

**Experimentelle Untersuchung und Modellierung des
Wärmetransports in katalytischen Schwammpackungen unter
polytropen Reaktionsbedingungen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Ingo Gräf
aus Schweinfurt

Referent: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten

Tag der mündlichen Prüfung: 26.02.2016

Meiner Mutter Inga-Britt gewidmet.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für die Überlassung dieses interessanten und stets herausfordernden Themas. Sie gab mir die Freiräume eigene Ideen zu verwirklichen und unterstützte mich fortwährend durch fachliche Diskussionen sowie bei der Publikation der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten vom Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik am KIT danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ganz herzliche Danke ich den Herren Prof. Dr. Hans-Günther Lintz und Dr.-Ing. Thomas Fröhlich für das Interesse an meiner Arbeit sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die Finanzierung des Projektes innerhalb der Forschergruppe FOR 583 sowie allen Mitgliedern für die konstruktive Atmosphäre und die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen.

Mein Dank gilt auch Herrn Daniel Kuhnke für die sorgfältige Korrektur der schriftlichen Arbeit.

Allen Mitarbeitern und ehemaligen Kollegen am Instituts für Chemische Verfahrenstechnik danke ich für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre, die vielen fachlichen Diskussionen und die gemeinsame Zeit.

Den ehemaligen Studierenden Herrn Klaus Neumaier, Herrn Sebastian Illies, Frau Elodie Brosset, Herrn Manuel Gentzen, Frau Christin Wagner, Herrn Georg Ladenburger sowie Frau Anne-Kathrin Rühl danke ich für Ihre Unterstützung. Ihre Ergebnisse und die vielen wertvollen Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin möchte ich meinen Freunden aus der Heimat und Studienzeit für die vielen hilfreichen Gespräche in den vergangenen Jahren danken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und insbesondere meiner Mutter Inga-Britt für die liebevolle Unterstützung in allen Lebensabschnitten und -Situationen.

Ganz besonders danke ich meiner Verlobten Natalia für ihre Liebe und Geduld, das Verständnis und den Rückhalt in den vergangenen Jahren.

Altötting, im Februar 2016

Ingo Gräf

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
Inhaltsverzeichnis.....	iii
1 Einleitung	1
1.1 Hintergrund und Zielsetzung	1
1.2 Projektkonzeption.....	3
2 Grundlagen	5
2.1 Feste Schwämme	5
2.1.1 Morphologie und Charakterisierung.....	5
2.1.2 Herstellung fester Schwämme	9
2.1.3 Druckverlust	10
2.1.4 Stofftransport	12
2.1.5 Wärmetransport	13
2.1.6 Dispersion in Schwämmen	20
2.1.7 Anwendungspotential als Katalysatorträger	21
2.2 Wärmetransport-Studien: <i>in situ</i> mit Reaktion.....	23
2.2.1 Literaturübersicht.....	23
2.2.2 Benzolhydrierung als Modellreaktion	24
2.2.3 Temperaturerfassung in durchströmten Packungen.....	28
3 Versuchsanlagen und -Auswertung.....	31
3.1 Versuchsanlage mit Berty-Reaktor.....	31
3.1.1 Aufbau der Versuchsanlage.....	31
3.1.2 Versuchsdurchführung.....	33
3.2 Versuchsanlage mit polytropem Reaktor.....	34
3.2.1 Erforderliche Leistungsmerkmale	34
3.2.2 Aufbau der Versuchsanlage.....	35
3.2.3 Versuchsdurchführung.....	38
3.2.4 Erfassung der räumlichen Temperaturverteilung	40
3.2.5 Auswertungsmethode für die radialen Temperaturprofile.....	40
3.3 Versuchsbedingungen bei den reaktionstechnischen Messungen	43
3.4 Kenngrößen der Versuchsauswertung.....	44
4 Katalysatorentwicklung.....	47
4.1 Anforderungen an das Katalysatorsystem	47
4.2 Grundlegende Anmerkungen zur Katalysatorpräparation	47
4.2.1 Beschichtung von Trägerstrukturen.....	47

4.2.2	Aktivierung der Katalysatoren	48
4.3	Materialien und experimentelle Methoden	49
4.3.1	Charakterisierungsmethoden.....	49
4.3.2	Auswertung der Beschichtungsergebnisse.....	51
4.3.3	Eigenschaften der verwendeten Träger.....	52
4.3.4	Katalysatorpräparation	54
4.4	Ergebnisse	56
4.4.1	Katalysatorstabilisierung und Regeneration	57
4.4.2	Einfluss der Schichtzusammensetzung auf die Aktivität.....	59
4.4.3	Charakterisierung der Katalysatorbeschichtung	60
4.4.4	Eingesetzte Katalysatoren.....	63
4.5	Fazit der Katalysatorentwicklung	64
5	Isotherme Messungen und Anpassung eines kinetischen Modells.....	65
5.1	Experimentelle Ergebnisse.....	65
5.1.1	Temperaturabhängiges Umsatzverhalten	65
5.1.2	Gegenüberstellung der geträgerten Nickelkatalysatoren	66
5.1.3	Katalysatorauswahl und Reaktionsbedingungen	67
5.2	Kinetisches Modell und Parameteranpassung.....	68
5.2.1	Modellierung des Reaktors	68
5.2.2	Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit.....	68
5.2.3	Anpassung der Modellparameter	70
5.3	Diskussion der Ergebnisse	72
5.3.1	Ergebnisse der Parameteranpassung	72
5.3.2	Vergleich der Anpassungsergebnisse mit Versuchsdaten.....	73
5.3.3	Bewertung der Anpassungsergebnisse.....	74
5.4	Fazit aus der Kinetik-Studie.....	75
6	Ergebnisse der polytropen Messungen	77
6.1	Einfluss der Reaktionsbedingungen.....	77
6.2	Einfluss der Schwammstruktur auf den Wärmetransport	80
6.3	Einfluss des Trägermaterials	83
6.4	Vergleich von Schwamm- und Kugelpackungen.....	85
6.5	Reproduzierbarkeit der Messreihen	88
6.5.1	Einfluss der Katalysatorbeschichtung.....	88
6.5.2	Einfluss der Regeneration	89
6.6	Fazit aus den polytropen Messungen	90
7	2D-Reaktormodellierung	93
7.1.1	Massen- und Energiebilanzen	93
7.1.2	Programmstruktur	94
7.1.3	Annahmen und Vereinfachungen.....	95

7.1.4	Geometrie des Reaktionsraums und Randbedingungen	96
7.1.5	Berechnung des Geschwindigkeitsprofils.....	97
7.1.6	Berechnung der effektiven Dispersionskoeffizienten.....	98
7.1.7	Berechnung der Fluideigenschaften	99
7.1.8	Stellgrößen und Anpassungsparameter im 2D-Reaktormodell ...	100
7.2	Ergebnisse und Vergleich mit experimentellen Daten	101
7.2.1	Bestimmung von $\lambda_{2Ph,0}$, K_{ax} und K_{rad} anhand von Messdaten ohne Reaktion	101
7.2.2	Vergleiche für Schwammkatalysatoren mit Reaktion	103
7.2.3	Betrachtung der Kenngrößen des Wärmetransports	107
7.2.4	Anwendungspotenzial anderer Trägermaterialien	110
7.3	Fazit aus den Ergebnissen der 2D-Reaktormodellierung	112
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	115
9	Summary and Outlook.....	121
10	Literaturverzeichnis	127
11	Symbolverzeichnis	139
11.1	Lateinische Buchstaben	139
11.2	Griechische Buchstaben.....	144
11.3	Dimensionslose Kennzahlen.....	145
11.4	Indizes und Abkürzungen	145
12	Anhang	147
12.1	Angaben zu den Versuchsanlagen	147
12.2	Detailinformationen zu den Charakterisierungsmethoden	153
12.3	Zusatzinformationen zur Katalysatorbeschichtung	157
12.4	Übersicht der eingesetzten Katalysatoren.....	159
12.5	Ergänzende Ergebnisse zur Katalysatorentwicklung.....	163
12.6	Theoretische Betrachtungen	171
12.7	Ergänzende Ergebnisse zur Kinetikmodellierung	186
12.8	Ergänzende Ergebnisse zu den polytropen Messungen.....	188
12.9	2D-Reaktormodellierung	192

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Zielsetzung

Die Leistungsfähigkeit chemischer Reaktoren wird häufig dadurch begrenzt, dass kein ausreichender Wärmeaustausch zwischen dem strömenden Fluid, den im System befindlichen Packungen bzw. Einbauten und der Reaktorwand stattfinden kann. Besonders in katalytischen Festbettprozessen, in denen stark exotherme Reaktionen durchgeführt werden, kann eine unzureichende Wärmeabfuhr zur Ausbildung stark ausgeprägter Temperaturgradienten innerhalb des Reaktors führen. Werden hierbei systemspezifische Temperaturobergrenzen überschritten, kann es zu einem thermischen Durchgehen des Reaktors sowie zu einer irreversiblen Schädigung des Katalysators kommen. Deshalb werden für industrielle Prozesse so genannte Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die eine ausreichende Temperaturkontrolle in der Reaktionszone gewährleisten sollen. Diese bestehen aus parallel verlaufenden Reaktionsrohren, die im Inneren eine Schüttung aus Katalysatorpartikeln enthalten. Die in der Katalysatorschüttung freigesetzte Reaktionswärme wird über die Katalysatorpackung zur Reaktorwand transportiert und auf der Außenseite von einem Wärmeträger abgeführt, der das Rohrbündel umströmt. Da die einzelnen Katalysatorpartikeln nur über Punktkontakte miteinander in Verbindung stehen, kann die Reaktionswärme nur eingeschränkt aus dem Reaktionsraum abgeleitet werden. Eine Steigerung der Prozessleistung ist meist nicht möglich, da höhere Eingangskonzentrationen oder Durchflussraten zu einer verstärkten Wärmefreisetzung und damit zur Überhitzung des Reaktorsystems führen würden. Darüber hinaus weisen Partikelschüttungen aufgrund ihrer geringen Porosität einen vergleichsweise hohen Druckverlust auf. Dies ist besonders für solche Prozesse von Nachteil, bei denen hohe Strömungsgeschwindigkeiten erforderlich sind.

Katalytischen Schwammpackungen werden Eigenschaften zugesprochen, mit denen die Nachteile von Katalysatorschüttungen in Festbettprozessen überwunden werden können. Insbesondere werden Vorteile hinsichtlich der Wärmetransporteigenschaften diskutiert, welche auf die besondere Morphologie fester Schwämme zurückzuführen sind. Diese bestehen aus einer offenzelligen, festen Phase, welche ein kontinuierliches, allseitig fluiddurchlässiges Netzwerk bildet. Für die Herstellung fester Schwämme können sowohl keramische als auch metallische Werkstoffe verwendet werden [1-3]. Im Gegensatz zu den Punktkontakten in einer konventionellen Partikelschüttung soll die durchgehende Feststoffstruktur eine verbesserte Wärmeleitung in der Schwammpackung ermöglichen [4-7]. Darüber hinaus konnte aufgrund der hohen Porosität von Schwammstrukturen, die typischerweise zwischen $\varepsilon_n = 0,70$ und $0,95$ [5, 8, 9] liegt, ein geringerer Druckverlust im Vergleich zu konventionellen Schüttungen

nachgewiesen werden [5, 10-12]. Für den konvektiven Wärmetransport wird angenommen, dass die offene, tortuose Struktur fester Schwämme zu einer größeren Turbulenz und damit zu einem verbesserten Wärmeübergang zwischen fester und fluider Phase beitragen kann [5, 13-15]. Dadurch soll eine verbesserte Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone ermöglicht werden. Bislang sind jedoch nur wenige Veröffentlichungen verfügbar, die sich mit den Wärmetransporteigenschaften fester Schwämme in Gegenwart einer endo- bzw. exothermen Reaktion beschäftigt haben und die oben genannten Vorteile bestätigen konnten [16-19]. Meist handelt es sich dabei um Arbeiten, die anhand ausgewählter Vergleiche von Temperaturprofilen verschiedener Katalysatorpackungen qualitative Aussagen über deren Wärmetransporteigenschaften ableiten.

Für die Auslegung chemischer Reaktoren ist eine quantitative Beschreibung des Wärmetransports erforderlich. Die wenigen bis heute verfügbaren Transportkorrelationen sind nur eingeschränkt anwendbar. Entweder können sie nur für Strukturen mit spezifischer Charakteristik verwendet werden [20-22] oder die zugrunde liegenden Experimente wurden bei Temperaturen durchgeführt, die deutlich unter den für katalytische Prozesse üblichen liegen [20, 22, 23]. Für die Simulation von Transportprozessen in Festbetten werden häufig (pseudo-) homogene Ansätze verfolgt, bei denen das heterogene System bestehend aus Feststoff und Fluid als eine einheitliche Phase mit effektiven Stoffeigenschaften betrachtet wird [6, 20-23]. Die Beschreibung des Wärmetransports erfolgt dabei durch Korrelationen der so genannten effektiven 2-Phasen Wärmeleitfähigkeiten, die in axialer und radialer Richtung zur Reaktormittelachse getrennt berücksichtigt werden. Sofern ein Reaktionsrohr über die Wand gekühlt oder beheizt werden soll, ist eine präzise Vorhersage des radialen Wärmetransports essentiell, da sich dieser viel stärker als der axiale auf die Temperaturverteilung innerhalb der Reaktionszone auswirkt.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Wärmetransporteigenschaften von katalytischen Schwammpackungen zu untersuchen und diese mit einer herkömmlichen Partikelschüttung zu vergleichen. Dazu wurde die Temperaturverteilung in verschiedenen Katalysatorpackungen in einem stationär betriebenen Rohrreaktor bei Ablauf einer stark exothermen Reaktion gemessen. Des Weiteren war vorgesehen Wärmetransportkorrelationen zu entwickeln, welche die Auslegung eines mit Schwammkatalysatoren bestückten Reaktors ermöglichen. Dafür wurde ein 2D-Reaktormodell (s. Kapitel 1.2) an die Messdaten aus dem Rohrreaktor für unterschiedliche Schwammpackungen angepasst. Dabei wurde für die Beschreibung des Wärmetransports ein (pseudo-) homogener Ansatz verfolgt und Korrelationen für die effektive 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit verwendet.

1.2 Projektkonzeption

Experimenteller Ansatz

Für die Untersuchungen zum Wärmetransport kam ein kontinuierlich durchströmter Rohrreaktor zum Einsatz, der unter polytropen Bedingungen betrieben wurde. Dies bedeutet, dass die exotherme Reaktion so gesteuert wurde, dass sich durch die freiwerdende Reaktionswärme stationäre Temperaturprofile innerhalb der Reaktionszone ausbildeten. Durch die Verwendung von Katalysatorpackungen mit unterschiedlichen strukturellen und werkstofflichen Eigenschaften, unterschieden sich die axialen und radialen Temperaturverläufe in ihrer Lage und Ausdehnung. Aus der gemessenen räumlichen Temperaturverteilung konnten Rückschlüsse auf die Wärmetransporteigenschaften in Abhängigkeit der Packungscharakteristik gezogen werden. Dafür war es wichtig, dass der den Wärmetransport limitierende Widerstand innerhalb der katalytischen Packung lag, nicht in der Peripherie des Reaktors (Wand, Heizsystem oder Isolation). Als exotherme Reaktion wurde die vollständige Hydrierung von Benzol in der Gasphase ausgewählt, welche durch metallisches Nickel auf der Trägeroberfläche katalysiert wurde ($\Delta_R H^\theta = -213 \text{ kJ/mol}$). Für die Auslegung der Versuchsanlage mit polytrop betriebenem Reaktor sowie für die numerische Beschreibung des Wärmetransports war die Kenntnis der Reaktionskinetik der Benzolhydrierung erforderlich. Für die kinetischen Studien wurde eine zweite Laboranlage mit gradientenfreiem Berty-Reaktor (CSTR-Prinzip in der Gasphase) verwendet.

Auswertung

Die Bewertung der Wärmetransporteigenschaften katalytischer Schwämme erfolgte qualitativ-visuell durch die direkte Gegenüberstellung der Temperaturprofile ausgewählter Packungen aus den polytropen Messreihen, quantitativ unter Verwendung eines 2D-Reaktormodells.

Beim Vergleich einzelner Schwammpackungen mit unterschiedlichen Charakteristika wurde darauf geachtet, dass die Temperaturverteilungen unter identischen Betriebsbedingungen erfasst und eine vergleichbare Reaktionswärme innerhalb des Reaktors freigesetzt wurde. Anhand der räumlichen Temperaturprofile innerhalb der Packungen war es möglich, den Einfluss der Porosität, der Porendichte und der Materialeigenschaften auf den Wärmetransport zu ermitteln. Weiterhin konnte auf diese Weise das Anwendungspotenzial katalytischer Schwämme durch den Vergleich mit konventionellen Partikelschüttungen untersucht werden.

Für den quantitativen Vergleich wurde eine modellgestützte Analyse der Messdaten aus dem polytrop betriebenen Reaktor durchgeführt, um Wärmetransportkorrelationen für katalytische Schwammpackungen abzuleiten. Ein bestehendes 2D-Reaktormodell aus Vorgängerarbeiten wurde weiterentwickelt, indem die Betriebsbedingungen und

Reaktorgeometrie auf die polytropen Messreihen angepasst wurden [24, 25]. Weiterhin war es notwendig, die Korrelationen der effektiven 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit von Schwammpackungen in das Modell einzubinden. Um die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung unter Reaktionsbedingungen präzise beschreiben zu können, wurde das auf Basis der Experimente im Berty-Reaktor entwickelte Kinetikmodell implementiert. Die Anpassung des 2D-Reaktormodells erfolgte durch den Vergleich der simulierten, räumlichen Temperaturverteilung und Konzentrationsverläufe entlang des Reaktors mit den Ergebnissen der polytropen Messreihen. Durch diese Vergleiche war es möglich, die für den Wärmetransport in festen Schwämmen charakteristischen, effektiven Transportgrößen aus den Modellrechnungen abzuleiten. Darüber hinaus konnte durch ergänzende Simulationsrechnungen der Einfluss alternativer Trägermaterialien für feste Schwämme auf das Wärmetransportverhalten untersucht werden.

Struktur der Arbeit

Anhand von Abbildung 1.1 soll der Aufbau der vorliegenden Arbeit sowie die Abhängigkeit einzelner Kapitel untereinander verdeutlicht werden. Im Anschluss an das Grundlagenkapitel werden die verwendeten Versuchsanlagen sowie die für die Katalysatorentwicklung benötigten Charakterisierungsmethoden vorgestellt (Kapitel 3). Auf die Beschichtungsmethode, die ein stabiles und reproduzierbares Aktivitätsverhalten im polytropen Reaktorbetrieb ermöglichte, wird in Kapitel 4 eingegangen. Das Kinetikmodell wird in Kapitel 5 behandelt. Die Gegenüberstellung ausgewählter Temperaturprofile zur qualitativen Bewertung der Wärmetransporteigenschaften ausgewählter Packungen wird in Kapitel 6 diskutiert. Die Ergebnisse der 2D-Reaktormodellierung werden in Kapitel 7 vorgestellt.

