,528	100	6
55	0,265	0,387	100	6
70	0,097	0,203	100	6
85	0,065	0,153	100	6
$m_{\text{Kat}} = 0,03 \text{ g}$				
0	95,72	96,662	99,4	6
15	73,93	78,861	100	5,9
30	34,60	46,296	100	6
45	9,368	24,242	100	6
60	2,349	14,381	100	6
$m_{\text{Kat}} = 0,05 \text{ g}$				
0	73,359	79,864	102	5,9
10	31,08	46,621	100	5,9
20	2,419	13,316	100	5,9
30	0,471	2,624	100	5,9
40	0,159	0,603	100	5,9
50	0,09	0,237	100	5,9
$m_{\text{Kat}} = 0,1 \text{ g}$				
0	3,976	4,132	100	6
10	0,365	0,365	100	5,9
20	0,229	0,229	100	6,1
28	0,115	0,115	100	6
36	0,045	0,045	100	6,1
$m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$				
0	1,763	1,8	98,5	6
10	0,348	0,348	100	6,1
20	0,177	0,177	100	6
28	0,119	0,119	99,5	6
36	0,071	0,071	100	6

m_{Kat} = 0,4 g

0	3,198	3,39	98,5	6
10	0,227	0,227	100	6,1
18	0,191	0,307	100	6
26	0,118	0,118	99,5	6
36	0,052	0,052	100	6

Partikeldurchmesser d_p = 0,35 mm, m_{Kat} = 0,12 g

0	94,021	96,264	108	5,9
10	64,985	74,296	100	5,9
20	33,734	50,107	100	5,9
30	2,742	17,881	100	5,9
40	0,713	5,744	100	5,9
50	0,191	0,826	100	5,9
60	0,075	0,224	100	5,9

Partikeldurchmesser d_p = 0,7 mm**m_{Kat} = 0,15 g**

0	97,537	99,698	100	6
20	81,717	86,33	100	6
40	22,84	37,56	100	5,9
58	3,475	12,067	100	6,1
75	0,74	2,466	100	6,1
90	0,259	0,648	100	6

m_{Kat} = 0,35g

0	95,606	97,457	99,2	6
15	53,242	65,211	100	6
30	4,463	13,45	100	6
45	0,608	1,668	100	6
60	0,225	0,352	100	6
75	0,052	0,052	100	6
90	0,027	0,027	100	6

m_{Kat} = 0,70g

0	91,638	95,089	100	6
10	7,792	29,429	100	6
25	1,036	3,803	100	5,9
40	0,488	0,733	100	6,1
55	0,075	0,116	100	6,1
70	0,033	0,033	100	6

m_{Kat} = 1,5 g

0	4,218	7,096	100	6
10	0,239	0,239	100	6,1
20	0,05	0,05	100	6

m_{Kat} = 3 g

0	26,688	2,76E+01	100	6
10	0,138	1,38E-01	100	6
20	0,04	4,00E-02	100	5,9
30	0,034	3,40E-02	100	6

Tab. C-6: Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Porennutzungsgrade (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $m_{Kat} = 0,05 - 0,35$ g; $T = 100$ °C; $p_{ges} = 7$ bar; $V_R = 60$ cm³; Rüttelreaktor)

Zeit, min	1-Octen C_{Oc} , Gew. %	Gesamt $C_{Oc, ges}$ Gew. %	T, °C	P_{H_2} , bar
$d_p = 40 - 50$ µm, $m_{Kat} = 0,05$ g,				
0	73,359	79,864	102	5,9
10	31,08	46,621	100	5,9
20	2,419	13,316	100	5,9
30	0,471	2,624	100	5,9
40	0,159	0,603	100	5,9
50	0,09	0,237	100	5,9
$d_p = 50 - 63$ µm, $m_{Kat} = 0,05$ g				
0	91,679	93,757	105	5,9
10	60,573	69,755	99,7	5,9
20	5,364	16,281	100	5,9
30	0,379	2,013	100	5,9
40	0,102	0,236	100	5,9
50	0,065	0,152	100	5,9
$d_p = 63 - 80$ µm, $m_{Kat} = 0,055$ g				
0	30,904	48,859	100	5,8
10	2,928	21,773	100	5,8
20	1,006	8,296	100	5,8
30	0,346	1,871	100	5,8
40	0,154	0,489	100	5,8
50	0,079	0,233	100	5,8
$d_p = 80 - 112$ µm, $m_{Kat} = 0,065$ g,				
0	22,71	44,32	100	5,7
15	2,542	16,076	100	5,7
30	0,371	2,565	99,7	5,7
40	0,125	0,524	100	5,7
50	0,064	0,173	100	5,7
60	0,041	0,107	100	5,7
$d_p = 140 - 160$ µm, $m_{Kat} = 0,1$ g				
0	92,143	94,764	101,7	5,9
10	57,907	69,217	100	5,9
20	18,907	39,217	100	5,9
30	2,239	16,692	100	5,9
40	0,645	5,551	100	5,9
50	0,163	0,821	100	5,9
60	0,087	0,211	100	5,9
$d_p = 200 - 250$ µm, $m_{Kat} = 0,101$ g				
0	94,137	96,109	102	5,9
10	70,116	79,005	100	5,9
20	41,578	57,914	100	5,9
30	11,212	34,212	100	5,9
40	2,565	19,479	100	5,9
50	0,796	7,681	100	5,9
60	0,275	1,761	100	5,9

$d_p = 315 - 400 \mu\text{m}$, $m_{\text{Kat}} = 0,12 \text{ g}$

0	95,354	99,023	102	5,9
10	78,834	85,743	100	5,9
20	59,839	72,104	100	5,9
30	34,377	53,295	100	5,9
40	8,707	32,964	100	5,9
50	1,754	17,871	100	5,9
60	0,74	7,262	100	5,9

Tab. C-7: Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Nutzungsgrade (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $m_{\text{Kat}} = 0,05 - 0,35 \text{ g}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $C_{\text{Oc}} < 10\%$; $V_R = 60 \text{ cm}^3$; Rüttelreaktor)

$d_p, \text{ mm}$	$k_{\text{m, eff}}, \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{min})$	Nutzungsgrad, %
0,7	21	14
0,35	57	38
0,225	67	44,7
0,15	91	60,3
0,09	130	86,7
0,07	140	93,3
0,057	154	100
0,045	144	96

Tab. C-8: Einfluss des Wasserstoffdruckes. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; Partikeldurchmesser: $d_p = 40 - 50 \mu\text{m}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_R = 60 \text{ cm}^3$; Rüttelreaktor)

t, min	C_{Oc} , Gew. %	T, $^\circ\text{C}$	P_{ges} , bar	τ , min $\cdot \text{g}/\text{cm}^3$
$m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$				
0	77,99	101,6	1	0,007
10	19,10	100	1	0,040
20	1,42	100	1	0,073
30	0,61	100	1	0,107
40	0,25	100	1,1	0,140
60	0,05	100	1,1	0,207
$m_{\text{Kat}} = 0,15 \text{ g}$				
0	1,86	100	1,5	0,075
15	0,21	100	1,6	0,113
30	0,03	100	1,5	0,150
$m_{\text{Kat}} = 0,05 \text{ g}$				
0	32,26	100	2	0,011
10	7,38	100	2	0,019
20	0,84	100	2	0,028
30	0,30	100	2	0,036
40	0,15	100	2	0,044
50	0,09	100	2	0,053
$m_{\text{Kat}} = 0,05 \text{ g}$				
0	92,94	100	3	0,000
15	37,29	100	3	0,013
25	11,08	100	3	0,021
35	1,91	100	3	0,029
45	1,23	100	3	0,038
55	0,72	100	3	0,046

m_{Kat} = 0,0509 g				
0	3,02	100	3	0,000
10	0,84	100	3	0,008
20	0,40	100	3	0,017
30	0,17	100	3	0,025
40	0,12	100	3	0,034
m_{Kat} = 0,0502 g				
0	12,11	102	4	0,000
10	0,45	100	4	0,008
20	0,14	100	4	0,017
30	0,07	100	4	0,025
40	0,05	100	4	0,033
50	0,04	100	4	0,042
m_{Kat} = 0,05 g				
0	73,36	102	5,9	0,003
10	31,08	100	5,9	0,011
20	2,42	100	5,9	0,019
30	0,47	100	5,9	0,028
40	0,16	100	5,9	0,036
50	0,09	100	5,9	0,044
m_{Kat} = 0,0501 g				
0	73,14	100,2	10	0,010
10	6,56	100	10	0,018
20	1,40	100	10	0,027
30	0,64	99,6	10	0,035
40		100	10	0,043
50	0,12	100	10,5	0,052
60	0,08	100	10,1	0,060
m_{Kat} = 0,0501 g				
0	23,65	100	15	0,022
10	2,21	100	15	0,030
20	0,38	100	15,4	0,038
30	0,26	99,6	14,8	0,047
40	0,14	100	15	0,055
50	0,08	100	15	0,063
60	0,04	100	15	0,072
m_{Kat} = 0,05 g				
0	10,58	98,4	50	0,017
9	0,259	100	50	0,024
18	0,185	100	50	0,032
27	0,14	100	49,5	0,039
36	0,07	100	49,5	0,047
45	0,03	100	49,5	0,054