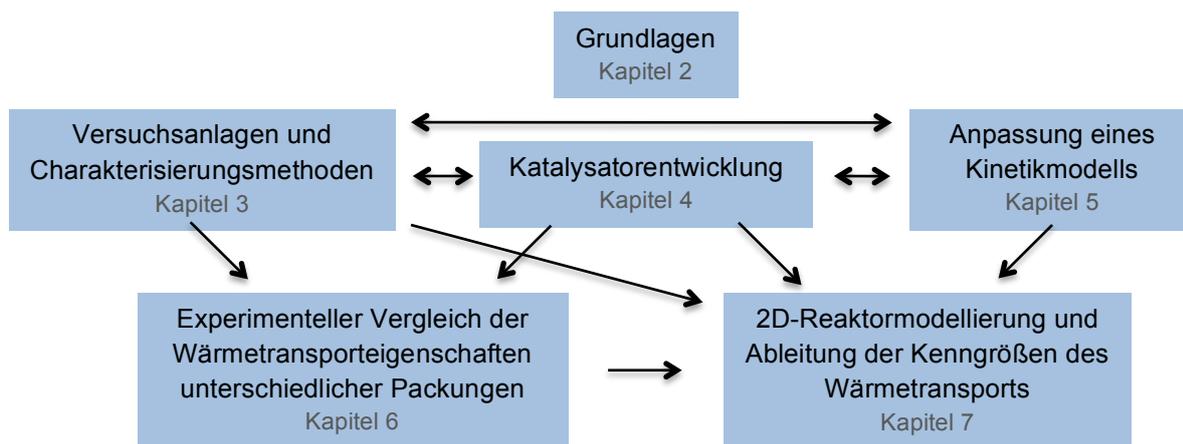


Abbildung 1.1: Struktureller Aufbau der Arbeit und Zusammenhänge einzelner Kapitel.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen der DFG-Forschergruppe FOR 583 mit dem Titel „Feste Schwämme – Anwendung monolithischer Netzstrukturen in der Verfahrenstechnik“.

2 Grundlagen

2.1 Feste Schwämme

Feste Schwämme, welche in der Literatur oft auch als offenzellige Schäume (open-cell foams) bezeichnet werden, sind durch eine regellose, monolithische Struktur gekennzeichnet, die ein allseitig fluiddurchlässiges Netzwerk bildet. Ursprünglich wurden keramische Schwämme als Filter für Metallschmelzen in der Gießereitechnik entwickelt [1, 2]. Aufgrund ihrer einzigartigen Morphologie werden festen Schwämmen für verfahrenstechnische Anwendungen Vorteile hinsichtlich des Druckverlusts sowie der Wärme- und Stofftransporteigenschaften zugesprochen. In diesem Zusammenhang ist eine deutlich gestiegene Forschungstätigkeit im vergangenen Jahrzehnt zu verzeichnen [4-6, 15, 26]. Neben dem Einsatz als neuartige Katalysatorträger [16, 17, 27-29], finden sich weitere anwendungsorientierte Studien. Beispiele hierfür sind die Verwendung fester Schwämme als Kolonneneinbauten in Trennapparaten [30], Partikelfilter [31, 32], Porenbrenner [33-36] bzw. als Zündbrenner in Gasturbinen [37]. Des Weiteren wurden transparente Glasschwämme entwickelt [38, 39], deren Eignung als Lichtleiter in Photobioreaktoren für die Produktion von Biomasse untersucht wurden [40].

Für die Auslegung verfahrenstechnischer Apparate, die mit festen Schwämmen bestückt sind, werden Korrelationen benötigt, die eine präzise Vorhersage des Wärme- und Stofftransportverhaltens sowie der Druckverlusteigenschaften ermöglichen. Die bislang verfügbaren Gleichungen sind meist nur für ausgewählte Schwammproben bzw. für einen eingeschränkten Betriebsbereich gültig. Auf diese Gleichungen soll in den folgenden Grundlagenkapiteln näher eingegangen werden. Die Ursache für die begrenzte Anwendbarkeit liegt einerseits in der unregelmäßigen Struktur fester Schwämme, welche die Definition und Bestimmung einheitlicher charakteristischer Größen zur Anpassung der Korrelationen schwierig macht. Andererseits weisen feste Schwämme herstellungsbedingte Unregelmäßigkeiten auf, die zu Schwankungen in deren Wärme- und Stofftransporteigenschaften führen.

2.1.1 Morphologie und Charakterisierung

Die feste Phase in Schwämmen kann man sich als Netzwerk aus verbundenen Stegen vorstellen (s. Abbildung 2.1). Der Hohlraum innerhalb des Netzwerks setzt sich aus Zellen zusammen, welche über polygonale Fenster miteinander in Verbindung stehen und eine Durchströmung ermöglichen. Innerhalb des Netzwerks grenzen in der Regel 3 Zellen an einen Steg, wiederum 4 Stege treffen sich in einem Knoten.

Porosität

Die Porosität kann sowohl mittels Quecksilberporosimetrie, Pyknometrie als auch gravimetrisch bestimmt werden [5, 26, 41]. Neben der vom Hersteller angegebenen Nennporosität ε_n werden für die Beschreibung fester Schwämme die hydrodynamische Porosität ε_h (auch als „effectiv porosity“ oder „open porosity“ bezeichnet) und die totale Porosität ε_t verwendet [26, 41, 42]. Die hydrodynamische Porosität ε_h stellt die für die Betrachtung durchströmter Schwämme relevante Kenngröße dar und berücksichtigt nur den makroskopischen Hohlraum innerhalb der Packung. Für die totale Porosität ε_t wird zusätzlich der Beitrag der herstellungsbedingten Hohlräume (s. Abb. 2.1 (B)) innerhalb der Stege einbezogen. Die zur Berechnung der hydrodynamischen und totalen Porosität auf Basis von Messungen mittels Quecksilberporosimetrie zugrundeliegenden Gleichungen werden im Anhang, Kapitel 12.2 vorgestellt.

Geometrische Größen

Um den strukturellen Aufbau fester Schwämme zu beschreiben, ist die Definition einheitlicher geometrischer Größen erforderlich. Diese können aus mikroskopischen Aufnahmen ermittelt werden [12, 26, 42]. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, wurden die Stegbreite t , die Steglänge l , der Zellendurchmesser d_c sowie der Fensterdurchmesser d_f als charakteristische Größen festgelegt [5].

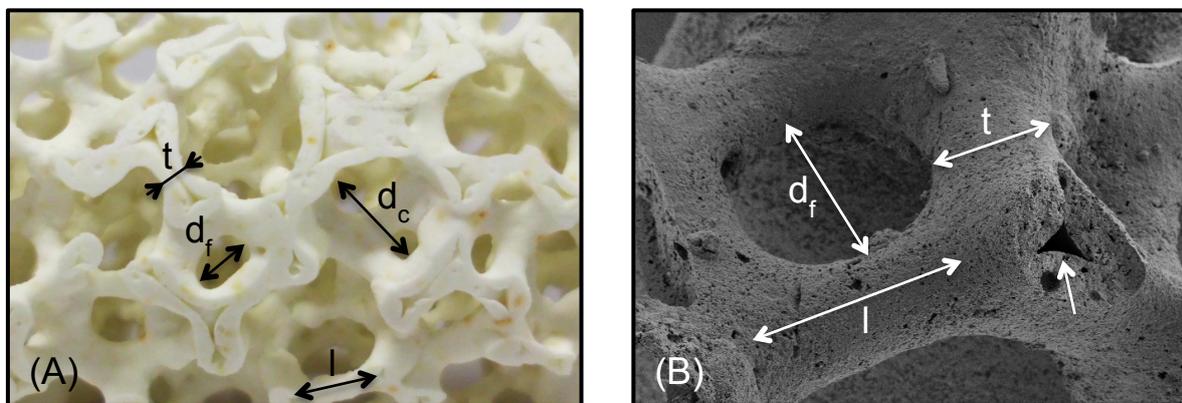


Abbildung 2.1: Mullit-Schwammträger (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$); (A) Charakteristische Größen: Stegbreite t , Steglänge l , Zellendurchmesser d_c , Fensterdurchmesser d_f . (B) REM-Aufnahme: 85-fache Vergrößerung, $HV: 10 \times 10^3$ V. Unbeschrifteter Pfeil zeigt auf den Hohlraum innerhalb der Stege.

Die ppi-Zahl (pores per (linear) inch) ist eine Kenngröße fester Schwämme, die ebenfalls über mikroskopische Aufnahmen ermittelt wird. Sie stellt ein Maß für die Porendichte dar und variiert üblicherweise zwischen 10 und 100 [1, 12, 15]. Da bei der Bestimmung der ppi-Zahl nicht zwischen Fenstern und Zellen unterschieden wird und es beim Herstellungsprozess zu Schrumpfungsvorgängen kommt, ist die ppi-Zahl zur Charakterisierung fester Schwämme ungeeignet (Vgl. Kap. 2.1.2) [1, 5].

Incera Garrido et al. untersuchten die Schwankungsbreite der soeben definierten Größen d_f und t für Schwammproben mit nominell gleicher Charakteristik ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 30 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$). Für die Stegbreite t konnte eine vergleichsweise enge Größenverteilung bestimmt werden (Abbildung 2.2 (B)). Dagegen wiesen die ermittelten Fensterdurchmesser d_f (Abb. 2.2 (A)) Abweichungen von bis zu einer Größenordnung auf (0,2 – 2,0 mm). Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die bislang verfügbaren Schwammträger qualitative Unterschiede zwischen einzelnen Proben, aber auch innerhalb eines Probenkörpers aufweisen können, welche zu Schwankungen bei den ermittelten Kenngrößen führen. Da diese die Bezugsgröße innerhalb der Korrelationen darstellen, sind die resultierenden Transportgleichungen zwangsläufig ebenfalls mit einer gewissen Streuungsbreite behaftet.

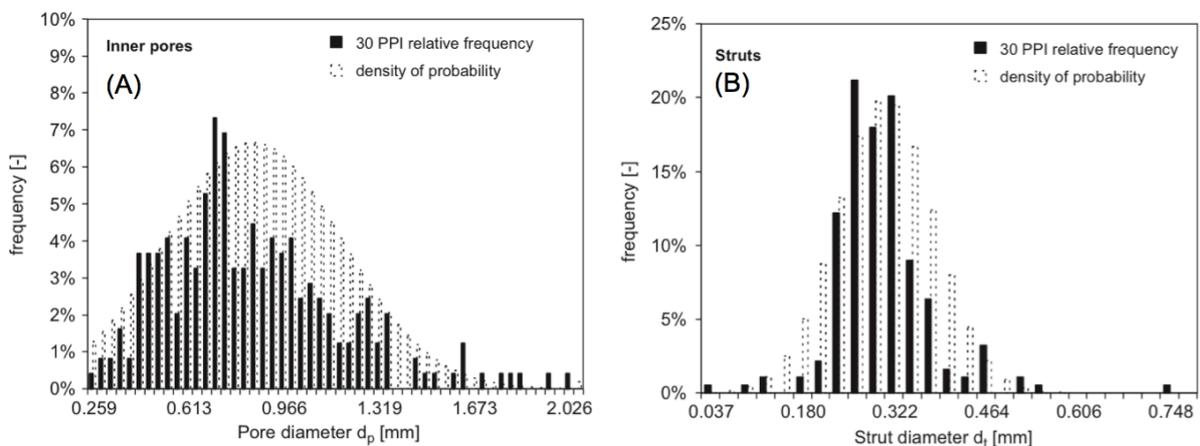


Abbildung 2.2: Geometrische Größen eines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schwamms (30 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$), ermittelt anhand lichtmikroskopischer Untersuchungen aus [42]. *Pore diameter* d_p entspricht dem Fensterdurchmesser d_f , *Strut diameter* d_t der Stegbreite t in Abb. 2.1. (A) Relative Häufigkeit (frequency) und Normalverteilung des Fensterdurchmessers d_f ; (B) relative Häufigkeit und Normalverteilung der Stegbreite t .

Strukturmodelle für feste Schwämme

Mithilfe von Strukturmodellen können charakteristische Größen auf Basis von vergleichsweise einfach zugänglichen Messgrößen ermittelt werden, ohne dabei auf aufwändige Messmethoden angewiesen zu sein. Diese Modelle beschreiben die Schwammstruktur als eine wiederkehrende Abfolge polyedrischer Körper (s. Abbildung 2.3). Dabei entsprechen die Hohlräume der Polyeder den Zellen der Schwämme und die Linienkontakte zwischen den einzelnen Körpern den Stegen des Feststoffs. Das aus Tetraikaedern aufgebaute Modell nach Gibson und Ashby [43] (14-Flächner, bestehend aus: 8 x Sechseck, 6 x Rechteck, s. Abb. 2.3 (A)) ermöglicht eine sehr genaue Darstellung der Schwamm-Morphologie und wird häufig angewendet [12, 44, 45]. Die von Weaire und Phelan entwickelte Packung (s. Abb. 2.3 (B)) zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung zur Struktur fester Schwämme und besteht aus zwei Dodekaedern und 6 Tetraikaedern [46]. Für die Modellierung von metalli-

schen Schwämmen verwenden Krishnan et al. eine Struktur die sich aus dem negativen Abbild der Hohlräume von kubisch raum- und flächenzentrierten Kugelpackungen ergibt [47]. Huu et al. verwenden ein Packungsmodell aus pentagonalen Dodekaedern, welches an den Knotenpunkten dickere Stege und damit mehr Feststoff berücksichtigt, um die reale Struktur von Schwämmen besser abbilden zu können [48].

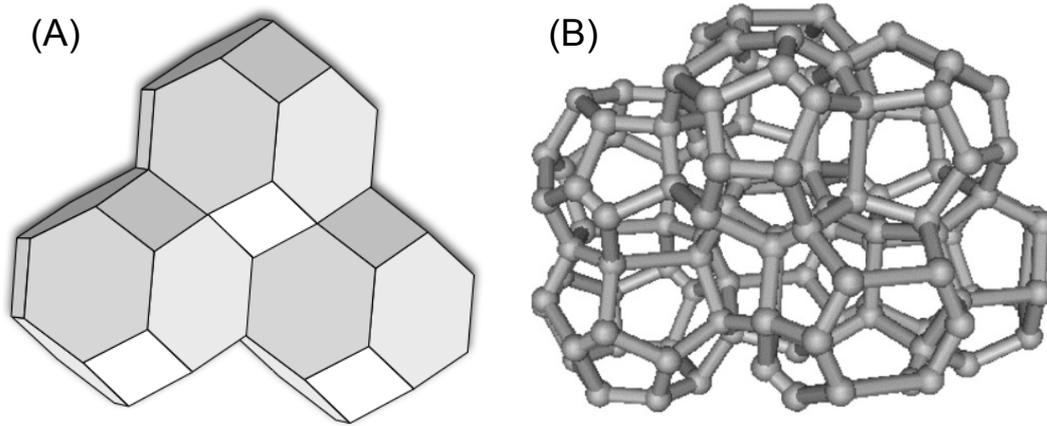


Abbildung 2.3: Packungsmodelle zur Beschreibung der Schwammstruktur: (A) Tetrakaidekaeder-Modell [49], (B) Weaire-Phelan-Modell [26].

Aus Strukturmodellen abgeleitete Größen

Als zweckmäßig für die Beschreibung der Austauschvorgänge zwischen Fluid und Feststoff hat sich die volumenspezifische Oberfläche S_V erwiesen. Diese ist als die minimale geometrische Oberfläche der Schwammstrukturen bezogen auf das Bettvolumen definiert. Die im Inneren der hohlen Stege vorhandene Fläche wird für die Bestimmung von S_V nicht berücksichtigt, da diese für das strömende Fluid nicht zugänglich ist. Neben den Strukturmodellen ermöglichen bildgebende Messverfahren wie das „Magnetic Resonance Imaging“ (MRI) oder die Computertomographie (CT) eine experimentelle Bestimmung von S_V [26, 50].

In Tabelle 2.1 sind auf Basis von Strukturmodellen entwickelte Korrelationen zur Berechnung der volumenspezifischen Oberfläche von Schwammstrukturen gegenübergestellt. Den Gleichungen 2.1 und 2.2 liegt die Annahme zu Grunde, dass die Schwammstruktur als Packung von Tetrakaidekaedern dargestellt werden kann. Der Vorteil von Gleichung 2.2 liegt darin, dass die charakteristischen Größen d_f , t und ε_h eindeutig definiert und vergleichsweise einfach zu ermitteln sind. Die von Grosse et al. entwickelte Korrelation (Gl. 2.3) basiert auf der Weaire-Phelan-Struktur (s. Abb. 2.3 (B)) und wurde durch Anpassung einzelner Parameter an experimentell ermittelte spezifische Oberflächen erhalten. Dafür wurden MRI- und CT-Analysen für verschiedene Schwammtypen mit unterschiedlicher Charakteristik durchgeführt. Aufgrund der Anpassung an Messdaten ist mithilfe von Gleichung 2.3 eine präzise Berechnung der spezifischen Oberfläche von Schwammstrukturen möglich.

Tabelle 2.1: Korrelationen zur Berechnung der volumenspezifischen Oberfläche.

Richardson et al. [12]	$S_V = \frac{12,979 \cdot (1 - 0,971 \cdot \sqrt{(1 - \varepsilon_h)})}{d_{Pore} \cdot \sqrt{(1 - \varepsilon_h)}}$	(2.1)
Buciuman und Kraushaar-Czarnetzki [44]	$S_V = \frac{4,82}{d_f + t} \sqrt{(1 - \varepsilon_h)}$	(2.2)
Grosse et al. [26]	$S_V = \frac{4,84 \cdot \sqrt{(1 - \varepsilon_h)} - 2,64 \cdot (1 - \varepsilon_h)}{d_f + t}$	(2.3)

mit: S_V volumenspezifische Oberfläche, m^2/m^3
 ε_h hydrodynamische Porosität, -
 d_{Pore} Porendurchmesser, m
 d_f Fensterdurchmesser, m
 t Stegbreite, m

Als charakteristisches Längenmaß werden in der Literatur häufig abweichende geometrische Größen gewählt. Richardson et al. sowie Moraira et al. verwenden als charakteristische Länge den Porendurchmesser d_{Pore} [12, 41]. Aus den Arbeiten geht jedoch nicht eindeutig hervor, ob der Porendurchmesser als $(d_c + t)$ berechnet wurde oder ob es sich dabei um den Zelloberflächenradius d_c handelt. Lacroix et al. und Giani et al. verwenden als Bezugsgröße den Stegdurchmesser t [13, 51, 52]. Dietrich et al. definiert als charakteristische Länge den hydraulischen Durchmesser d_h als Funktion der hydrodynamischen Porosität ε_h und der volumenspezifischen Oberfläche S_V [10]:

$$d_h = 4 \cdot \frac{\varepsilon_h}{S_V} \quad (2.4)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde für alle durchgeführten Anpassungen der nach Gleichung 2.4 definierte hydraulische Durchmesser als charakteristische Länge verwendet.

2.1.2 Herstellung fester Schwämme

Für die vorliegende Arbeit wurden keramische Schwämme verwendet, welche durch die so genannte Replik-Methode hergestellt wurden [53]. Andere Herstellungsverfahren wie das Sacrificial-Template-Verfahren bzw. die Herstellung durch Direktaufschäumung führen zu Strukturen mit geringer Porosität bzw. zu verschlossenen Poren. Die auf diese Weise hergestellten Schwämme sind für verfahrenstechnische Anwendungen ungeeignet [1, 2]. Bei der Replik-Methode wird ein Polymerschwamm in eine Feststoff-Suspension getaucht und anschließend ausgewalzt, um die überschüssige Suspension aus dem Porenraum zu entfernen. Nach dem Trocknen werden die Vorläufer langsam auf Temperaturen von 400 °C aufgeheizt um das Polymer-Templat thermisch zu zersetzen [2, 54]. Im Anschluss entsteht die feste Schwammstruktur durch

Sintern der Rohlinge bei Temperaturen von über 1100 °C [1, 2]. Dabei bilden sich im Inneren der Stege charakteristische, triangulare Hohlräume aus (s. Abb. 2.2 (B)) [5, 42, 48]. Um bei der Herstellung die Porosität zu beeinflussen, kann die auf den Vorläufern verbleibende Restmenge an Feststoff-Suspension variiert bzw. deren rheologische Eigenschaften durch den Zusatz von Additiven eingestellt werden [1, 2, 55]. Durch die Zellgröße der verwendeten Polymer-Template wird die ppi-Zahl der Schwammproben grob vorgegeben. Hierbei ist zu beachten, dass es beim Sintervorgang zur Schrumpfung der sich ausbildenden Schwammstrukturen kommt, wodurch sich die reale ppi-Zahl beim Herstellungsprozess erhöht. Da sich die Porendichte fester Schwämme meist auf die zur Herstellung verwendeten Polymer-Template bezieht, eignet sich die ppi-Zahl folglich nur als Richtwert zur Einteilung der Strukturen [1, 5].

2.1.3 Druckverlust

Der Druckverlust bei Durchströmung wurde bereits in zahlreichen Studien für metallische [52, 56-59] und keramische Schwammpackungen [10-12, 41, 42, 51, 60-62] untersucht und kann mit vergleichsweise geringem Aufwand experimentell bestimmt werden. Wie bereits erwähnt, konnte bestätigt werden, dass feste Schwämme aufgrund ihrer hohen Porosität einen geringeren Druckverlust im Vergleich zu konventionellen Partikelschüttungen aufweisen [5, 10-12]. Dies ist für Prozesse bedeutsam, die durch sehr schnell ablaufende Reaktionen gekennzeichnet sind, sodass kurze Kontaktzeiten und somit hohe Strömungsgeschwindigkeiten erforderlich werden [4, 5, 12, 15]. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass der Druckverlust fester Schwämme bei gleicher Porosität mit steigender ppi-Zahl und damit höherer Porendichte zunimmt. Wie zu erwarten ist, nimmt der Druckverlust mit sinkender Porosität, also einem geringeren Leerraumanteil innerhalb der Packung, zu [10, 12, 42]. Eine ausführliche Gegenüberstellung und Bewertung der zahlreichen Korrelationen für den Druckverlust in Schwammpackungen finden sich in den Arbeiten von Edouard et al. [4] sowie Dietrich et al. [9]. In Tabelle 2.2 sind ausgewählte Ansätze zusammengefasst.

Mithilfe der Forchheimer-Gleichung kann der Druckverlust in porösen Strukturen beschrieben werden (Gl. 2.5). Diese bildete die Grundlage für die von Ergun bereits 1952 entwickelte Korrelation zur Berechnung des Druckverlusts für Kugelschüttungen. Für die Beschreibung der Druckverlusteigenschaften von Schwämmen wurde von einigen Autoren die Struktur der Ergun-Gleichung übernommen und einzelne Parameter angepasst, um eine Übereinstimmung mit experimentellen Messwerten zu erzielen. Als charakteristische Länge ersetzen Innocentini et al. [63], Richardson et al. [12] und Moreira et al. [41] den Partikeldurchmesser d_p durch den Zelldurchmesser d_c bzw. den Porendurchmesser d_{pore} . In diesem Zusammenhang weisen Incera Garrido [42] und Dietrich [64] darauf hin, dass dies physikalisch nicht korrekt ist, da dem Modellansatz der Ergun-Gleichung der hydraulische Durchmesser einer Kugel-

schüttung zugrunde liegt. Weiterhin sind die verwendeten Zelldurchmesser d_c nicht einheitlich definiert. Deshalb führten Incera Garrido et al. eine empirische Anpassung der Permeabilitätskoeffizienten in Abhängigkeit eindeutig festgelegter geometrischer Parameter durch (Gl. 2.7 und 2.8). Der von Dietrich et al. auf Basis der Ergun-Gleichung entwickelte Ansatz (Gl. 2.9) verwendet den nach Gleichung 2.4 definierten hydraulischen Durchmesser. Um die Anwendbarkeit dieser Korrelation auf eine breitere Datenbasis für Schwämme unterschiedlicher Morphologie und Materialeigenschaften zu überprüfen, verglich Dietrich in einer weiteren Arbeit [9] experimentelle Messdaten von über 20 Autoren mit dem berechneten Druckverlust nach Gleichung 2.9. Dabei konnte der experimentell ermittelte Druckverlust für die getroffene Auswahl mit einer Genauigkeit von $\pm 40\%$ berechnet werden. Im Übersichtsartikel von Edouard et al. [4] wird für einige Korrelationen aus der Literatur sogar von einer Standardabweichung von über 100% zu experimentellen Daten berichtet. Bei der Herstellung fester Schwämme kann es zu verschlossenen Poren, Rissen und Unregelmäßigkeiten innerhalb der Schwammstruktur kommen. Folglich ist nicht auszuschließen, dass eine mangelnde Herstellungsqualität zu Abweichungen bei der Bestimmung des Druckverlusts verschiedener Packungen beigetragen hat.

Tabelle 2.2: Ansätze zur Berechnung des Druckverlustes in durchströmten Systemen.

Forchheimer-Gleichung	$\frac{\Delta p}{\Delta L} = \frac{\eta_f}{K_1} \cdot u_0 + \frac{\rho_f}{K_2} \cdot u_0^2$	(2.5)
Ergun-Gleichung [65]	$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_h)^2}{\varepsilon_h^3} \cdot \frac{\eta_f}{d_p^2} \cdot u_0 + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h^3} \cdot \frac{\rho_f}{d_p} \cdot u_0^2$	(2.6)
Permeabilitätskoeffizienten nach Incera Garrido et al. [42]	$K_1 = 1,42 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{d_{pore}}{m}\right)^{1,18} \cdot \varepsilon_h^{7,00}$	(2.7)
	$K_2 = 0,89 \cdot \left(\frac{d_{pore}}{m}\right)^{0,77} \cdot \varepsilon_h^{4,42}$	(2.8)
Druckverlust nach Dietrich et al. [10]	$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 110 \cdot \frac{\eta_f}{\varepsilon_h \cdot d_h^2} \cdot u_0 + 1,45 \cdot \frac{\rho_f}{\varepsilon_h^2 \cdot d_h} \cdot u_0^2$	(2.9)

- mit:
- η_f dynamische Viskosität des Fluids, Pa·s
 - ρ_f Fluiddichte, kg/m³
 - u_0 Leerrohrgeschwindigkeit, m/s
 - K_1 Permeabilitätskoeffizient (viskoser Anteil), m²
 - K_2 Permeabilitätskoeffizient (Trägheitsanteil), m
 - d_p Partikeldurchmesser, m
 - d_h hydraulischer Durchmesser, m
 - d_{pore} mittlerer Porendurchmesser (hier $d_{pore} = d_f + t$), m
 - m Einheit Meter, zum Entdimensionieren des Klammerterms

2.1.4 Stofftransport

Bei der Verwendung fester Schwämme als Einbauten in verfahrenstechnischen Apparaten ermöglicht die offenzellige Struktur eine Quervermischung senkrecht zur Hauptströmungsrichtung. Weiterhin kann das tortuose Netzwerk dazu beitragen, dass es zu einer verstärkten Strömungsablösung und Wirbelbildung innerhalb der Packung kommt. Aufgrund dieser Eigenschaften werden festen Schwämmen Vorteile im Hinblick auf die Stoff- und Wärmetransporteigenschaften zugesprochen [5, 8, 12, 44]. In der Literatur sind bislang nur wenige Arbeiten zu finden, die sich mit der Untersuchung der Stofftransporteigenschaften von Schwammstrukturen beschäftigen [14, 42, 52, 66, 67]. Meist werden dafür reaktionstechnische Messungen an katalytischen Schwämmen so durchgeführt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch den äußeren Stofftransport kontrolliert wird und somit aus den gemessenen Umsätzen die Stoffübergangskoeffizienten ermittelt werden können. Diese werden üblicherweise in dimensionsloser Form durch die Sherwood-Zahl als Funktion von Reynolds- und Schmidt-Zahlen dargestellt. Eine Auswahl verfügbarer Korrelationen ist in Tabelle 2.3 dargestellt.

Tabelle 2.3: Korrelationen zur Berechnung der Stofftransportkoeffizienten fester Schwämme in dimensionsloser Form.

Giani et al. [52]	$Sh = 1,1 \cdot Re^{0,43} \cdot Sc^{1/3}$	(2.10)
Groppi et al. [66]	$Sh = 0,91 \cdot Re^{0,43} \cdot Sc^{1/3}$	(2.11)
Incera Garrido und Kraushaar-Czarnetzki [67]	$Sh = 0,81 \cdot \left(\frac{a^2}{b \cdot c}\right)^{0,84} \cdot \varepsilon_h^{0,43} \cdot Re^{0,47} \cdot Sc^{1/3}$	(2.12)

mit: Sh Sherwood-Zahl, -
 Re Reynolds-Zahl, -
 Sc Schmidt-Zahl, -
 a, b, c Werte für die Porenlänge, m
 (Aufgrund der Anisotropie von Schwämmen unterschiedlich)

Giani et al. verwendeten als Modellreaktion die CO Oxidation sowie Schwämme mit unterschiedlicher ppi-Zahl aus einer Metalllegierung (Fe/Cr/Al/Y), welche mit einem Pd/ γ -Al₂O₃-*Washcoat* beschichtet waren. Es konnte gezeigt werden, dass die ermittelten Stoffübergangskoeffizienten mit kleiner werdender Porengröße sowie mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zunahmen. Die für die Sh -Zahl angepasste Korrelation (Gl. 2.10) ermöglichte eine gute Beschreibung der Messdaten und kann für Re -Zahlen zwischen 10 – 200 angewendet werden.

Die Untersuchungen von Groppi et al. aus der gleichen Arbeitsgruppe wie Giani et al. hatten zum Ziel, die Gültigkeit der Sh -Korrelation auf andere Materialien zu erweitern. Dafür wurden Messungen an α - Al_2O_3 -Schwämmen (20 ppi, $\varepsilon_n = 0,85$) bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Durch eine erneute Anpassung (Gl. 2.11) war es möglich, die Messdaten für metallische und keramische Schwämme in einem Re -Bereich von 15 – 200 abzubilden.

Incera Garrido et al. führten die CO Oxidation an Schwämmen aus α - Al_2O_3 durch, welche mit einem Pt/ SnO_2 -*Washcoat* als Katalysator beschichtet waren [42]. Die Abhängigkeit der Stoffübergangskoeffizienten von der Porendichte der Packungen war nur sehr schwach ausgeprägt. In einer weiteren Arbeit wurde die herstellungsbedingte Anisotropie der Schwämme durch Messung der Porenlängen für die einzelnen Raumrichtungen erfasst [67]. Anhand der Ergebnisse konnte eine Sh -Korrelation mit Geometriefaktor entwickelt werden, die eine präzise Beschreibung der ermittelten Stoffübergangskoeffizienten ermöglicht (s. Gl. 2.12).

2.1.5 Wärmetransport

Der Wärmetransport in kontinuierlich durchströmten Schwammpackungen setzt sich aus der Wärmeleitung innerhalb des Fluids, der Feststoffstruktur sowie den konvektiven Beiträgen zusammen. Ab Temperaturen von über 400 °C ist zusätzlich der Anteil der Wärmestrahlung zu berücksichtigen. Um geeignete Korrelationen für die Beschreibung des Wärmetransports zu entwickeln, können sowohl heterogene als auch (pseudo-) homogene Modellansätze verwendet werden. Für heterogene Modelle werden der Feststoff und das Fluid unabhängig voneinander betrachtet. Für jede Phase wird eine individuelle Energiebilanz aufgestellt, welche die entsprechenden Reinphasengrößen enthält. Beide Bilanzen werden über den Wärmeübergangskoeffizienten α miteinander gekoppelt, der es ermöglicht, den Wärmestrom von der einen auf die andere Phase zu beschreiben. Dagegen wird in homogenen Modellen das heterogene System bestehend aus Fluid und Feststoff als eine (pseudo-) homogene Phase mit gemeinsamen Eigenschaften betrachtet. Für feste Schwämme ist die Verwendung eines homogenen Modellansatzes gerechtfertigt, da sich die irreguläre Struktur gleichmäßig über das gesamte Packungsvolumen verteilt und keine Ortsabhängigkeit aufweist. Der Vorteil homogener Ansätze liegt darin, dass die effektiven Kenngrößen für den Wärme- und Stofftransport experimentell leichter zu ermitteln sind und ein geringerer Rechenaufwand für die Modellrechnungen nötig ist. Eine detaillierte Betrachtung der komplexen Austausch- und Transportprozesse zwischen den beteiligten Phasen wie bei heterogenen Modellansätzen wird dabei vermieden [68]. Der Nachteil dieser Herangehensweise ist, dass effektive Kenngrößen abgeleitet werden, die nicht für den Schwamm alleine spezifisch sind.

Wärmeübergangskoeffizienten auf Basis des heterogenen Modells

In Analogie zur dimensionslosen Darstellung der Stoffübergangskoeffizienten mithilfe der *Sh*-Zahl wird der Wärmeübergangskoeffizient α mithilfe der Nusselt-Zahl beschrieben. Dafür wird ein Ansatz der Form $Nu = C \cdot Re^m \cdot Pr^{1/3}$ verwendet, die Parameter C und m sind Anpassungsgrößen. In der Literatur sind diverse Arbeiten zu finden, die sich mit dem Wärmeübergang in durchströmten Schwammpackungen beschäftigen [13, 14, 62, 64, 69, 70]. Eine Auswahl an Nusselt-Korrelationen für keramische und metallische Schwämme ist in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Tabelle 2.4: Nusselt-Korrelationen für durchströmte Schwämme.

Calmidi und Mahajan [69]	$Nu = 0,52 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{0,37}$	(2.13)
Richardson et al. [14]	$Nu = 2,49 \cdot 10^{-8} \cdot \varepsilon \cdot T^3 + 12,6 \cdot Re$	(2.14)
Giani et al. [13]	$Nu = 1,2 \cdot Re^{0,43} \cdot Pr^{1/3}$	(2.15)
Dietrich [64]	$Nu = 0,57 \cdot Re^{2/3} \cdot Pr^{1/3} \cdot F$	(2.16)

mit: Nu Nusselt-Zahl, -
 Re Reynolds-Zahl, -
 Pr Prandl-Zahl, -
 ε Porosität, -
 F Korrekturfaktor, -

Calmidi und Mahajan untersuchten Aluminium-Schwämme unterschiedlicher Porosität ($\varepsilon_n = 0,90 - 0,97$) und ppi-Zahl (5 – 40 ppi) in einem begrenzten Re -Bereich ($10 < Re < 130$). Die angepasste Nu -Korrelation zeigte eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Messwerten (Gl. 2.13). Eine Abhängigkeit des Wärmeübergangs zwischen Fluid und Feststoff von der ppi-Zahl konnte nicht nachgewiesen werden. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass der Wärmetransport innerhalb des Feststoffs aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Aluminium dominiert.

Richardson et al. verglichen eine α - Al_2O_3 -Packung (30 ppi, $\varepsilon_n = 0,82$) mit einer Schüttung aus Glaskugeln ($d_p = 0,5$ mm) bei Temperaturen von 650 – 850 °C. Da bei diesen Temperaturen die Wärmestrahlung einen signifikanten Einfluss hat, wurde ein Nusselt-Ansatz verwendet, der eine Berücksichtigung des Strahlungsbeitrags ermöglichen soll (Gl. 2.14). Bei vergleichbarer volumenspezifischer Oberfläche wurde für die Schwammpackung ein 2- bis 5-fach höherer Wärmeübergangskoeffizient ermittelt als für die Kugelschüttung. Dies wurde auf den größeren Hohlraum und damit erhöhten

Strahlungsbeitrag sowie auf eine vergrößerte Konvektion innerhalb der Schwammstruktur zurückgeführt.

Giani et al. verwendeten Schwämme aus einer Fe-Cr-Legierung und aus Kupfer, welche sich in ihrer Morphologie kaum unterschieden (5 und 13 ppi, $\varepsilon_n = 0,91 - 0,94$). Durch die Gegenüberstellung der ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten mit den Stofftransportkoeffizienten aus [52] konnte gezeigt werden, dass die Chilton-Colburn-Analogie auch auf Schwammstrukturen angewendet werden kann. Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen Wärme- und Stofftransport in dimensionsloser Form ($Sh/Sc^{1/3} = Nu/Pr^{1/3}$).

Im Vergleich zu den bereits genannten Autoren verwendete Dietrich eine deutlich größere Auswahl an Schwämmen mit unterschiedlichen Material- (OBSiC, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Mullit) und Struktureigenschaften (10 – 45 ppi; $\varepsilon_n = 0,75 - 0,85$). Bezogen auf die gleiche spezifische Oberfläche konnte kein signifikanter Unterschied in den ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Schwämmen unterschiedlicher ppi-Zahl beobachtet werden. Auch unterschiedliche Materialien und Porositäten zeigten keinen Einfluss auf den Wärmeübergang zwischen Fluid und Feststoff. Der verwendete Nu -Ansatz enthält einen Korrekturfaktor F , der eine bessere Beschreibung der experimentellen Daten ermöglichen soll (Gl. 2.16). Trotz eines im Vergleich zu anderen Autoren sehr breiten Gültigkeitsbereichs der Korrelation von $50 < Re < 1500$ bleibt doch festzuhalten, dass die experimentellen Daten nur zu 92 % innerhalb einer Fehlermarke von ± 40 % liegen. Diese Abweichungen werden auf Qualitätsschwankungen innerhalb der Schwammproben, Unsicherheiten bei der Bestimmung geometrischer Kenngrößen sowie auf eine Messunsicherheit im Versuchsaufbau von ca. ± 15 % zurückgeführt.