Tab. C-9: Einfluss des Wasserstoffdruckes. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie;

Partikeldurchmesser: $d_p = 0,7 \text{ mm}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_R = 60 \text{ cm}^3$; Rüttelreaktor)

t, min	C_{OC}, Gew. %	T, °C	p_{ges}, bar	t, min · g/cm³
m_{Kat} = 0,3497 g				
0	97,457	99,2	6	0
15	65,211	100	6	0,087425
30	13,45	100	6	0,17485
45	1,668	100	6	0,262275
60	0,352	100	6	0,3497
75	0,052	100	6	0,437125
90	0,027	100	6	0,52455

m_{Kat} = 0,35 g				
0	96,491	101,5	10	0
15	48,165	100	10	0,0875
30	6,585	100	10	0,175
40	0,846	100	10,1	0,23333333
50	0,353	100	10,1	0,29166667
60	0,103	100	10	0,35
m_{Kat} = 0,35 g				
0	94,806	100,4	15	0
15	38,953	100	15	0,0875
30	4,701	100	15	0,175
45	0,475	100	15,3	0,2625
60	0,087	100	15	0,35
75	0	100	15,4	0,4375
m_{Kat} = 0,3497 g				
0	90,613	100	26	0,052455
15	11,521	100	25,9	0,13988
30	1,581	100	26	0,227305
45	0,226	100	26	0,31473
60	0,061	100	26,1	0,402155
75	0	100	26,1	0,48958

Tab. C-10: Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die effektive Geschwindigkeitskonstante der heterogen-katalysierten Hydrierung des 1-Octens. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $C_{Kat} = 0,00083 \text{ g}_{kat}/\text{cm}^3$ für $d_p = 40 - 50 \text{ }\mu\text{m}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_R = 60 \text{ cm}^3$; Rüttelreaktor)

P(H₂), bar	C(H₂), mol/cm³	r_m/C_{oct}, cm³ · g_{Kat}⁻¹ · min⁻¹
1,5	9,90E-06	35,2
2	1,32E-05	52,7
2,5	1,65E-05	143
3,5	2,31E-05	114
4,5	2,97E-05	140
6,5	4,29E-05	144
10,5	6,93E-05	145
15,5	1,02E-04	140
50,5	3,33E-04	150
$C_{Kat} = 0,0058 \text{ g}_{kat}/\text{cm}^3$ für $d_p = 0,7 \text{ mm}$		
0	0	0
6,5	4,290E-05	21
10,5	6,930E-05	22,8
15,5	1,023E-04	22,9
25,5	1,683E-04	22,5

Tab. C-11: Einfluss der Temperatur (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie, $d_p = 40 - 50 \mu\text{m}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$ und 16 bar ; $V_R = 60 \text{ cm}^3$; Rüttelreaktor)