Effektive Wärmeleitfähigkeiten auf Basis (pseudo-) homogener Modelle

Für die Beschreibung des Wärmetransports in durchströmten Systemen auf Basis homogener Modellansätze sind Korrelationen für die effektive 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit notwendig. Die dafür verwendeten Gleichungen setzen sich aus der 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit sowie einem strömungsabhängigen Term zusammen, welcher sich in axialer und radialer Richtung durch die Dispersionskoeffizienten K_{ax} und K_{rad} unterscheidet (s. Gl. 2.17 und 2.18) [71]. Letztere stellen Anpassungsparameter dar, mit denen die Größe des strömungsabhängigen Beitrags zur effektiven Wärmeleitfähigkeit beschrieben werden kann. Weiterhin sind in der Péclet-Zahl (Gl. 2.19), neben der Leerrohrgeschwindigkeit und den Stoffdaten des Fluids, die geometrischen Kenngrößen der Schwammpackungen enthalten [23].

$$\lambda_{2Ph,ax} = \lambda_{2Ph,0} + \frac{Pe}{K_{ax}} \cdot \lambda_f \quad (2.17)$$

$$\lambda_{2Ph,rad} = \lambda_{2Ph,0} + \frac{Pe}{K_{rad}} \cdot \lambda_f \quad (2.18)$$

$$Pe = Re \cdot Pr = \frac{u_0 \cdot \rho_f \cdot c_{p,f} \cdot d_h}{\varepsilon_h \cdot \lambda_f} \quad (2.19)$$

mit:	$\lambda_{2Ph,ax}$	effektive axiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit, W/(m·K)
	$\lambda_{2Ph,rad}$	effektive radiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit, W/(m·K)
	$\lambda_{2Ph,0}$	2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit, W/(m·K)
	λ_f	Fluidwärmeleitfähigkeit, W/(m·K)
	Pe	Péclet-Zahl, -
	$c_{p,f}$	massenbezogene Wärmekapazität des Fluids, kJ/(kg·K)
	K_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient, -
	K_{rad}	radialer Dispersionskoeffizient, -

Die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeiten

Die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit ist eine effektive Größe, die die Beiträge des kontinuierlichen Feststoffs, der fluiden Phase sowie der Wärmestrahlung vereint. Die einzelnen Beiträge werden meist nicht näher spezifiziert. Das Fluid ist ein schlechter Wärmeleiter, wohingegen der Feststoff üblicherweise einen mäßig-guten Wärmeleiter darstellt. Anhand der Gleichungen 2.20 und 2.21 wird deutlich, dass die Beiträge beider Phasen zur effektiven Wärmeleitung von deren Volumenanteilen in der Schwammstruktur bestimmt werden. Die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit ist also abhängig von den Wärmeleitfähigkeiten der festen und fluiden Phase (bei Messbedingungen) sowie von der Packungsporosität ($\lambda_{2Ph,0} = f(\lambda_s, \lambda_f, \varepsilon)$). Dieser Zusammenhang spiegelt sich auch in den mathematischen Modellen wider, die für die Beschreibung der 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit Anwendung finden. Wie anhand von Gl. 2.22 zu erkennen ist, sind diese aus einer Kombination der bestimmenden Transportwiderstände aufgebaut.

$$V_{Ges} = V_{Fest} + V_{Fluid} \quad (2.20)$$

$$\varepsilon = \frac{V_{Fluid}}{V_{Ges}} = 1 - \frac{V_{Fest}}{V_{Ges}} \quad (2.21)$$

mit:	V_{Ges}	Gesamtvolumen einer Schwammprobe, m ³
	V_{Fest}	Volumenanteil des Feststoffs, m ³
	V_{Fluid}	Volumenanteil des Fluids, m ³

In der Literatur sind nur wenige Beiträge zu finden, die sich mit der experimentellen Bestimmung der 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit von keramischen Schwammträ-

gern befassen [72-74]. Dietrich verglich ausgewählte Korrelationen metallischer Schwämme [75-78] mit Messdaten keramischer Träger [64]. Abweichungen von 12 – 82 % zwischen experimentellen und berechneten Werten für die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit machten deutlich, dass die Korrelationen metallischer Schwämme nicht auf Packungen anderer Materialien übertragen werden können. Die von Dietrich et al. [73] auf Basis des Plattenmodells nach Krischer [79] entwickelte Korrelation für die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit wurde an experimentelle Daten für keramische Träger unterschiedlichen Materials (OBSiC, α -Al₂O₃, Mullit) und unterschiedlicher Struktureigenschaften (10 – 45 ppi; $\varepsilon_n = 0,75 - 0,85$) angepasst (Gl. 2.22). Dabei war es möglich, den mittleren Fehler zwischen gemessenen und berechneten Werten für Schwämme aus α -Al₂O₃ auf 2 % und für solche aus Mullit auf 12 % zu reduzieren. Der mittlere Fehler von 44 % für OBSiC-Schwämme wurde auf Messabweichungen bei der experimentellen Bestimmung der Feststoffwärmeleitfähigkeit zurückgeführt. Edouard veröffentlichte ein theoretisches Packungsmodell basierend auf regulären Dodekaedern, welches breitere Stege im Bereich der Knotenpunkte berücksichtigt [80]. Mit der daraus abgeleiteten Korrelation für $\lambda_{2Ph,0}$ konnten die von Dietrich et al. [73] bestimmten Messdaten für keramische Schwämme mit einem verbleibenden mittleren Fehler von 10 – 12 % für alle verwendeten Materialien angepasst werden.

$$\lambda_{2Ph,0} = \left(\frac{1}{\varepsilon_n/\lambda_f + (1-\varepsilon_n)/\lambda_s} \right) + 0,49 \cdot (\varepsilon_n \cdot \lambda_f + (1 - \varepsilon_n) \cdot \lambda_s) \quad (2.22)$$

mit: λ_s Feststoffwärmeleitfähigkeit, W/(m·K)

Weithin ergaben die experimentellen Untersuchungen von Dietrich et al. [73], dass sich eine Variation der ppi-Zahl kaum auf die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit auswirkte. Da die Feststoffwärmeleitfähigkeiten der verwendeten Keramiken im Vergleich zur Wärmeleitfähigkeit von Luft um Größenordnungen höher liegen, führte ein erhöhter Feststoffanteil (niedrigere Porosität) erwartungsgemäß zu einer Erhöhung der 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit. Vergleichbare Beobachtungen machten Paek et al. [76], Bhattacharya et al. [81] sowie Calmidi und Mahajan [82] für metallische Schwämme.

Ferner wurde der Einfluss der Feststoffwärmeleitfähigkeit der eingesetzten Materialien auf die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit untersucht. Bei gleicher Nennporosität zeigten Schwämme aus α -Al₂O₃ ($\lambda_s = 25,9$ W/(m·K)) mit $\lambda_{2Ph,0} = 2,6$ W/(m·K) die höchsten und solche aus Mullit ($\lambda_s = 4,4$ W/(m·K)) mit $\lambda_{2Ph,0} = 0,4$ W/(m·K) die niedrigsten Werte für die ermittelte 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit [73]. Darüber hinaus ergab der Vergleich der experimentell bestimmten 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit von Schwammpackungen mit berechneten Werten für eine Kugelschüttung des gleichen Materials (α -Al₂O₃) eine um den Faktor 5 erhöhte 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit für Schwämme. Dies wurde auf die im Gegensatz zu Kugelschüttungen durchgehende Feststoffstruktur fester Schwämme und der damit verbundenen unge-

hinderten Wärmeleitung zurückgeführt. Eine Gegenüberstellung der aus den experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit ermittelten 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeiten mit ausgewählten Literaturergebnissen erfolgt in Kapitel 7.2.3.

Effektive axiale und radiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeiten

Werden in industriellen Rohrreaktoren Reaktionen mit starker Wärmetönung durchgeführt, kommt es zur Ausbildung charakteristischer Temperaturprofile innerhalb der Reaktionszone. Die dabei auftretenden räumlichen Temperaturgradienten unterscheiden sich in ihrer axialen und radialen Ausprägung sehr deutlich. Verantwortlich hierfür ist zum einen der konvektive Wärmetransport, der durch die vorherrschende Strömungsrichtung beeinflusst wird. Zum anderen wirkt sich die von außen temperierte Reaktorwand auf die Temperaturen innerhalb des Festbetts aus. Deshalb ist eine 2-dimensionale Betrachtung des Wärmetransports, wie von Peng und Richardson [21], Edouard et al. [22], Schildhauer et al. [20] und Bianchi et al. [6] vorgeschlagen, essentiell, um die Temperaturverteilung in kontinuierlich durchströmten Schwammpackungen exakt beschreiben zu können. Auch die Vernachlässigung einzelner axialer Beiträge zur Wärmeleitung, wie von einigen Autoren angenommen [13, 21, 22], erscheint nicht gerechtfertigt. Bislang existieren nur wenige Arbeiten, die sich mit der effektiven Wärmeleitfähigkeit von festen Schwämmen beschäftigen [6, 21, 22, 64, 72]. Wie bereits erwähnt, lieferten diese Studien keine allgemeingültigen Korrelationen, die eine verlässliche Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Schwammpackungen aller Art ermöglichen. Für chemische Reaktoren ist insbesondere der Wärmetransport über die Reaktorwand, also senkrecht zur Strömungsrichtung, bestimmend. Deshalb sind in Tabelle 2.5 exemplarisch die wenigen existierenden Korrelationen zur Berechnung der effektiven radialen 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Korrelationen zur Berechnung der effektiven radialen 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit für keramische Schwammträger.

Peng und Richardson [21]	$\lambda_{2Ph,rad} = 6,84 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T^3}{S_V} + 42,2 \cdot Re \cdot \lambda_f$ (nur gültig für einen α -Al ₂ O ₃ -Schwammtyp)	(2.23)
Edouard et al. [22]	$\lambda_{2Ph,rad} = 0,23 \cdot u_0 + 0,27$ (nur gültig für einen SiC-Schwammtyp)	(2.24)
Decker et al. [72]	$\lambda_{2Ph,rad} = \lambda_{2Ph,0} + \frac{\rho_f \cdot c_{p,f} \cdot d_{pore} \cdot u_0}{K_{rad}}$ mit $K_{rad} = 0,90 - 6,96$ (abhängig vom Schwammtyp)	(2.25)

Die von Peng und Richardson veröffentlichte Korrelation (Gl. 2.23) für die effektive radiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit ist eine gute Berechnungsgrundlage für α -Al₂O₃-Packungen mit 30 ppi und $\varepsilon_n = 0,87$. Da für die Anpassung nur die Messdaten eines

Schwammtypen mit geringer Strömungsgeschwindigkeit verwendet wurden ($2,86 < Re < 14,4$), sollte diese Korrelation für $\lambda_{2Ph,rad}$ nicht auf andere Schwammpackungen und höhere Strömungsgeschwindigkeiten übertragen werden. Auch die von Edouard et al. veröffentlichte, einfache Geradengleichung zur Berechnung von $\lambda_{2Ph,rad}$ ist nur für einen spezifischen Schwammtyp anwendbar.

Die von Decker et al. angepasste Korrelation (Gl. 2.25) ist dem Abschlussbericht eines DFG-Forschungsprojektes (DU 101/55-1) entnommen, dessen Ergebnisse nicht in einer referierten Fachzeitschrift veröffentlicht wurden. Dabei wurden keramische Schwämme aus unterschiedlichen Materialien (Cordierit, CB-SiC, SSiC) und mit verschiedenen Struktureigenschaften (10 – 45 ppi; $\varepsilon_n = 0,76 - 0,81$) untersucht. Bei näherer Betrachtung der ermittelten Dispersionskoeffizienten K_{ax} und K_{rad} , sind keine schlüssigen Tendenzen in Abhängigkeit charakteristischer Schwammgrößen erkennbar. Da $\lambda_{2Ph,ax}$ und $\lambda_{2Ph,rad}$ für die numerische Beschreibung gleichzeitig angepasst wurden, ist denkbar, dass sich die ermittelten Parameter gegenseitig beeinflusst haben.

Um die effektive axiale und radiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit ermitteln zu können, führte Dietrich Messungen an Schwämmen aus α -Al₂O₃, OBSiC und Mullit mit unterschiedlichen Charakteristiken (10 – 45 ppi; $\varepsilon_n = 0,75 - 0,85$) durch [64]. Dabei wurden 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeiten und effektive 2-Phasen Wärmeleitfähigkeiten (bei Durchströmung) in verschiedenen Versuchsanlagen bestimmt. Aus Untersuchungen an Kugelschüttungen ist bekannt, dass es möglich ist, die Werte der 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit aus einer Extrapolation der Messergebnisse für die effektive 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit für $u_0 \rightarrow 0$ zu bestimmen (s. Gl. 2.17 und 2.18 sowie Abb. 7.8, Kapitel 7.2.3). Für die ermittelten Werte für $\lambda_{2Ph,ax}$ konnte Dietrich eine solche Übereinstimmung zu $\lambda_{2Ph,0}$ auch für Schwämme nachweisen. Dagegen lagen die Werte für $\lambda_{2Ph,rad}$ (bei Durchströmung) stets niedriger als die entsprechenden Werte für $\lambda_{2Ph,0}$. Aufgrund dieser Abweichungen, welche auf Messfehler im Versuchsaufbau zurückgeführt wurden, sind die Korrelationen für $\lambda_{2Ph,rad}$ nur bedingt anwendbar. Die von Dietrich ermittelten Größen für die axialen und radialen Dispersionskoeffizienten K_{ax} und K_{rad} werden im Zusammenhang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit in Kapitel 7.2 diskutiert.

Bianchi et al. [6] ermittelte die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit für metallische Schwämme aus Aluminium sowie aus einer FeCrAlY-Legierung mit unterschiedlicher Porosität ($\varepsilon_n = 0,89$ und $0,95$) und Porendichte (10 und 40 ppi). Zwar wurde eine numerische Anpassung zur Berechnung einzelner Werte für $\lambda_{2Ph,rad}$ aus den Messdaten durchgeführt, jedoch keine allgemeingültige Korrelation angegeben. Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit metallischer Schwämme hauptsächlich durch den konduktiven Wärmetransport innerhalb der Schwammstruktur bestimmt wird. Durch die Verwendung von Packungen

niedrigerer Porosität sowie Materialien mit höherer Feststoffwärmeleitfähigkeit war es möglich, die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit entscheidend zu erhöhen.

2.1.6 Dispersion in Schwämmen

Als hydrodynamische Dispersion kann die verstärkte Vermischung eines Fluids bei der Durchströmung eines porösen Mediums verstanden werden. Diese wird durch molekulare Diffusionsvorgänge innerhalb der fluiden Phase sowie durch die Wechselwirkung des Strömungsfeldes mit der durchströmten Struktur hervorgerufen. Für die Bestimmung von Dispersionskoeffizienten ist es notwendig, die Beiträge in axialer und radialer Strömungsrichtung zu unterscheiden. Experimentell werden Dispersionskoeffizienten durch Tracer-Experimente ermittelt. Um axiale Dispersionskoeffizienten zu bestimmen, wird ein Tracer als Sprung- oder Pulsfunktion am Eintritt der durchströmten Packung aufgegeben und dessen zeitlicher Konzentrationsverlauf am Austritt gemessen. Für die Bestimmung radialer Dispersionskoeffizienten wird der Tracer am Eintritt punktförmig und kontinuierlich in die Strömung eingedüst und dessen radiale Konzentrationsverteilung am Packungsaustritt erfasst. Aus der gemessenen zeitlichen oder räumlichen Verteilung des Tracers können die Dispersionskoeffizienten berechnet werden [71, 83-85]. Ähnlich wie für die Beschreibung der Wärmetransporteigenschaften werden für die Korrelationen der effektiven Dispersionskoeffizienten meist (pseudo-) homogene Ansätze verwendet [86]. Diese setzen sich aus der molekularen Diffusion und einem strömungsabhängigen Beitrag zusammen. Während für Kugelschüttungen zahlreiche Studien für die Bestimmung von Dispersionskoeffizienten verfügbar sind, existieren für Schwammstrukturen bislang nur wenige Arbeiten.

Um radiale Dispersionskoeffizienten für Schwammpackungen aus Cordierit mit unterschiedlicher ppi-Zahl bestimmen zu können, führten Benz et al. Experimente mit der sogenannten Injektionsmethode durch, bei der ein Tracer punktförmig durch eine Kapillare in den kontinuierlichen Luftstrom dosiert wurde. Am Packungsaustritt wurde der Methan-Tracer mittels einer radial verschiebbaren Messsonde abgesaugt und dessen räumliche Konzentrationsverteilung in einem FID-Detektor analysiert [84]. Hackert et al. und Pereira et al. verwendeten einen ähnlichen Versuchsaufbau, bei dem ein Rauch-Tracer am Eintritt kontinuierlich zugegeben und dessen räumliche Konzentrationsverteilung am Packungsaustritt mithilfe einer Laser-Apparatur [85] bzw. einer CCD-Kamera [83] erfasst wurde. Hierbei wurden Schwammpackungen aus PSZ (partially stabilized Zirconia) und Al_2O_3 mit unterschiedlicher ppi-Zahl untersucht. Djordjevic [87] vergleicht in ihrer Dissertation die Ergebnisse von Benz et al. und Hackert et al. mit dem Dispersionsmodell für durchströmte Festbetten nach Koch und Brady [88]. Trotz tendenzieller Übereinstimmung zwischen dem Modell und den experimentellen Daten, weichen die absoluten Werte für die radialen Dispersionskoeffizienten zum Teil erheblich voneinander ab.

Experimentell ermittelte, axiale Dispersionskoeffizienten für Schwammstrukturen sind bislang noch nicht verfügbar. Auf Basis von numerischen Verfahren konnten durch Brenner et al. [86], Djorjevic et al. [35] sowie Parthasarathy [89] axiale Dispersionskoeffizienten für ausgewählte Strukturen ermittelt werden, die jedoch nicht ohne weiteres auf Schwämme anderer Charakteristik bzw. Materialien übertragbar sind.

2.1.7 Anwendungspotential als Katalysatorträger

Vergleich charakteristischer Eigenschaften unterschiedlicher Trägerstrukturen

Neben den bereits genannten Vergleichen mit konventionellen Partikelschüttungen wurden die Eigenschaften fester Schwämme auch mit denen von Wabenkörpern verglichen [5, 11, 21, 52, 62]. Bei Wabenkörpern handelt es sich um monolithische Strukturen mit parallel verlaufenden, geraden Kanälen, die häufig als Katalysatorträger in der Abgaskatalyse Anwendung finden (s. Abbildung 2.4).

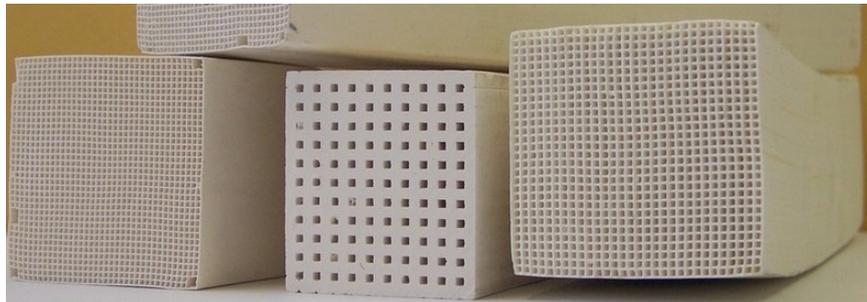
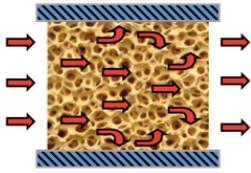
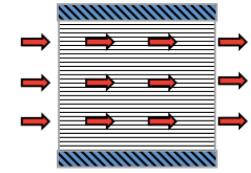


Abbildung 2.4: Bsp. extrudierter keramischer Wabenkörper unterschiedlicher Zellgröße [90].