t, min	$C_{(1\text{-Octen})}$, Gew. %	C_{O_2} , ges, %	t, min	$C_{(1\text{-Octen})}$, Gew. %	C_{O_2} , ges, %
$m_{\text{Kat}} = 0,05 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$			$m_{\text{Kat}} = 0,05 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 16 \text{ bar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$		
0	73,359	79,864	0	23,649	37,321
10	31,08	46,621	10	2,208	6,643
20	2,419	13,316	20	0,38	1,067
30	0,471	2,624	30	0,259	0,4
40	0,159	0,603	40	0,143	0,214
50	0,09	0,237	50	0,076	0,132
			60	0,037	0,037
$m_{\text{Kat}} = 0,05 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$			$m_{\text{Kat}} = 0,0505 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 16 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$		
0	23,028	36,523	0	82,827	85,721
10	4,301	18,885	15	24,047	35,522
20	1,483	11,991	25	3,545	15,866
30	1,077	7,797	35	1,669	11,101
40	0,73	4,413	45	1,266	8,299
50	0,5	2,547	55	1,024	5,858
60	0,291	1,149	65	0,835	4,223
70	0,164	0,566			
$m_{\text{Kat}} = 0,1 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$			$m_{\text{Kat}} = 0,105 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 16 \text{ bar}$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$		
0	53,316	61,062	0	28,987 ^(63°C)	36,2995 ^(63°C)
10	26,471	38,203	15	1,368	3,686
20	8,653	22,358	30	0,424	0,977
30	1,698	13,209	40	0,26	0,347
40	1,454	11,262	50	0,168	0,249
50	1,153	7,653	60	0,079	0,151
60	0,944	5,542			
$d_p = 0,7 \text{ mm}$					
$m_{\text{Kat}} = 0,35 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$			$m_{\text{Kat}} = 0,35 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 16 \text{ bar}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$		
0	95,606	97,457	0	91,402	94,806
15	53,242	65,211	15	21,581	38,953
30	4,463	13,45	30	0,881	4,701
45	0,608	1,668	45	0,22	0,475
60	0,225	0,352	60	0,043	0,087
75	0,052	0,052			
90	0,027	0,027			
$m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$			$m_{\text{Kat}} = 0,391 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 16 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$		
0	76,074	82,42	0	90,406	94,061
15	8,252	22,749	15	22,82	38,078
28	1,011	4,724	30	1,842	3,58
40	0,262	0,571	40	0,316	0,497
50	0,061	0,104	50	0,149	0,194
60	0,047	0,047	60	0,063	0,063
$m_{\text{Kat}} = 0,699 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$			$m_{\text{Kat}} = 0,625 \text{ g}$; $p_{\text{ges}} = 16 \text{ bar}$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$		
0	75,259	81,215	0	92,135	94,418
20	8,049	12,387	20	26,151	39,16
40	0,671	1,238	40	1,092	2,988
55	0,111	0,111	55	0,189	0,231
70	0,039	0,039	70	0,09	0,09
			85	0,032	0,032

Tab. C-12: Einfluss der Temperatur auf die effektive Geschwindigkeitskonstante der heterogen-katalysierten Hydrierung des 1-Octens. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie, $d_p = 45 \mu\text{m}$ und $0,7 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 7$ und 16 bar , $C_{\text{Oc}} < 10 \%$)

$p_{\text{ges}}, \text{bar}$	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$d_p = 0,7 \text{ mm}$ $d_p = 45 \mu\text{m}$	
			$k_{\text{eff}}, \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_{\text{eff}}, \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
7	333	0,00300	12	40
7	353	0,00283	20	66
7	373	0,00268	23	140
16	333	0,00300	11	43
16	353	0,00283	18,6	51
16	373	0,00268	22	135

C.3 Reaktionskinetische Untersuchungen zur Octenhydrierung im Rieselbett- und im Zweiphasenreaktor

In folgenden Tabellen sind die Ergebnisse aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit berücksichtigten Messungen wiedergegeben.

Tab. C-13: Die heterogen-katalysierte Hydrierung von 1-Octen im Rieselbettreaktor und im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie, $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{\text{ges}} = 26 \text{ bar}$; $T_{\text{ein}} \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$; C_{Oc}^* ist die mittlere Konzentration $(C_{\text{Oc, ein, R}} + C_{\text{Oc, aus}})/2$ im Reaktor)

m_{Kat}, g	$V_{\text{Kat}}, \text{cm}^3$	$T_{\text{ein}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{aus}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$Q_{\text{Rec}}, \text{ l/h}$	$Q_{\text{Feed}}, \text{ ml/h}$	$\text{LHSV}, \text{ h}^{-1}$	$\chi_{\text{ein}}, \text{ bar}^{-1}$	$\chi_{\text{aus}}, \text{ bar}^{-1}$	$C_{\text{Oc, aus}}, \text{ \%}$	R	$C_{\text{Oc, ein, R}}, \text{ \%}$	$C_{\text{Oc}}^* \cdot 10^3, \text{ mol/cm}^3$	$r_m, \text{ mol/(g} \cdot \text{min)}$
1,48	2	95	102	25	237,4	118,7	0,136	0,0897	11,3	105,31	12,13	0,732	0,0148
1,48	2	93	102	18,75	244	122	0,145	0,0989	10,7	76,84	11,85	0,705	0,0153
1,48	2	100	106	25	165	82,5	0,145	0,109	4,6	151,52	5,23	0,307	0,0111
1,48	2	100	105	25	207	103,5	0,145	0,109	9,36	120,77	10,10	0,608	0,0132
6,93	9,9	98	107	25	450	45,45	0,145	0,0553	1,02	55,56	2,77	0,118	0,0067
6,93	9,9	98	107	16,25	447	45,15	0,145	0,02	1,6	36,35	4,23	0,182	0,0066
6,92	9,9	100	102	16,25	458	46,26	0,154	0,0385	1,349	35,48	4,05	0,169	0,0068
1,41	2	99	103	21,88	155,3	77,65	0,154	0,127	3,85	140,86	4,53	0,262	0,011
1,41	2	100	107	21,88	434	217	0,154	0,0897	20,12	50,40	21,67	1,306	0,0256
1,25	1,8	84	93	8,75	187,2	104	0,136	0,058	8,439	46,74	10,36	0,587	0,0143

$V_{\text{Schütt}} = 20 \text{ cm}^3$ für Rieselbettreaktor

m_{Kat}, g	$V_{\text{Kat}}, \text{cm}^3$	$Q_{\text{Rec}}, \text{ l/h}$	$Q_{\text{Feed}}, \text{ ml/h}$	$\text{LHSV}, \text{ h}^{-1}$	$C_{\text{Oc, aus}}, \text{ Gew. \%}$	R	$C_{\text{Oc, ein, R}}, \text{ Gew. \%}$	$C_{\text{Oc}}^* \cdot 10^3, \text{ mol/cm}^3$
14,29	20	3,125	463,3	23,165	4,157	6,75	15,785	0,647
14,29	20	3,125	281	14,05	1,3	11,12	9,599	0,181
14,29	20	8,75	291,1	14,555	1,616	30,06	4,371	0,354

Tab. C-14: Einfluss des Partikeldurchmessers bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $p_{ges} = 26 \text{ bar}$; $T = 100^\circ\text{C}$; Zweiphasenreaktor)

$d_p = 0,35 \text{ mm}$

m_{Kat} g	V_{Kat} cm^3	T_{ein} $^\circ\text{C}$	T_{aus} $^\circ\text{C}$	Q_{Rec} l/h	Q_{Feed} ml/h	LHSV, h^{-1}	χ_{ein} bar^{-1}	χ_{aus} bar^{-1}	$C_{Oc, aus}$ Gew. %	R	$C_{Oc, ein, R}$ Gew. %	$C_{Oc}^* \cdot 10^3$ mol/cm^3	r_m , mol/ (g · min)
0,64	0,7	100	103	6,25	60	85,7	0,145	0,109	2,90	104,17	3,823	0,210	0,0095
0,64	0,7	100	108	6,25	350	500	0,145	0,025	24,70	17,86	28,693	1,669	0,0429
0,64	0,7	100	102	5,75	32,6	46,6	0,145	0,122	1,58	176,38	2,135	0,116	0,0052
0,64	0,7	100	107	5,75	206,5	295	0,145	0,042	9,48	27,85	12,618	0,691	0,0304
0,64	0,7	100	108	5,75	280	400	0,145	0,03	19,30	20,54	23,047	1,323	0,0368

$d_p = 0,15 \text{ mm}$

0,53	0,73	100	108	4,5	136	186,30	0,145	0,031	0,560	33,09	3,477	0,126	0,0266
0,53	0,73	100	103	4,5	58	79,45	0,145	0,104	0,167	77,59	1,437	0,050	0,0114
0,53	0,73	100	101	4,5	34	46,58	0,145	0,033	0,098	132,35	0,847	0,030	0,0067
0,53	0,73	100	106	5	102,5	140,41	0,145	0,07	0,315	48,78	2,317	0,082	0,0201