Tabelle 2.6 soll helfen, die für den Einsatz als Katalysatorträger relevanten Eigenschaften fester Schwämme durch Gegenüberstellung mit anderen Trägerstrukturen qualitativ einzuordnen. Bei vergleichbarer Oberfläche pro Bettvolumen konnte gezeigt werden, dass der Druckverlust für Schwammpackungen größer ausfällt als für Wabenkörper, jedoch deutlich niedriger als für Partikelschüttungen [5, 11, 62]. Weiterhin ergaben Messungen unter Stofftransport kontrollierten Bedingungen, dass die ermittelten Sh -Zahlen bei gleichen Re -Zahlen in der Reihenfolge Partikelschüttungen $>$ Schwammpackungen $>$ Wabenkörper abnahmen [11, 52]. Peng et. al. verglichen gemessene effektive Wärmeleitfähigkeiten mit Literaturwerten für Kugelschüttungen und Wabenkörpern [21]. Bei diesem Vergleich nahm die effektive Wärmeleitfähigkeit in Richtung Schwammträger $>$ Kugelschüttungen $>$ Wabenkörper ab. Die für Schwammträger vielversprechenden Ergebnisse wurden auf einen verbesserten konduktiven Wärmetransport im Vergleich zu Kugelschüttungen sowie auf die Möglichkeit der vollständigen Quervermischung im Vergleich zu Wabenkörpern zurückgeführt.

Tabelle 2.6: Vergleich charakteristischer Eigenschaften fester Schwämme mit Partikelschüttungen und Wabenkörpern.

	Schwämme	Partikelschüttungen	Wabenkörper
			
Porosität ε_n	0,7 - 0,95	0,4 - 0,6	0,7 - 0,8
spez. Oberfläche S_V	500 - 11000 m⁻¹	500 - 1500 m⁻¹	500 - 6000 m⁻¹
radiale Quervermischung	ja	ja	nein
Druckverlust	mittel/gering	hoch	sehr gering
Stofftransport¹	mittel	gut	schlecht
Wärmetransport²	sehr gut?	mittel	schlecht³

¹ Beurteilung der Stoffübertragung zwischen strömendem Fluid und Feststoffoberfläche

² Betrachtung schließt alle Wärmetransportmechanismen ein (konduktive und konvektive Beiträge)

³ Aussage bezieht sich ausschließlich auf keramische Wabenkörper

2.2 Wärmetransport-Studien: *in situ* mit Reaktion

2.2.1 Literaturübersicht

Bislang sind nur wenige Veröffentlichungen verfügbar, die sich mit dem Wärmetransport und der Temperaturverteilung in katalytischen Schwammpackungen in Gegenwart einer exo- oder endothermen Reaktion beschäftigen [16-19, 91]. Liu et al. verglichen SiC-Schwammträger und SiO₂-Partikelschüttungen, die mit einem Na₂WO₄-Mn-Katalysator beschichtet waren, bei der oxidativen Kopplung von Methan zu C2-Kohlenwasserstoffen [17]. Dabei konnte durch das axiale Verschieben eines Thermoelements die Temperaturverteilung entlang einer Achse gemessen werden. Die Untersuchungen ergaben, dass es durch die Verwendung von Schwammträgern im Vergleich zu Katalysatorpartikeln möglich war, das Auftreten von Hot-Spots im Reaktor zu verhindern. Die flacheren Temperaturprofile für SiC-Schwämme wurden auf die hohe Feststoffwärmeleitfähigkeit des Trägers zurückgeführt.

Ciambelli et al. verglichen mit Nickel beschichtete Cordierit-Wabenkörper mit α -Al₂O₃-Schwammträger in einem autotherm betriebenen Reaktor für die Methan-Reformierung [18]. Die Verwendung von Schwämmen anstelle von Wabenkörpern führte hier ebenfalls zu niedrigeren und ausgeglicheneren Temperaturen innerhalb des katalytischen Festbetts. Weiterhin zeigten die Schwammkatalysatoren aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche eine höhere Aktivität.

Die von Lacroix et al. verwendeten SiC- und α -Al₂O₃-Schwammträger waren mit einem Kobalt/ γ -Al₂O₃-*Washcoat* beschichtet und wurden bei der Fischer-Tropsch-Synthese in einem kontinuierlich betriebenen Kolbenstromreaktor verglichen [19]. Durch die Verwendung von SiC- anstatt von α -Al₂O₃-Trägern konnte für höhere Reaktionstemperaturen eine deutliche Steigerung der C5-Selektivität nachgewiesen werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die geringere Wärmeleitfähigkeit von α -Al₂O₃ zur Ausbildung von Hot-Spots innerhalb der Reaktionszone geführt haben soll. Die Temperaturspitzen innerhalb des Reaktors sollen ein Cracken der höheren Kohlenwasserstoffe und damit eine geringere C5-Selektivität zur Folge gehabt haben. Eine Bestätigung des verbesserten Wärmetransports für SiC-Träger durch Messung der Temperaturverteilung innerhalb der Reaktionszone war mithilfe des Versuchsaufbaus nicht möglich.

Mühlheims et al. [16] verglichen katalytische Schwammpackungen mit unterschiedlichen Material- und Struktureigenschaften mit einer konventionellen Kugelschüttung bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid. Der verwendete Kolbenstromreaktor ermöglichte es, die axiale Temperatur- sowie die Produktverteilung entlang der Reaktionszone unter prozessnahen Bedingungen zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt werden, dass es durch die Verwendung von Schwammträgern

anstelle einer Kugelschüttung möglich war, flachere Temperaturprofile entlang der Reaktionszone zu erhalten. Darüber hinaus führte der Einsatz von Schwammträgern mit höherer Feststoffwärmeleitfähigkeit zu einer weiteren Absenkung des axialen Temperaturprofils und damit zu einer verbesserten Abfuhr der Reaktionswärme aus dem Reaktionsraum. Durch die Verwendung von Schwammträgern anstelle von herkömmlichen Partikelschüttungen wurde die Raum-Zeit-Ausbeute in der partiellen Oxidation von o-Xylol entscheidend gesteigert.

Bei allen vorgestellten Studien waren die Versuchsreaktoren nicht für die Messung der räumlichen Temperaturverteilung innerhalb der katalytischen Packungen konzipiert. Die sich in der Reaktionszone ausbildenden Temperaturunterschiede wurden nur an wenigen Punkten entlang der Mittelachse erfasst und ließen lediglich eine qualitative Bewertung des Wärmetransports zu.

2.2.2 Benzolhydrierung als Modellreaktion

An die Modellreaktion für die Untersuchungen zum Wärmetransport in katalytisch beschichteten Schwämmen war eine Reihe von Anforderungen geknüpft. Um das Ausbilden ausgeprägter Temperaturprofile innerhalb des Kolbenstromreaktors zu gewährleisten, ist eine stark exotherme Reaktion erforderlich. Gleichzeitig ist es notwendig, dass das verwendete Katalysator-Träger-System ein stabiles und reproduzierbares Aktivitätsverhalten aufweist. Als zweckmäßig erschien die Hydrierung von Aromaten, deren Durchführung aufgrund der starken Wärmetönung eine sorgsame Kontrolle der Kontaktzeiten und Reaktionstemperaturen erforderlich macht. Als ein genereller Vertreter dieser Reaktionsklasse bietet die Gasphasenhydrierung von Benzol (Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\theta = -213 \text{ kJ/mol}$ [92]) folgende Vorteile für die Messreihen unter polytropen Bedingungen: Bei moderaten Reaktionsbedingungen treten keine unerwünschten Nebenreaktionen auf, das einzige Produkt ist Cyclohexan. Somit kann über die zu Cyclohexan umgesetzte Benzolstoffmenge direkt auf die freigesetzte Reaktionswärme innerhalb des Reaktors geschlossen werden. Weiterhin liegen die für das Zünden der Benzolhydrierung notwendigen Reaktionstemperaturen vergleichsweise niedrig (bei atmosphärischen Bedingungen, $T_R > 100 - 130 \text{ °C}$ [93-96]). Dies war für den Betrieb des polytropen Reaktors von Vorteil (geringere thermische Belastung des Wärmeträgeröls und der Dichtungsmaterialien).

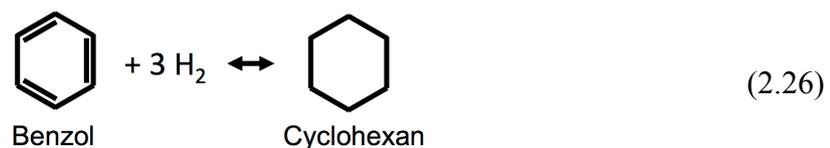
Bei der industriellen Hydrierung von Benzol werden Platin oder Nickel in Form von Raney-Nickel bzw. als geträgerte Katalysatoren verwendet [92, 97]. Vorzugsweise werden die Reaktionen unter erhöhtem Druck ($p_R = 20 - 50 \text{ bar}$) bei Temperaturen zwischen $170 - 230 \text{ °C}$ in Suspensions- oder Rieselbettreaktoren durchgeführt. Darüber hinaus sind auch reine Gasphasenprozesse in Festbettreaktoren bekannt.

In der Forschung kamen neben den oben genannten Elementen [93, 94, 98-103] weitere Übergangsmetalle der 8. bis 10. Nebengruppe wie beispielweise Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium und Cobalt als Aktivkomponenten zum Einsatz [104-108]. Häufig verwendete Trägermaterialien sind Al_2O_3 und SiO_2 . Im Hinblick auf die Aktivität bei der Hydrierung von Aromaten treffen Cavani und Trifiró die folgende Abstufung: $\text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ni} > \text{Pd} > \text{Co} > \text{Fe}$ [109].

Aufgrund der guten Verfügbarkeit, einfachen Handhabung und des geringen Preises wurde für die vorliegende Arbeit metallisches Nickel als Aktivkomponente ausgewählt. Außerdem wurden an Ni zahlreiche kinetische Studien durchgeführt [93-95, 98, 110-114].

Betriebsfenster der Benzolhydrierung

Die Gasphasenhydrierung von Benzol (Gl. 2.26) ist eine Gleichgewichtsreaktion. Der Gleichgewichtsumsatz sinkt mit steigender Temperatur und abnehmendem Totaldruck.



Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion kann anhand von Tabellenwerten aus der freien Gibbs-Energie bei Standardbedingungen berechnet werden (Gl.2.27) [115]. Der Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten K bzw. K_p und den Partialdrücken der Reaktanten bzw. Produkte ist in Gleichung 2.28 dargestellt. Aus diesen thermodynamischen Kenndaten kann der Gleichgewichtsumsatz X_{GGW} berechnet werden. Ist vorgesehen, die Benzolhydrierung bei erhöhtem Druck in der Gasphase durchzuführen, muss zusätzlich der druckabhängige Siedepunkt von Benzol beachtet werden. Das Vorgehen zur Berechnung des Siedepunkts nach Clausius-Clapeyron sowie des Gleichgewichtsumsatzes X_{GGW} wird im Anhang 12.6.1 ausführlich beschrieben.

$$\Delta_R G^0 = -RT \cdot \ln K \quad (2.27)$$

$$K = K_p (p_0)^{-\Delta v_i} = \frac{p_C}{p_B \cdot p_H^3} (p_0)^3 \quad (2.28)$$

mit:	$\Delta_R G^0$	Änderung der Gibbs-Energie bei Standardbedingungen, J/(mol)
	R	ideale Gaskonstante, J/(mol·K)
	T	Temperatur, K
	K	Gleichgewichtskonstante (allgemein), -
	K_p	Gleichgewichtskonstante (bezogen auf Partialdrücke), Einheit abhängig von der Stöchiometrie

Δv_i	Änderung der stöchiometrischen Koeffizienten der Komponenten i , -
p_B, p_C, p_H	Partialdrücke von Benzol, Cyclohexan und Wasserstoff, bar
p_0	Referenzdruck, bar

In Abbildung 2.5 sind Verläufe des thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes (X_{GGW}) für atmosphärische Bedingungen sowie für einen Reaktordruck von $p_R = 6$ bar dargestellt. Der eingetragene Siedepunkt T_{SP} dient hierbei zur Orientierung; aufgrund der Verdünnung im Reaktionsgemisch läge Benzol auch bei Temperaturen unterhalb von 150 °C gasförmig vor. Anhand der Auftragung wird deutlich, dass das mögliche Betriebsfenster, also der Bereich zwischen dem Siedepunkt von Benzol und dem maximal erreichbaren Gleichgewichtsumsatz, bei erhöhtem Druck in Richtung höherer Temperaturen verschoben ist. Weiterhin ist die Reaktion bei einem Druck von $p_R = 6$ bar ab einer Temperatur von ca. 280 °C durch den maximal möglichen Gleichgewichtsumsatz limitiert.

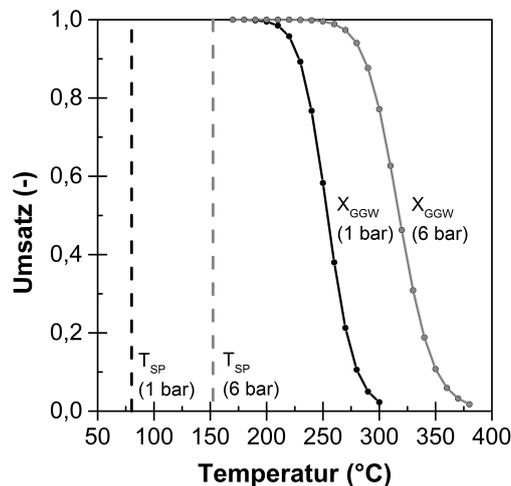


Abbildung 2.5: Druckabhängigkeit des Siedepunkts T_{SP} von reinem Benzol sowie Einfluss von Temperatur und Druck auf den Gleichgewichtsumsatz X_{GGW} in der Gasphasenhydrierung von Benzol, exemplarisch aufgetragen für Reaktionsdrücke von $p_R = 1$ und 6 bar.

Vorgelagertes Chemisorptions-Gleichgewicht

Bei der heterogen katalysierten Gasphasenhydrierung von Aromaten wird in isotherm betriebenen Reaktoren ein charakteristisches Umsatzmaximum beobachtet. Dabei zeigt sich stets das gleiche Phänomen: Mit steigender Reaktionstemperatur nehmen die Umsätze zunächst erwartungsgemäß zu, durchlaufen ein Maximum und sinken anschließend wieder auf niedrigere Werte ab. Grundsätzlich wurde dieses Aktivitätsmaximum für verschiedene Aromaten [93, 100, 102, 105], unterschiedliche Aktivkomponenten [104-108] und Trägermaterialien beobachtet [103, 106, 108]. Als mögliche Ursachen werden in der Literatur unter anderem die Deaktivierung der Katalysatoren durch Verkokung, eine Katalysatorvergiftung sowie strukturelle Veränderungen

an der Katalysatoroberfläche diskutiert. Da das Umsatzmaximum sowohl bei sequentiell steigenden als auch bei sequentiell fallenden Temperaturen durchlaufen wird, können diese Deutungen jedoch ausgeschlossen werden. Zusätzlich zeigen Berechnungen, dass das Verhalten nicht durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt werden kann (s. Kap. 12.6.1). Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kommen die meisten Autoren zu dem Schluss, dass das Auftreten des Maximums von dem vorgelagerten Sorptions-Gleichgewicht der Edukte an der Katalysatoroberfläche verursacht wird [93, 94, 99, 102, 104, 114]:

Bei Reaktionen vom Typ



$$\text{mit } r_P = \frac{k_{Reak} \cdot k_{Ads}}{k_{Des}} \cdot c_A = k_{ges} \cdot c_A \quad (2.30)$$

ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius

$$k_{ges} = \frac{k_{\infty,Reak} \cdot k_{\infty,Ads}}{k_{\infty,Des}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,Reak} + E_{A,Ads} - E_{A,Des}}{R \cdot T}\right) \quad (2.31)$$

und somit für die Aktivierungsenergie

$$E_{A,ges} = E_{A,Reak} + E_{A,Ads} - E_{A,Des} \quad (2.32)$$

mit: r_P	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente P , mol/(m ³ ·s)
c_A	Konzentration der Komponente A , mol/m ³
k_i	Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion ($i = Reak$; an der Katalysatoroberfläche), der Adsorption ($i = Ads$) und Desorption ($i = Des$) sowie für die Gesamtreaktion ($i = ges$), 1/s
$k_{\infty,i}$	Frequenzfaktoren der Reaktion ($i = Reak$; an der Katalysatoroberfläche) sowie für die Adsorption ($i = Ads$) und Desorption ($i = Des$), 1/s
$E_{A,i}$	Aktivierungsenergien der Reaktion ($i = Reak$; an der Katalysatoroberfläche), der Adsorption ($i = Ads$) und Desorption ($i = Des$) sowie für die Gesamtreaktion ($i = ges$), kJ/mol

Wenn der Betrag der Aktivierungsenergie der Desorption $E_{A,Des}$ groß ist, kann die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion $E_{A,ges}$ negativ werden. Im Fall der Benzolhydrierung trifft dies für beide Reaktanten zu, denn sowohl Benzol als auch Wasserstoff werden an Nickel chemisorbiert. Die Desorption ist somit bei beiden Spezies ein stark aktivierter Prozess. Deshalb kommt es mit steigender Temperatur zur verstärkten Desorption der Edukte und folglich zu den beobachteten Umsatzmaxima. Dieses für die Benzolhydrierung charakteristische Verhalten muss bei der Ableitung eines kinetischen Modells (Kapitel 5) berücksichtigt werden.

2.2.3 Temperaturerfassung in durchströmten Packungen

Zur Bestimmung der Temperaturprofile in durchströmten Katalysatorschüttungen kommen in wissenschaftlichen Studien unterschiedliche Messkonzepte zum Einsatz. Eine Übersicht hierzu findet sich bei Thomeo et al. [116]. Für die Messung der räumlichen Temperaturverteilung in Schwammpackungen können prinzipiell zwei Vorgehensweisen angewendet werden: Bei der ersten Variante werden die Thermoelemente in mehrere (bis zu 4), über den Packungsquerschnitt verteilte, axial verlaufende Längsbohrungen in die Schwammstruktur eingeführt. Die Temperaturerfassung erfolgt dabei entweder durch axial verschiebbare, oder durch Mehrpunkt-Thermoelemente innerhalb der Packung [6, 21, 91]. Da nicht beliebig viele Längsbohrungen, insbesondere bei Packungen mit geringerer Querschnittsfläche, möglich sind, ist die Auflösung der Temperaturverteilung in radialer Richtung bei diesem Vorgehen nur eingeschränkt möglich. Für die zweite Variante wird eine Reihe von Thermoelementen radial durch die Reaktorwand in den Reaktionsraum eingeführt [22]. Dafür ist es notwendig, die Schwämme zuvor mit entsprechenden Bohrungen orthogonal zur Strömungsrichtung zu versehen. Die Messung der räumlichen Temperaturverteilung erfolgt hier ebenfalls durch Mehrpunkt- bzw. radial verschiebbare Thermoelemente an mehreren axialen Positionen entlang der Reaktionszone. Bei beiden Messmethoden ist eine Störung des Strömungsprofils durch die Thermoelemente im Inneren der Packung unvermeidlich. Weiterhin treten bei der Bestimmung der Temperaturen im Reaktionsraum Messabweichungen durch Wärmeleitung entlang der Thermoelementhülse auf [117-119]. Eine rechnerische Korrektur der gemessenen Temperaturprofile, wie von Kuczynski et al. für radial in den Reaktionsraum eingeführte Thermoelemente vorgeschlagen [118], setzt die Kenntnis des Temperaturverlaufs an der Außenseite der Thermoelemente voraus. Da dies jedoch die eigentliche Messgröße darstellt, sind solche Berechnungen im Nachhinein wenig aussagekräftig. Jorge et al. [119] nehmen an, dass diejenigen Messwerte, welche durch das Einschieben der Messfühler über die Reaktormittelachse hinaus erfasst wurden, nicht durch Wärmeleitung beeinträchtigt sind. Diese Annahme konnte durch Simulationsrechnungen (siehe Anhang 12.6.5) ebenfalls widerlegt werden. Abschließend bleibt festzustellen, dass Messabweichungen aufgrund von Wärmeleitungseffekten bei der Aufnahme von Temperaturprofilen innerhalb durchströmter Packungen nicht vollständig vermieden werden können.

Für eine geeignete Messmethodik müssen, neben den genannten Aspekten, auch solche zum Einbau und Wechsel der katalytischen Packungen sowie der Temperaturmessfühler berücksichtigt werden. Für die Untersuchungen zum Wärmetransport in der vorliegenden Arbeit war es notwendig, insbesondere die radialen Temperaturprofile innerhalb der katalytischen Zone mit hoher Auflösung für eine Vielzahl unterschiedlicher Schwammpackungen zu vermessen. Deshalb wurde die Temperaturverteilung innerhalb der Reaktionszone des polytrop betriebenen Reaktors durch radial verschiebbare Thermoelemente erfasst. Auf die Entwicklung der Mess- und Auswer-

temethode, für die der Messfehler zufriedenstellend minimiert werden konnte, wird in Kapitel 3.2.4 und 3.2.5 eingegangen. Eine Abschätzung der verbleibenden Messabweichung ist dem Anhang unter 12.6.5 zu entnehmen.

3 Versuchsanlagen und -Auswertung

3.1 Versuchsanlage mit Berty-Reaktor

Der sogenannte Berty-Reaktor wurde von J. M. Berty für den Laborbetrieb entwickelt, um ideale Rückvermischung trotz Anwesenheit eines ruhenden Katalysatorbetts zu realisieren [120]. Richtig betrieben verhält er sich wie ein idealer, d. h. gradientenfreier Rührkessel und eignet sich daher besonders gut für die Erfassung kinetischer Messdaten.

3.1.1 Aufbau der Versuchsanlage

Ein Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Anlage kann in die Abschnitte Eduktdosierung, Reaktoreinheit und Gasanalyse untergliedert werden. Die Anlagensteuerung erfolgte weitestgehend manuell. Eine Sicherheitsschaltung ermöglichte die Notspülung mit Stickstoff sowie die Notabschaltung der Wasserstoffzufuhr durch Magnetventile. Detailangaben zu einzelnen Anlagenkomponenten sind dem Anhang unter 12.1.1 zu entnehmen.

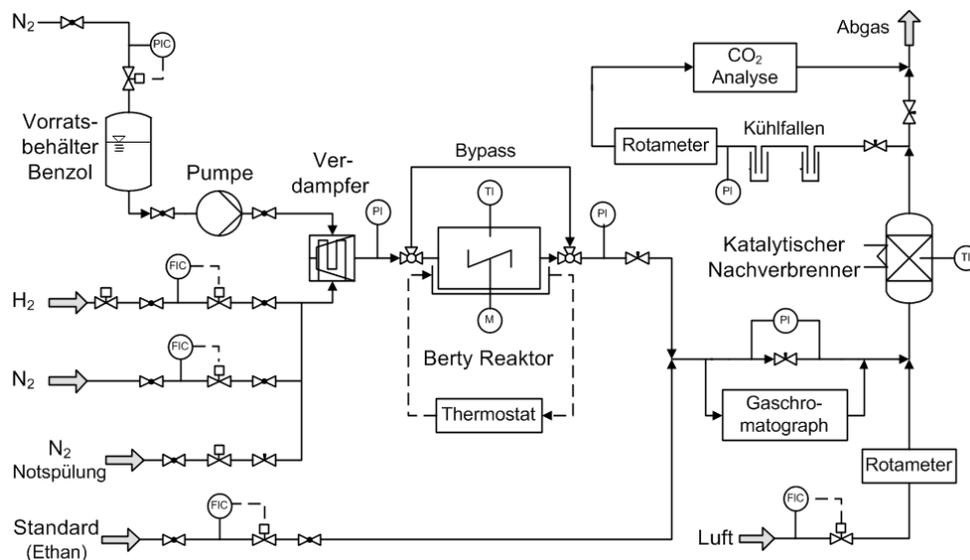


Abbildung 3.1: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Laboranlage mit Berty-Reaktor. Darstellung ohne die elektrischen Heizungen an Rohrleitungen und Anlagenkomponenten.

Eduktdosierung

Die Dosierung aller gasförmigen Komponenten erfolgte durch elektronisch gesteuerte Massendurchflussregler (Brooks, MFC 5850 E-, S- und TR-Serie). Die Spezifikationen der eingesetzten Gase sind im Anhang unter 12.1.4 angegeben. Zur Bereitstellung

des Reaktionsgemisches wurden Wasserstoff und Stickstoff vorgeheizt und am Einlass des U-förmigen Verdampfers ($\frac{1}{4}$ "-Rohr, Länge ca. 0,5 m) mit flüssigem Benzol vermischt, das aus einem Vorratsbehälter mithilfe einer Hochdruckpumpe (Gilson, Piston Pump 307) gefördert wurde. Durch die Vergrößerung der Verdampferoberfläche mithilfe einer Partikelschüttung aus inertem SiC-Splitt sowie durch die kontinuierliche Temperatursteigerung entlang der Verdampferstrecke konnte eine konstante, pulsationsfreie Verdampfung des Benzols gewährleistet werden. Alle dem Verdampfer folgenden Rohrleitungen bis hin zum katalytischen Nachverbrenner (KNV) wurden elektrisch auf Temperaturen oberhalb der entsprechenden Siedepunkte der Gas-komponenten beheizt, um ein Auskondensieren zu verhindern.

Berty-Reaktor

Eine 3D-Darstellung des Berty-Reaktors (Fa. Büchi Glas Uster) ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Vor Beginn einer Messreihe wurde der Korb mit einer definierten Menge an grob zerstoßenem Schwammkatalysator sowie inertem SiC-Splitt gefüllt und in den Reaktor eingebracht. Der Splitt diente der besseren Strömungs- und Temperaturverteilung innerhalb des Korbes. Das Zerstoßen ermöglichte eine definierte Einwaage sowie eine bessere Verteilung des Katalysators. Unterhalb des Korbes befanden sich der Reaktorein- und Auslass sowie ein Rotor, durch den das Gasgemisch im Reaktionsraum kontinuierlich rückvermischt wurde. Dieser wurde über eine Magnetkupplung durch einen Motor (Büchi Glas Uster, Cyclone 0.75, $U_{Max} = 3000 \text{ min}^{-1}$) angetrieben.

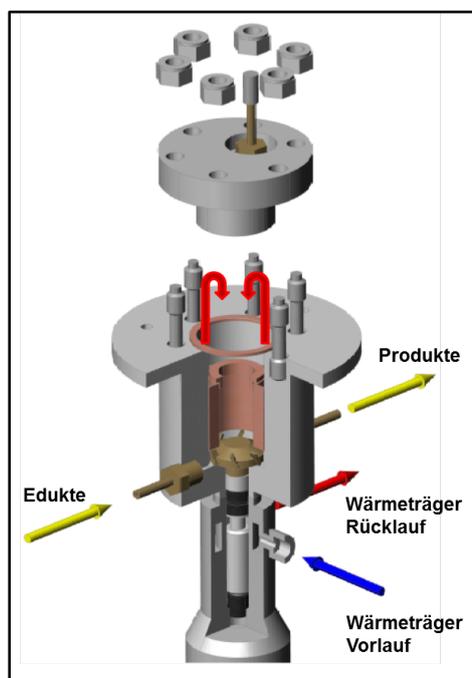


Abbildung 3.2: Berty-Reaktor, Fa. Büchi Glas Uster. 3D-Viertelschnitt, teilexplodierte Darstellung. Interne Rückführung des Reaktionsgemischs - rote Pfeile - durch Rotor unter dem Katalysatorkorb; Gradientenfreiheit ab $U = 2800 \text{ min}^{-1}$.

Die Reaktortemperatur wurde über einen äußeren, elektrischen Heizmantel geregelt. Zusätzlich wurde diese über einen Temperatursensor (Pt 100), welcher sich in der Gasphase oberhalb des Katalysatorkorbs befand, überprüft. Um die Magnetkupplung und Motorlagerung vor Überhitzung zu schützen, wurden diese von außen durch ein zirkulierendes Wärmeträgeröl auf 135 °C temperiert (Thermostat: Haake, DC3. Trägeröl: Roth, Rotitherm M150). Eine Beeinträchtigung der Messergebnisse durch Blindaktivität der eingesetzten Materialien, Auskondensation der Kohlenwasserstoffe im Bereich der Magnetkupplung sowie mangelnde Rückvermischung der Reaktanden konnte in Vorversuchen ausgeschlossen werden (siehe dazu Anhang 12.1.1).

Gasanalyse

Die Trennung und quantitative Bestimmung der organischen Bestandteile erfolgte mithilfe eines *online* Gaschromatographen mit FID-Detektor. (GC, Agilent Technologies, 6890N, Trennsäule: HP Plot/Q). Dazu wurde dem Gasgemisch nach der Reaktoreinheit zunächst der interne Standard (20 Vol.-% Ethan in Stickstoff) zudosiert. Die anschließende Probenaufgabe in den GC erfolgte diskontinuierlich mithilfe eines 6-Port Ventils (Vici AG, Typ: DC6UWT). Zur Analyse der Gaszusammensetzung am Reaktoreintritt bestand die Möglichkeit, die Reaktoreinheit mithilfe einer Bypass-Schaltung zu umgehen. Informationen zur GC-Kalibrierung und der Trennmethode sind dem Anhang unter 12.1.3 zu entnehmen.

Am Ende der Versuchsanlage wurde das Reaktionsgemisch in einem katalytischen Nachverbrenner (KNV) mit einem Überschuss an Luft vollständig verbrannt. Die anschließende, kontinuierliche Messung der CO₂-Konzentration im Abgas mithilfe eines Infrarot Gasanalysators (Rosemount, Binos 1.1) ermöglichte es, die Kohlenstoffbilanz der Anlage zu überprüfen. Dadurch konnten Verluste durch Kondensationsvorgänge sowie die Qualität der Verdampfung überprüft werden.

3.1.2 Versuchsdurchführung

Am Vortag einer Messung wurde der gefüllte Katalysatorkorb in den Reaktor eingebracht und eine über Nacht ablaufende Reduktionssequenz gestartet. Details hierzu sind im Anhang unter 12.1.1, Angaben zu den Reaktionsbedingungen im Berty-Reaktor im Kapitel 3.3 zu finden. Vor Beginn der Bypass-Messungen wurde der Reaktor mithilfe von Stickstoff mit dem späteren Reaktordruck beaufschlagt. Weiterhin wurde der Reaktor durch den äußeren Heizmantel und das Wärmeträgeröl auf die gewünschte Temperatur gebracht. Anschließend konnte mit der Dosierung aller Gase sowie dem flüssigen Benzol begonnen werden. Dabei wurde der Druck mithilfe eines Feindosierventils am Ende der Reaktoreinheit manuell eingeregelt. Im Anschluss an eine Einlaufphase von ca. 10 min konnte mit den GC-Messungen zur Bestimmung der Eduktzusammensetzung (Bypass-Betrieb) begonnen werden. Nach dem Erreichen

konstanter Benzolkonzentrationen (meist 3-4 GC-Proben, Analysendauer je 13,5 min) wurde der Rotor mit einer Drehzahl von $U = 2900 - 3000 \text{ min}^{-1}$ gestartet und das Gasgemisch durch den Reaktor geleitet. Da es sich bei der Benzolhydrierung um eine volumenverkleinernde Reaktion handelt, musste nach dem Zünden der Reaktion der Reaktordruck nachjustiert werden. Weiterhin wurde durch kleine Anpassungen in der Manteltemperatur die gewünschte Reaktortemperatur exakt eingestellt. Im Anschluss an diese Einlaufphase wurden die GC-Messungen zur Bestimmung der Gaszusammensetzung am Reaktorausgang gestartet. Nachdem sich auch hier konstante Gaszusammensetzungen am Reaktorausgang eingestellt hatten (meist 3 – 7 Einzelmessungen), wurde eine Temperaturrempe zur nächsten Temperaturstufe gestartet (Schrittweite: $10 \text{ }^\circ\text{C}$). Diese Prozedur wurde nach dem Erreichen isothermer und stationärer Reaktionsbedingungen und der Messung der jeweiligen Gaszusammensetzung bis zur gewünschten Endtemperatur wiederholt. Das anschließende Abfahren der Versuchsanlage beinhaltete den Stopp der Eduktdosierung, das Spülen des Reaktors mit Inertgas, das Abschalten des Rotors sowie das Abkühlen der Reaktoreinheit. Je nachdem, ob der Katalysator für eine weitere Messreihe vorgesehen war (max. 3 Wiederholungen für eine Katalysatorprobe), wurde der Katalysatorkorb im Reaktor belassen oder auswechselt.

3.2 Versuchsanlage mit polytropem Reaktor

3.2.1 Erforderliche Leistungsmerkmale

Die Messungen an der Versuchsanlage mit Kolbenstromreaktor dienten der Untersuchung des Wärmetransports in unterschiedlichen Katalysatorpackungen unter polytropen Betriebsbedingungen. Um das Ausbilden der dafür benötigten Temperaturprofile entlang der Reaktionszone im stationären Betrieb zu gewährleisten, waren hinreichende Eduktkonzentrationen, Fluiddurchsätze sowie Anlagendrücke nötig. Diese zu realisieren erforderte eine entsprechende Dimensionierung des Verdampfers sowie der Kondensatoren zur Abtrennung der toxischen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch. Weiterhin ist es für die Untersuchung der Wärmetransporteigenschaften katalytischer Schwämme essentiell, dass der den Wärmetransport limitierende Widerstand innerhalb der Katalysatorpackung liegt und nicht durch den Transport innerhalb der Reaktorwand beeinflusst wird. Deshalb wurde der Reaktor mit einer äußeren, öldurchströmten Temperiereinheit versehen. Durch einen hohen Turbulenzgrad im Wärmeträgermedium an der Außenseite des Reaktionsrohrs war es möglich, die über die Reaktorwand abgeführte Reaktionswärme aus dem Reaktionsraum zu leiten und eine annähernd konstante Wandtemperatur zu gewährleisten. Da das Ziel der Messungen darin bestand, die sich im stationären Betriebszustand entlang der Reaktionszone einstellenden Temperaturprofile sowohl in axialer als auch in radialer Richtung zu

erfassen, war die Entwicklung einer entsprechenden Messmethode notwendig, auf die in Kapitel 3.2.4 und 3.2.5 detailliert eingegangen werden soll.

3.2.2 Aufbau der Versuchsanlage

In Abbildung 3.3 ist ein Fließbild der Anlage mit polytropem Reaktor dargestellt. Hauptbestandteile bilden hierbei die Gas- und Eduktdosierung, die Reaktoreinheit, die Gasanalyse sowie die Kondensatoreinheit. Zur Bedienung der Versuchsanlage wurde mithilfe der Programmierumgebung LabVIEW eine Steuersoftware entwickelt. Diese ermöglichte die Regelung der Temperaturen innerhalb der Anlage, die Überwachung des Prozessdrucks, die Dosierung der Edukte sowie das Auslesen und die Aufzeichnung der Messdaten. Eine übergeordnete Überwachungsroutine gewährleistete den sicheren Betrieb durch entsprechendes Abschalten einzelner Komponenten bzw. Spülen der Anlage im Störfall. Weiterhin war es möglich, Regenerationszyklen automatisiert über Nacht durchzuführen. Details zur Versuchsanlage sind dem Anhang unter 12.1.2 zu entnehmen.

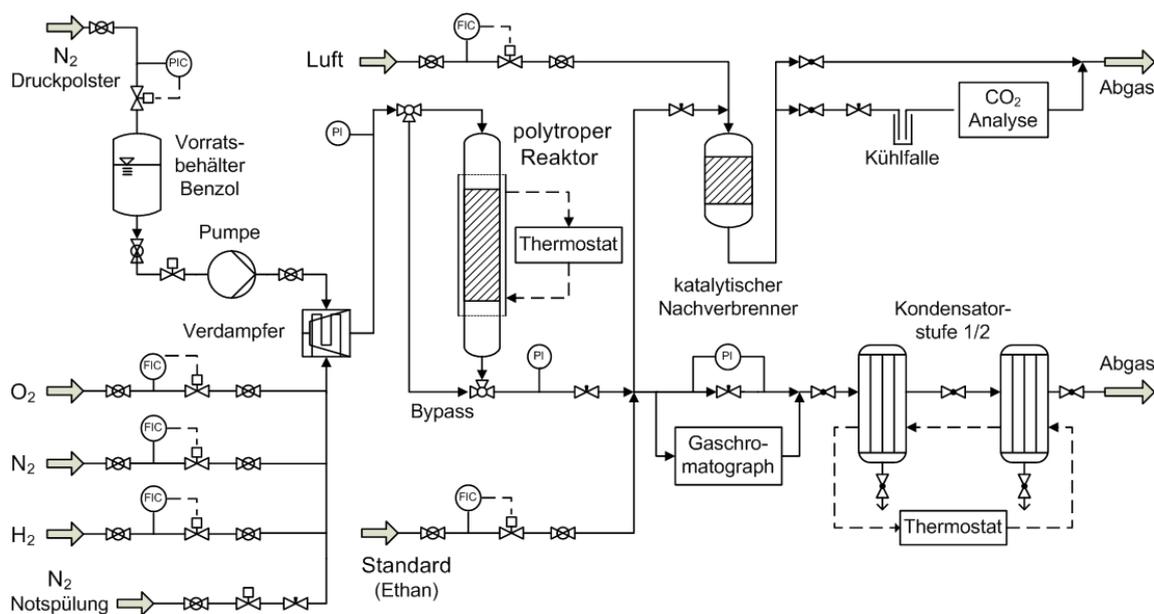


Abbildung 3.3: Vereinfachtes Anlagenfließbild der Versuchsanlage mit polytropem Reaktor. Darstellung ohne die elektrischen Heizungen an Rohrleitungen und Anlagenkomponenten.

Gas- und Eduktdosierung

Alle Gase für die Durchführung der Versuche, die Regeneration der Katalysatoren sowie für die anschließende Gasanalyse wurden mithilfe von Massendurchflussreglern (Bronkhorst, EL-FLOW, Typ: FA-201) in die Versuchsanlage dosiert (Spezifikationen siehe Anhang 12.1.4). Zur Bereitstellung des Reaktionsgemisches wurden zunächst Wasserstoff und Stickstoff durch die Vorheizstrecke und anschließend in den Verdampfer geleitet. Das flüssige Benzol wurde aus einem Vorratsbehälter mithilfe

einer Hochdruckpumpe (Gilson, Piston Pump 307) ebenfalls am Einlass des Verdampfers aufgegeben und mit den gasförmigen Komponenten vermischt. Der Verdampfer bestand aus einem 1 m langen, U-förmigen ½“-Rohr, welches zur Vergrößerung der Oberfläche mit zylinderförmigen Edelstahlnetzen gepackt war. Diese ermöglichten eine vollständige und pulsationsfreie Verdampfung des Benzols entlang der Verdampferstrecke. Zur Vermeidung von Kondensation wurden die Temperaturen in den Rohrleitungen über die druckabhängigen Siedetemperaturen der Gaskomponenten gehalten. Darüber hinaus verfügte die Eduktdosierung über elektrische Sicherheitsventile, welche im Bedarfsfall mithilfe der Anlagensteuerung eine sofortige Unterbrechung der Benzol- und Wasserstoffzufuhr sowie das Spülen der Versuchsanlage mit Stickstoff ermöglichten.