Tab. C-15: Einfluss der Kreislauftrate bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $d_p = 0,7 \text{ mm}$; $p_{ges} = 26 \text{ bar}$, $T = 100^\circ\text{C}$; Zweiphasenreaktor)

m_{Kat} g	V_{Kat} cm^3	T_{ein} $^\circ\text{C}$	T_{aus} $^\circ\text{C}$	Q_{Rec} l/h	Q_{Feed} ml/h	LHSV, h^{-1}	χ_{ein} bar^{-1}	χ_{aus} bar^{-1}	$C_{Oc, aus}$ Gew. %	R	$C_{Oc, ein, R}$ Gew. %	$C_{Oc}^* \cdot 10^3$ mol/cm^3	r_m , mol/ (g · min)
$Q_{rec} = 25 \text{ l/h}$													
1,48	2	95	102	25	238	119	0,136	0,090	11,3	105,04	12,136	0,732	0,0149
1,48	2	100	106	25	165	82,5	0,145	0,109	4,6	151,52	5,226	0,307	0,0111
1,48	2	100	105	25	207	103,5	0,145	0,109	9,36	120,77	10,104	0,608	0,0132
6,93	9,9	98	107	25	450	45,45	0,145	0,055	1,02	55,56	2,770	0,118	0,0067
1,41	2	99	103	21,88	155,3	77,65	0,154	0,127	3,85	140,86	4,528	0,262	0,0110
1,41	2	100	107	21,88	434	217	0,154	0,09	20,12	50,40	21,674	1,306	0,0256
$Q_{rec} = 12,5 \text{ l/h}$													
2,65	4	100	108	12,5	206	51,5	0,145	0,082	3,40	60,68	4,97	0,261	0,0078
2,65	4	100	111	12,5	394	98,5	0,145	0,036	9,40	31,73	12,17	0,674	0,0140
2,65	4	100	111	12,5	565	141,25	0,145	0,028	21,37	22,12	24,77	1,442	0,0175
2,65	4	100	104	12,5	102	25,5	0,145	0,122	2,30	122,55	3,09	0,168	0,0039
$Q_{rec} = 6,25 \text{ l/h}$													
2,65	4	100	105	6,25	101	25,25	0,145	0,09	3,00	61,88	4,543	0,236	0,0039
2,65	4	100	109	6,25	218	54,5	0,145	0,036	6,064	28,67	9,230	0,478	0,0080
2,65	4	100	110	6,25	392	98	0,145	0,016	17,42	15,94	22,294	1,241	0,0127
2,65	4	100	110	6,25	568,5	142,13	0,145	0,014	31,97	10,99	37,642	2,175	0,0152

Tab. C-16: Einfluss der Wasserstoffkonzentration bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie; $d_p = 0,7$ mm; Zweiphasenreaktor mit $V_{Schütt} = 4$ cm³; $T_{ein} \approx 100$ °C)

m_{Kat} g	V_{Kat} cm ³	T_{ein} °C	T_{aus} °C	Q_{Rec} l/h	Q_{Feed} ml/h	LHSV, h ⁻¹	χ_{ein} bar ⁻¹	χ_{aus} bar ⁻¹	$C_{Oc, aus}$ Gew. %	R	$C_{Oc, ein, R}$ Gew. %	$C_{Oc} \cdot 10^3$ mol/cm ³	r_m , mol/ (g·min)
p(H₂) = 10,5 bar													
2,67	4	100	105	25	101,5	25,375	0,145	0,091	3,452	246,31	3,84	0,228	0,0038
2,67	4	102	104	25	208	52	0,145	0,061	8,62	120,19	9,37	0,562	0,0074
2,67	4	102	106	25	384	96	0,145	0,061	25,503	65,10	26,63	1,629	0,0112
2,67	4	101	106	25	570	142,5	0,145	0,061	42,36	43,86	43,64	2,688	0,0128
2,72	4	100	103	25	101	25,25	0,142	0,091	2,70	247,52	3,09	0,181	0,0038
2,72	4	100	105	25	207,5	51,875	0,142	0,056	7,20	120,48	7,96	0,474	0,0074
2,72	4	100	105	25	383	95,75	0,142	0,047	23,11	65,27	24,27	1,481	0,0113
2,72	4	100	105	25	572	143	0,142	0,051	40,90	43,71	42,22	2,598	0,0129
p(H₂) = 40,5 bar													
2,72	4	103	108	23,75	199,5	49,875	0,150	0,119	1,650	119,05	2,469	0,129	0,0075
2,72	4	103	112	22,5	373	93,25	0,138	0,104	3,800	60,32	5,369	0,287	0,0137
2,72	4	102	112	22,5	556	139	0,149	0,087	8,110	40,47	10,326	0,576	0,0196
2,72	4	100	99	22,5	134	33,5	0,150	0,128	1,790	167,91	2,371	0,130	0,0050
p(H₂) = 50,5 bar													
2,72	4	102	106	22,5	133,5	33,375	0,144	0,134	1,89	168,54	2,47	0,136	0,0050
2,72	4	102	108	21,25	236	59	0,144	0,12	3,597	90,04	4,66	0,258	0,0087
2,72	4	103	111	21,25	383	95,75	0,144	0,11	6,50	55,48	8,16	0,458	0,0137
2,72	4	100	112	21,25	579	144,75	0,144	0,096	10,85	36,70	13,21	0,752	0,0198