Reaktor mit Wandkühlung

Abbildung 3.4 zeigt eine Schnittdarstellung des eingesetzten Rohrreaktors ($l_R = 416 \text{ mm}$, $d_R = 19,5 \text{ mm}$). Im Fall der Bestückung mit Schwammträgern bestand die katalytische Zone aus 3 beschichteten Schwammkerzen ($l_S = 50 \text{ mm}$, $d_S = 19,2 \text{ mm}$) mit einer Gesamtlänge von 150 mm. Um das Ausbilden eines gleichmäßigen Strömungsprofils zu ermöglichen, waren Ein- und Auslaufzone mit unbeschichteten Schwämmen der gleichen Sorte bestückt. Vor dem Einbau wurden alle Schwämme mit einer wärmeleitenden Karbonfolie umwickelt, um die Bildung eines Ringspalts an der Außenseite der Schwammkerzen zu vermeiden. Dies verhinderte einerseits Bypassströmungen entlang der Reaktorwand, andererseits konnte dadurch ein ungehinderter Wärmeübergang von den Schwammträgern zur Reaktorwand gewährleistet werden [121].

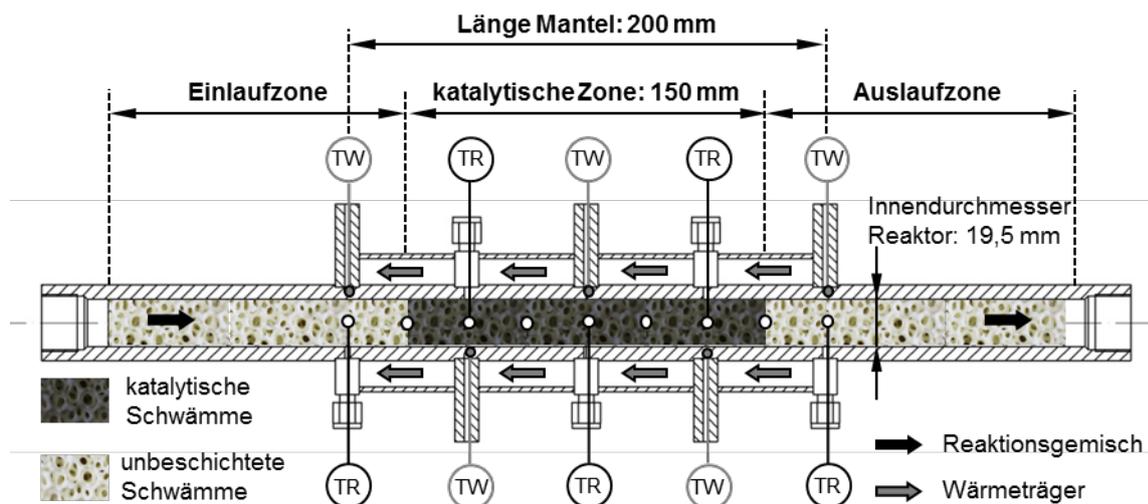


Abbildung 3.4: 2D-Schnittdarstellung des Reaktors mit Wandkühlung. TW: Temperatur in der Reaktorwand, TR: Temperatur innerhalb des Reaktors. Darstellung mit katalytischer Schwammpackung.

Für Referenzmessungen mit Katalysatorkugeln wurde eine Partikelschüttung mit einer katalytischen Zone von 150 mm Länge innerhalb des Reaktors platziert. Die Ein- und Auslaufzone waren mit unbeschichteten Kugeln des gleichen Durchmessers gefüllt. Aufgrund des direkten Kontakts der Kugelträger mit der Reaktorwand konnte auf die Umwicklung mit Karbonfolie verzichtet werden.

Um die räumliche Temperaturverteilung innerhalb des Reaktor erfassen zu können, wurden 9 radial bewegliche Thermoelemente ($d_{TC} = 0,5$ mm, Typ K, Klasse 1) in einem axialen Abstand von 25 mm zueinander durch die Reaktorwand im Inneren der Schwammpackungen platziert (3D-Darstellung, siehe Anhang 12.1.2). Um dies zu ermöglichen, musste jede Schwammkerze mit einer radialen Bohrung sowie zwei dazu orthogonal verlaufenden Nuten an der Stirnseite versehen werden. Ferner waren 9 weitere Thermoelemente entlang des Reaktormantels angebracht, um den Temperaturverlauf innerhalb der Reaktorwand zu messen. Aufgrund der losen Struktur konnten für die Vermessung von Kugelpackungen keine radial beweglichen Thermoelemente eingesetzt werden. Anstelle dessen wurden hierfür Thermoelemente ($d_{TC} = 1$ mm, Typ K, Klasse 1) fest installiert, die den Temperaturverlauf entlang der Mittelachse der Kugelschüttung erfassten.

Die Ein- und Auslaufzonen des Reaktors wurden mithilfe von Heizmanschetten elektrisch beheizt. Im Bereich der Reaktionszone war der Reaktor mit einem Doppelmantel ausgestattet, in dem Silikonöl (Huber, Typ: Thermofluid P20.275.50) mithilfe eines Umwälzthermostaten (Huber, CC-304 B)) zirkuliert wurde. Die maximale Temperaturerhöhung des Wärmeträgeröls zwischen Ein- und Auslass des Mantels lag bei allen ausgewerteten Messungen unter 1 °C. Da das Thermoöl nur für den Einsatz bis 275 °C geeignet war, jedoch Regenerationszyklen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden mussten, bestand zusätzlich die Möglichkeit das Thermofluid aus dem Temperiermantel abzulassen und die Reaktionszone elektrisch zu beheizen.

Gasanalyse

Die Analyse der Edukt- und Produktzusammensetzung erfolgte mit demselben Gaschromatographen wie für die Versuchsanlage mit Berty-Reaktor. Der einzige Unterschied bestand darin, dass aus Kostengründen anstelle eines ethanhaltigen Mischgases reines Ethan als interner GC-Standard verwendet wurde. Mithilfe einer der Proben-schleife des GCs vorgeschalteten Ventilbox war es möglich, im laufenden Messbetrieb von beiden Anlagen auf die GC-Analytik zuzugreifen.

Aufgrund der hohen Fluiddurchsätze war es nicht möglich, das gesamte Reaktionsgemisch im katalytischen Nachverbrenner vollständig zu oxidieren. Um dennoch die Kohlenstoffbilanz sowie die Verdampferleistung überwachen zu können, wurde nur

ein definierter Teilstrom des Zu- bzw. Ablaufs am Reaktor durch den katalytischen Nachverbrenner geleitet. Die anschließende kontinuierliche Messung des CO₂-Gehalts im Abgas erfolgte wiederum mithilfe eines Infrarot Gasanalysators (Rosemount, BINOS 102 M).

Kondensatoreinheit

Der überwiegende Anteil der Reaktionsmischung wurde durch eine 2-stufige Kondensatoreinheit geleitet, um die toxischen Bestandteile des Gasstroms abzutrennen. Die Kondensatoren bestanden je aus einem doppelwandigen Behälter, die durch einen Kryostaten (Haake K 20/DC 30) mit einer Kühlflüssigkeit (ca. 10 Vol.-% Glycol in Wasser) auf 6 °C temperiert wurden. Durch die Aufgabe des Gasstroms am Boden der Kondensatoren und mithilfe einer die Oberfläche vergrößernden Formkörperschüttung war es möglich, Benzol und Cyclohexan nahezu vollständig zu entfernen. Durch Schnellverschlüsse unterhalb der Kondensatoren konnte das anfallende Kondensat über gasdichte Transportbehälter der Entsorgung zugeführt werden.

3.2.3 Versuchsdurchführung

Aktivierung und Regeneration

Bevor mit den Messungen im polytropen Betrieb begonnen werden konnte, mussten die Nickelkatalysatoren zunächst durch Reduktion in Wasserstoff aktiviert werden. Weiterhin ergaben Voruntersuchungen zur Katalysatorstabilität, dass nach etwa einem Messtag eine Regeneration der Katalysatoren notwendig war. Auf die Aktivierungs- und Reduktionsmethode wird in Kapitel 4.4.1 ausführlich eingegangen. Für die praktische Durchführung beider Vorgänge ist wichtig, dass diese *in situ* im Reaktor bei Temperaturen von bis zu 370 °C durchgeführt werden. Die dabei eingesetzten Teflonklemmringe der Thermoelemente (notwendig, um das radiale Verschieben zu ermöglichen) und das Silikonöl waren jedoch nur für den Einsatz bis ca. 260 – 270 °C geeignet. Deshalb mussten am Ende einer Messreihe das Trägeröl abgelassen sowie die Thermoelemente durch Platzhalter ersetzt werden. Das Vorgehen zum Umrüsten der Reaktoreinheit vor der *in situ* Aktivierung und Regeneration ist im Anhang 12.1.2 beschrieben. Um nach Abschluss der Messungen an einer Katalysatorpackung einen schnellen Wechsel zu ermöglichen, standen 2 baugleiche Reaktoreinheiten zur Verfügung.

Anfahren der Anlage und Einstellung verschiedener Betriebspunkte

Vor Beginn einer Messreihe wurden die Platzhalter entfernt und die Thermoelemente im Reaktor positioniert. Danach erfolgte ein statischer Drucktest der Reaktoreinheit, um die Dichtigkeit der Teflonklemmringe zu überprüfen. Im Anschluss wurde der Reaktor mit dem Reaktionsdruck beaufschlagt und mithilfe der im Bereich der Ein-

und Auslaufzone befindlichen Heizmanschetten sowie durch den äußeren Temperiermantel auf Reaktionstemperatur gebracht. Währenddessen konnte in Bypass-Stellung mit der Dosierung der Edukte Wasserstoff, Stickstoff und Benzol begonnen werden. Der Anlagendruck wurde dabei mit einem Feindosierventil eingeregelt. Details zu den verwendeten Eduktzusammensetzungen sowie zu den Reaktionsbedingungen im polytropen Reaktor sind in Tabelle 3.1 im Kapitel 3.3 aufgeführt. Nach Bestimmung der Benzoleingangskonzentration (mind. 3 konstante Messwerte des GCs) wurde auf Reaktorbetrieb umgeschaltet. Durch das Zünden der Reaktion und durch die freiwerdende Reaktionswärme bildeten sich daraufhin räumliche Temperaturprofile innerhalb der Reaktionszone aus. Sobald sich die Temperaturen innerhalb sowie die Gaszusammensetzung am Ausgang des Reaktors zeitlich nicht mehr änderten, war der stationäre Betriebszustand erreicht (Dauer ca. 20 – 30 min). Anschließend konnte mit der Aufnahme der räumlichen Temperaturverteilung begonnen werden (s. Kapitel 3.2.4).

Nachdem die Temperaturmessungen an einem Betriebspunkt abgeschlossen waren, konnten durch Anpassung der Eingangszusammensetzung sowie des Gesamtvolumenstroms weitere Betriebspunkte angefahren und stationär vermessen werden. Die Ermittlung der dazugehörigen Eduktzusammensetzungen erfolgte im Anschluss an die Reaktormessungen durch weitere GC-Analysen im Bypass-Betrieb. Nach dem Herunterfahren der Versuchsanlage (Stopp der Edukte, Spülen des Reaktors, Entleerung der Kondensatoren) wurden die Katalysatoren entweder wie im Anhang unter 12.1.2 beschrieben regeneriert oder ein Reaktorwechsel durchgeführt.

Vorgehen zur Untersuchung der Katalysatorstabilität

Im Vorfeld der Messungen zum Wärmetransportverhalten verschiedener Packungsstrukturen mussten zunächst Untersuchungen zur Katalysatorstabilität und Desaktivierung durchgeführt werden. Dazu wurden die Bedingungen und Gaszusammensetzungen bei der *in situ* Aktivierung und Regeneration variiert und ihr Einfluss auf die Katalysatorperformance untersucht. Das Vorgehen bei den anschließenden Aktivitätsmessungen entsprach im Wesentlichen dem bereits beschriebenen, jedoch wurden die Versuche mit längerer Standzeit durchgeführt (100 – 300 min), um die zeitliche Veränderung der Katalysatoraktivität beobachten zu können (Details siehe Kapitel 4.4.1 und 12.5.3).

Vorgehen zur Untersuchung unbeschichteter Packungen

Es wurden Vergleichsexperimente an unbeschichteten Schwammträgern und Kugelschüttungen durchgeführt, um den Wärmetransport innerhalb der Packungsstrukturen ohne Reaktion als auch Wärmeleitungseffekte in den eingesetzten Thermoelementen zu untersuchen. Dabei wurde der Eduktgasstrom durch die Rohrleitung im Zulauf und die Heizmanschetten in der Einlaufzone des Reaktors auf Temperaturen von bis zu 269 °C vorgeheizt. Anschließend wurde dieser über die auf 170 °C temperierte Pa-

ckung geleitet und der Temperaturverlauf entlang der Messzone im stationären Zustand aufgezeichnet. Dabei bestand das Eduktgas entweder aus einer für die Benzolhydrierung üblichen Zusammensetzung (s. Kapitel 3.3) oder aus reinem Stickstoff. Variiert wurden bei diesen Versuchen die Gastemperatur in der Vorheizstrecke des Reaktors sowie der Gesamtvolumenstrom.

3.2.4 Erfassung der räumlichen Temperaturverteilung

Das Vorgehen zur Aufnahme der radialen Temperaturprofile ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Zu Beginn der Vermessung eines Betriebspunktes waren stationäre Reaktionsbedingungen sowie das Einführen der Thermoelemente bis zur gegenüberliegenden Reaktorwand notwendig. Nach Start der Messwerterfassung wurden alle 9 Thermoelemente in definierten Abständen entlang des Reaktorquerschnitts verschoben. Dabei geben die radialen Positionen 0 bis 19 den Abstand der Thermoelementenspitze zur gegenüberliegenden Reaktorwand an. Im Bereich der Mittelachse des Reaktors betrug die Schrittweite 1 mm, hin zur Reaktorwand betrug der Abstand zweier Messwerte 2 mm. Über den Reaktorquerschnitt ergaben sich daraus insgesamt 12 Messpunkte. Für jeden dieser Messpunkte wurde die Temperatur aus dem Mittelwert 30 diskreter Messwerte über einen Zeitraum von 60 s erfasst. Um die Stationarität am Ende einer Messreihe zu überprüfen wurden, alle Thermoelemente zurück auf die radiale Position 8 verschoben und ein Vergleichswert aufgenommen.

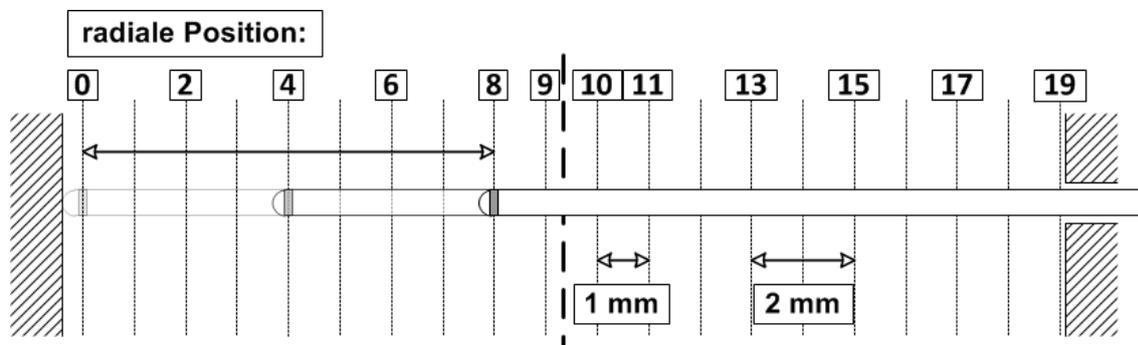


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Messmethode zur Erfassung radialer Temperaturprofile.

3.2.5 Auswertungsmethode für die radialen Temperaturprofile

Durch die gewählte Messanordnung mit radial in die Katalysatorpackung eingeführten Thermoelementen traten Wärmeleitungseffekte zwischen Thermoelementhülse und Reaktorwand auf, welche die gemessenen Temperaturen verfälschten (s. Kapitel 2.2.3). Es wurden experimentelle Untersuchungen zur Wärmeleitung in Thermoelementen sowie Simulationsrechnungen mithilfe der CFD-Software OpenFOAM durchgeführt, um diese Messfehler zu minimieren. Ergebnisse hierzu finden sich im folgenden Abschnitt sowie im Anhang unter 12.6.5.

In Abbildung 3.6 (A) ist der radiale Temperaturverlauf innerhalb der Packungen 25 mm nach Eintritt in die Temperaturmesszone aufgetragen. Aufgrund der zylindrischen Reaktorgeometrie und der räumlich homogenen Kühlung der Reaktorwand, sollte das reale Temperaturprofil innerhalb der Packungen einen parabolischen Verlauf mit dem Maximum an der Reaktormittelachse aufweisen. Die gemessenen Profile zeigen jedoch einen asymmetrischen Verlauf mit dem Temperaturmaximum zwischen Mittelachse und Reaktorwand. Simulationsrechnungen ergaben, dass je nachdem wie weit die Temperatursensoren in die Packung hineinragen, die Wärme innerhalb der Thermoelemente entweder vom heißeren Zentrum hin zur Thermoelementspitze, oder von der heißeren Spitze hin zur Reaktorwand abgeleitet wird (s. Kap. 12.6.5). Dies führt zu einer Überschätzung der Temperaturmesswerte jenseits der Mittelachse sowie zu einer Unterschätzung der Werte zwischen Mittelachse und Reaktorwand. Weiterhin zeigten die Simulationen, dass die Wärmeleitung innerhalb der Thermoelemente abhängig von der zur Verfügung stehenden Querschnittsfläche ist. Deshalb musste ein Kompromiss zwischen ausreichender mechanischer Stabilität für den Reaktoreinsatz und möglichst geringem Durchmesser der Temperatursensoren gefunden werden ($d_{TC} = 0,5$ mm für Schwämme, $d_{TC} = 1$ mm für Kugelschüttungen).