Tab. C-17: Einfluss der Temperatur bei der heterogen-katalysierten Hydrierung von 1-Octen im Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger. (Katalysator: NISAT, Süd-Chemie $d_p = 0,7$ mm; Zweiphasenreaktor mit $V_{Schütt} = 4$ cm³; $d_p = 0,7$ mm; $p_{ges} = 26$ bar)

m_{Kat} g	V_{Kat} cm ³	P_{ges} bar	T_{aus} °C	Q_{Rec} l/h	Q_{Feed} ml/h	LHSV, h ⁻¹	χ_{ein} bar ⁻¹	χ_{aus} bar ⁻¹	$C_{Oc, aus}$ Gew. %	R	$C_{Oc, ein, R}$ Gew. %	$C_{Oc} \cdot 10^3$ mol/cm ³	r_m , mol/ (g·min)
T = 80°C													
2,78	4,07	26	83	17,5	102	25,06	0,122	0,136	2,400	171,57	2,966	0,168	0,0037
2,78	4,07	26	85	17,5	208	51,11	0,122	0,115	6,031	84,13	7,135	0,411	0,0073
2,78	4,07	26	87	17,5	379	93,12	0,122	0,086	13,078	46,17	14,921	0,875	0,0123
2,78	4,07	26	87	17,5	562	138,08	0,122	0,058	22,208	31,14	24,629	1,464	0,0164
T = 100°C													
2,78	4,07	26	104	18,75	100	24,57	0,145	0,094	2,262	187,50	2,781	0,158	0,0037
2,78	4,07	26	105	18,75	208	51,11	0,145	0,060	5,11	90,14	6,151	0,352	0,0074
2,78	4,07	26	108	18,75	379	93,12	0,145	0,047	9,95	49,47	11,734	0,678	0,0128
2,78	4,07	26	109	18,75	563	138,31	0,145	0,055	17,49	33,30	19,895	1,168	0,0174
T = 120°C													
2,72	4	26	124	25	101	25,25	0,154	0,136	1,691	247,52	2,087	0,118	0,0038
2,72	4	26	126	25	207,5	51,875	0,154	0,115	3,350	120,48	4,146	0,234	0,0077
2,72	4	26	128	25	379	94,75	0,154	0,086	6,365	65,96	7,763	0,442	0,0136
2,72	4	26	130	25	556	139	0,154	0,058	10,069	44,96	12,026	0,690	0,0191
2,78	4,07	26	126	20	208	51,106	0,154	0,121	3,192	96,15	4,188	0,231	0,0075
2,78	4,07	26	128	20	380	93,366	0,154	0,075	6,870	52,63	8,606	0,484	0,0133
2,78	4,07	26	130	20	587	144,23	0,154	0,047	13,597	34,07	16,061	0,927	0,0190

Lebenslauf

Name: Baatar Battsengel
Geburtsdatum: 03.03.1975
Geburtsort: Ulaanbaatar (Mongolei)
Nationalität: mongolisch

Schulbildung:

9/1982 – 6/1990 Grund und Mittelschule in Ulaanbaatar
9/1990 – 6/1992 Oberschule an der Mongolischen Staatsuniversität
(Naturwissenschaftlicher Zweig mit Schwerpunkt Chemie)

Studium:

9/1992 – 6/1996 Studium der Chemie (Bachelor) an der Mongolischen
Staatsuniversität
6/1996 Diplomprüfung (Abschluss als Diplom-Chemikerin)
9/1996 - 1/1998 Master Studium an der Mongolischen Staatsuniversität
1/1998 Erlangung des akademischen Grades eines Masters der Chemie

Berufstätigkeiten:

1/1998 - 6/1998 Wissenschaftliche Angestellte am Lehrstuhl für Physikalische
Chemie der Mongolischen Staatsuniversität
10/1998 - 10/99 Gaststudentin der RWTH Aachen (Chemie)
10/1999 Beginn der vorliegenden Dissertation am Institut für Technische
Chemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen unter
der Anleitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Jess
20. September 2002 Tag der mündlichen Prüfung