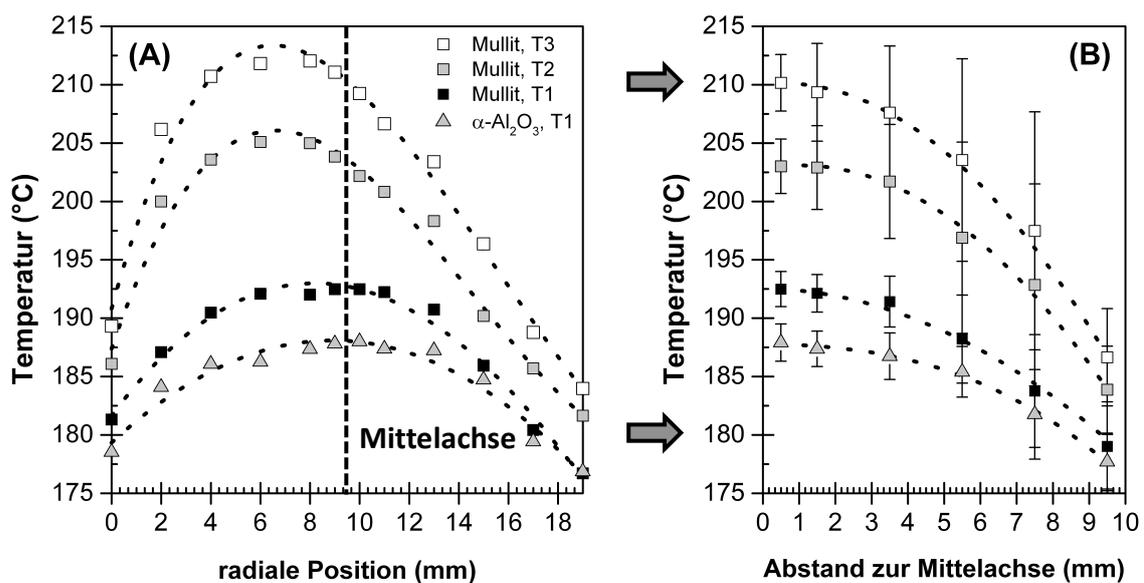


Abbildung 3.6: Radiale Temperaturprofile in unbeschichteten Schwammpackungen (10 ppi; $\varepsilon_n = 0,80$) ohne Reaktion. Gaseintrittstemperaturen: T1 = 221 °C; T2 = 246 °C; T3 = 261 °C. $\dot{V}_N = 4500$ ml/min; $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%; Temperatur Wärmeträger = 170 °C. (A) T-Profile entlang des Reaktorquerschnitts, TC-Einführung von rechts. (B) Gemittelter T-Verlauf zwischen Reaktormittelachse und -Wand. Fehlerbalken entsprechen der Messabweichung. Gepunktete Linien dienen der Übersicht und sind nicht berechnet.

Wie in Abbildung 3.6 (A) gezeigt, ist die durch Wärmeleitung hervorgerufene Verzerrung der gemessenen Temperaturverläufe umso deutlicher ausgeprägt, je größer die Temperaturgradienten zwischen Packungszentrum und Reaktorwand sind. Um die

konduktiven Effekte innerhalb der Thermolemente auszugleichen, wurden die Mittelwerte aller radialsymmetrischen Temperaturmessstellen errechnet (siehe Abb. 3.5, z. B. Position 0-19, 2-17 ... 9-10). In Abbildung 3.6 (B) sind die resultierenden Temperaturverläufe von der Mittelachse hin zur Reaktorwand aufgetragen. Zusätzlich wurde eine Abschätzung der verbleibenden Messabweichung durchgeführt (s. Kap. 12.6.5), deren Ergebnisse anhand der Fehlerbalken dargestellt sind. Obwohl die Messabweichung der gemittelten Werte mit größer werdendem Abstand zur Mittelachse zunimmt, beträgt der relative Fehler der Temperaturwerte maximal 5,2 %.

Messabweichungen hervorgerufen durch Wärmeleitung innerhalb radial in den Reaktor eingeführter Thermolemente lassen sich unmöglich vollständig vermeiden. Durch die Mittelung von über- und unterschätzten Messwerten innerhalb des Reaktors sowie durch den Einsatz von Thermolementen mit möglichst geringem Außendurchmesser war es jedoch möglich, den verbleibenden Messfehler zu reduzieren. Die hier vorgestellte Mess- und Auswertemethode wurde für alle Messungen im polytrop betriebenen Reaktor angewendet.

3.3 Versuchsbedingungen bei den reaktionstechnischen Messungen

In Tabelle 3.1 sind die Betriebsparameter zusammengefasst, die in den beiden Versuchsreaktoren angewendet wurden. Es sei angemerkt, dass sich die bei Reaktionsbedingungen gasförmigen Reaktanden für Drücke bis zu 10 bar nahezu ideal verhalten. Folglich können die als Volumenprozent angegebenen Benzolkonzentrationen ebenso als Stoffmengenanteile verstanden werden. Nähere Angaben zu den eingesetzten Katalysatoren finden sich im Anhang unter 12.4.

Tabelle 3.1: Übersicht der Reaktionsbedingungen im Berty-Reaktor und im polytropen Reaktionsrohr.

	Berty-Reaktor (CSTR)	Polytrop betriebener Reaktor (PFR)
Benzoleingangskonzentration (Vol.-%)	5; 7,5; 10	5; 7,5; 10
Verhältnis H₂/ Benzol (Vol.)	9 : 1	9 : 1
Gesamtvolumenstrom (ml/min, NTP)	100 - 250	3000 - 6000
Temperaturen im Katalysatorbett (°C)	170 – 270; isothermer Betrieb: 10er Schrittweite	170 (ohne Reaktion); im polytropen Betrieb: T _{Max} = 270
Temperaturen im Reaktormantel (°C)	184 – 300	171,5 (Ölbad); 175 (Vorlauf); 170 (Nachlauf)
Anlagendruck (bar, absolut)	4 - 6	6
Masse Nickel im Katalysatorbett (mg)	3,6 – 18,2	163 - 298
Modifizierte Verweilzeit⁴ τ_{mod} (kg·s/m³)	4,1 – 25,2	6,4 – 21,7

⁴ Definition: siehe Kapitel 3.4, Gleichung 3.3

3.4 Kenngrößen der Versuchsauswertung

Umsatz und Selektivität

Der Benzolumsatz X_B wurde wie folgt aus den am Reaktor ein- und austretenden Benzolstoffmengenströmen ($\dot{n}_{B,ein}$ und $\dot{n}_{B,aus}$) berechnet:

$$X_B = \frac{\dot{n}_{B,ein} - \dot{n}_{B,aus}}{\dot{n}_{B,ein}} \quad (3.1)$$

Die Reaktorselektivität $S_{C,B}$ beschreibt, welche Stoffmenge Cyclohexan aus der umgesetzten Benzolstoffmenge entstanden ist:

$$S_{C,B} = \frac{\dot{n}_{C,aus}}{\dot{n}_{B,ein} - \dot{n}_{B,aus}} \quad (3.2)$$

Bei den untersuchten Reaktionsbedingungen (T_R, p_R) wurde ausschließlich Cyclohexan als Produkt im Gasstrom detektiert; im störungsfreien Betrieb war die Reaktorselektivität zu Cyclohexan stets gleich 1 ($\pm 0,04$).

Modifizierte Verweilzeit

Die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} berechnet sich nach Gleichung 3.3 und ist definiert als das Verhältnis aus der Masse an Aktivkomponente und dem Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen $\dot{V}(T_R, p_R)$. Mit Aktivmasse ist das auf den Katalysatorträgern befindliche metallische Nickel in reduzierter Form gemeint.

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Ni}}{\dot{V}(T_R, p_R)} \quad (3.3)$$

Da es sich bei der Benzolhydrierung um eine volumenverkleinernde Reaktion handelt, wurde die durch die Reaktion hervorgerufene Veränderung des Gesamtvolumenstroms wie folgt berechnet:

$$\dot{V}(T_R, p_R) = \dot{V}_0(T_R, p_R) \cdot (1 + \varepsilon_B \cdot X_B) \quad (3.4)$$

mit $\dot{V}(T_R, p_R)$ Volumenstrom mit berücksichtigter Volumenänderung bei (T_R, p_R)

$\dot{V}_0(T_R, p_R)$ Volumenstrom am Reaktoreingang bei (T_R, p_R)

ε_B relative Volumenänderung bei vollständigem Umsatz von Benzol

Die relative Volumenänderung berechnet sich nach Gleichung (3.5). Hierbei ist neben den an der Reaktion beteiligten Komponenten auch der Anteil an Inertgas am Gesamtvolumen zu berücksichtigen.

$$\varepsilon_B = \frac{(V \text{ bei } X_B=1) - (V \text{ bei } X_B=0)}{(V \text{ bei } X_B=0)} \quad (3.5)$$

Weithin kann der am Reaktoraustritt gemessene Benzolumsatz in den Benzolpartialdruck p_B bzw. die Benzolkonzentration c_B umgerechnet werden:

$$p_B = p_{B,0} \cdot \frac{1-X_B}{1+\varepsilon_B \cdot X_B} \quad (3.6)$$

$$c_B = c_{B,0} \cdot \frac{1-X_B}{1+\varepsilon_B \cdot X_B} \quad (3.7)$$

Reaktorbilanz für den Berty-Reaktor

Der Berty-Reaktor kann als ideal rückvermischter, stationär betriebener Rührkessel bilanziert werden (experimentelle Überprüfung des Reaktorverhaltens: siehe Anhang 12.1.1). Aus der Reaktorbilanz folgt:

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Ni}}{\dot{V}(T_R, p_R)} = \frac{c_{B,0} \cdot X_B}{-r_B} \quad (3.8)$$

Hierbei ist die Reaktionsgeschwindigkeit für die Benzolabreaktion massenbezogen angegeben:

$$r_B = \frac{1}{m_{Ni}} \cdot \frac{dn_B}{dt} \quad (3.9)$$

Die Bilanzgleichungen für den polytropen Reaktor werden im Rahmen der 2D-Modellierung in Kapitel 7 detailliert vorgestellt.

Vergleichsgrößen im polytropen Betrieb

Für die Beurteilung der im polytropen Reaktor freigesetzten Reaktionswärme ist der integral umgesetzte Stoffmengenstrom Benzol $\Delta \dot{n}_B$ eine wichtige Größe:

$$\Delta \dot{n}_B = \dot{n}_{B, \text{ein}} - \dot{n}_{B, \text{aus}} \quad (3.10)$$

Daraus kann der über die Gesamtlänge der Reaktionszone freigesetzte Reaktionswärmestrom \dot{Q}_R berechnet werden:

$$\dot{Q}_R = \Delta \dot{n}_B \cdot \Delta_R H \quad (3.11)$$

Die darin enthaltene Reaktionsenthalpie bei Reaktionsbedingungen $\Delta_R H$ kann nach Gleichung 3.12 aus der Reaktionsenthalpie bei Normbedingungen $\Delta_R H^\theta$ berechnet werden. Zur Berechnung wurde hierfür die mittlere Betttemperatur in der Reaktionszone im polytropen Betrieb als obere Temperaturgrenze herangezogen.

$$\Delta_R H = \Delta_R H^\theta + \int_{T_N}^{T_{MB}} \Delta_R c_p \cdot dT \quad (3.12)$$

mit: $\Delta_R c_p$ Differenz der molaren Wärmekapazitäten der Produkte und Reaktanden
 T_{MB} mittlere Betttemperatur in der Reaktionszone
 T_N Temperatur bei Normbedingungen

4 Katalysatorentwicklung

4.1 Anforderungen an das Katalysatorsystem

Für die Untersuchungen des Wärmetransports in den Trägerstrukturen unter polytropen Betriebsbedingungen waren Katalysatorbeschichtungen mit hoher Aktivität notwendig, um eine ausreichende Freisetzung an Reaktionswärme innerhalb der Reaktionszone zu gewährleisten. Weiterhin wurden für die Messungen eine Vielzahl an Katalysatorpackungen mit zum Teil unterschiedlichen Struktureigenschaften (ppi-Zahl und Porosität) benötigt. Deshalb wurde bei der Entwicklung der Präparationsmethode ein einfaches Verfahren angestrebt, das eine reproduzierbare Beschichtung auf verschiedenen Trägermaterialien und Strukturen ermöglichte.

Eine weitere Voraussetzung für die reaktionstechnischen Messungen war, dass die Kontakte im Rahmen der Messzeit eine konstante Aktivität aufwiesen. Vorversuche ergaben jedoch, dass es mit erhöhter Reaktortemperatur und längeren Standzeiten zur Deaktivierung der Katalysatoren kommen kann. Deshalb wurde eine Kalzinierungs- und Aktivierungsmethodik zur Erhöhung der Stabilität entwickelt.

4.2 Grundlegende Anmerkungen zur Katalysatorpräparation

4.2.1 Beschichtung von Trägerstrukturen

Keramische Schwämme weisen im Gegensatz zu herkömmlichen Partikelschüttungen eine hohe hydrodynamische Porosität auf ($\varepsilon_h = 0,75 - 0,9$ [5, 8]). Die massenspezifische Oberfläche von Schwammpackungen ($S_M < 2 \text{ m}^2/\text{g}$, [12]) ist jedoch im Vergleich zu den in der Katalyse üblichen Trägermaterialien ($S_M = 50 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$) um Größenordnungen kleiner, weil es sich um Sintermaterialien handelt. Um für katalytische Anwendungen eine große Oberfläche der Aktivkomponente und damit eine hohe Aktivität zu gewährleisten, ist es notwendig, den kompakten Träger mit einer porösen Deckschicht auszustatten [8, 12, 122, 123]. Hierfür werden kolloidale Partikelsuspensionen (Sole) durch Tauchbeschichtung (*Washcoating*) aufgebracht. Dabei stellen das anschließende Entfernen der Restlösung sowie das Trocknen und Kalzinieren der Proben wichtige Präparationsschritte dar, die wesentlichen Einfluss auf die Gleichverteilung der porösen Deckschicht auf der Trägeroberfläche haben. Für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren wurden die *Washcoats* aus einem kommerziellen Böhmit-Sol hergestellt. Die Böhmit-Beschichtung wurde nach dem Trocknen durch thermische Behandlung unter Wasserabspaltung zu porösem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

umgewandelt. Ein weiterer Vorteil solcher Beschichtungen liegt darin, dass sie bei glatten Trägermaterialien (z. B. bei SiC oder Metalllegierungen) als Mittler zwischen Trägeroberfläche und Aktivkomponente fungieren und zu einer besseren Haftung beitragen können [122, 123]. *Washcoats* können sich aber auch negativ auf die hydrodynamischen Schwammeigenschaften auswirken. So wurde durch die gesteigerte Rauigkeit der Trägeroberfläche ein größerer Druckverlust im Vergleich zu unbeschichteten Packungen nachgewiesen [12, 60].

Für die Beschichtung fester Schwämme mit katalytisch aktiven Substanzen wurde bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden angewendet. Beispiele sind das Aufbringen durch Eintauchen der Schwammträger in Partikelsuspensionen der Aktivkomponente [16, 123] oder die Abscheidung metallorganischer Komplexverbindungen aus überkritischem CO₂ [27, 124]. Deutlich einfacher in der Handhabung ist hingegen die Tauchimprägnierung aus wässrigen Lösungen der entsprechenden Metallsalze. Für zuvor mit einem *Washcoat* beschichtete Schwammträger konnte durch diese Methode in diversen Studien eine homogene Verteilung der Metalle nachgewiesen werden [14, 122, 123]. Aufgrund der durch den *Washcoat* vergrößerten Trägeroberfläche können eine feinere Dispersion der Aktivsubstanzen und somit eine hohe katalytische Aktivität erzielt werden. Ein weiterer Vorteil der Imprägnierung liegt darin, dass die abgeschiedenen Mengen an Aktivkomponente durch die Molarität der Metallsalzlösung einfach und gezielt beeinflusst werden können. Um eine Ungleichverteilung der Metallsalzlösung auf dem Träger zu vermeiden, muss auf ein gleichmäßiges Entfernen der Restlösung aus dem Porenraum der Schwämme geachtet werden. Das Vorgehen bei der anschließenden Trocknung, bei der die Metallsalze an der Trägeroberfläche auskristallisieren, hat ebenfalls entscheidenden Einfluss auf die Dispersion der aktiven Substanz innerhalb der porösen Deckschicht. Werden hierbei zu geringe Trocknungsgeschwindigkeiten gewählt, kann es aufgrund von Diffusionsvorgängen zu einer Anreicherung der Aktivkomponente innerhalb kleinerer Poren kommen [125].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Nickel als Aktivkomponente ausgewählt, da es im Vergleich zu anderen Hydrier-Metallen am billigsten ist. Als Metallsalz zur Herstellung der Vorläuferlösung wurde Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O verwendet, welches sich durch eine einfache Handhabung und gute Löslichkeit auszeichnet. Weiterhin findet sich in der Literatur eine Vielzahl an Arbeiten, die sich mit der Hydrierung von Aromaten an geträgerten Nickelkatalysatoren (meist auf SiO₂ oder Al₂O₃) beschäftigen [93, 98-100].

4.2.2 Aktivierung der Katalysatoren

Zum Abschluss der Präparation muss das auf der Katalysatoroberfläche verteilte Nickelnitrat in katalytisch aktives, metallisches Nickel überführt werden. Dafür werden

die Katalysatorproben zunächst in sauerstoffhaltiger Atmosphäre kalziniert. Bei der Kalzinierung zersetzt sich das Nickelnitrat unter Freisetzung gasförmiger Stickoxide. Weiterhin entstehen Nickeloxid-Verbindungen, welche auf der Trägeroberfläche bzw. innerhalb des porösen *Washcoats* zurück bleiben. Um eine vollständige Zersetzung des Nickelnitrats zu gewährleisten, liegt die Kalzinierungstemperatur für geträgerte Nickelkatalysatoren üblicherweise zwischen 350 und 500 °C [126-128]. Bei der Verwendung von γ -Al₂O₃-Trägern kann es durch zu hohe Kalzinierungstemperaturen zur Bildung von schwer reduzierbaren Nickelaluminaten mit Spinell-Struktur (NiAl₂O₄) kommen [127-130]. Da das darin enthaltene Nickel nicht in die katalytisch aktive Form überführt werden kann, weisen Katalysatoren, bei denen es zur Spinell-Bildung gekommen ist, eine geringere Katalysatoraktivität auf.

Im Anschluss an die Kalzinierung müssen die Metalloxide durch Reduktion aktiviert werden. Hierbei haben die Reduktionstemperatur und die Wasserstoffkonzentration einen erheblichen Einfluss auf die spätere katalytische Aktivität. Werden zu hohe Temperaturen gewählt, kann es durch Sintervorgänge zur Verkleinerung der zur Verfügung stehenden Nickeloberfläche kommen. Gängige Reduktionstemperaturen liegen zwischen 300 und 500 °C [126, 128, 131, 132]. Weiterhin kann der bei der Reduktion entstehende Wasserdampf einen negativen Einfluss auf die Katalysatoraktivität haben. Dem kann durch ausreichende Strömungsgeschwindigkeiten während des Reduktionsvorgangs entgegengewirkt werden. Darüber hinaus wird berichtet, dass es durch direkte Reduktion des Vorläufers ohne vorheriges Kalzinieren möglich ist, eine feinere Dispersion der Nickelpartikel auf der Trägeroberfläche herstellen zu können [126, 133]. Eine detaillierte Beschreibung der Methode zur Katalysatorbeschichtung und -Aktivierung wird in Kapitel 4.3.4 vorgestellt.

4.3 Materialien und experimentelle Methoden

4.3.1 Charakterisierungsmethoden

Für die Charakterisierung der unbeschichteten Träger, des porösen *Washcoats* und der Nickelbeschichtung wurden unterschiedliche Methoden eingesetzt, die im Folgenden kurz beschrieben werden. Nähere Angaben zu den verwendeten Analysengeräten, Messroutinen und Auswerteverfahren finden sich im Anhang, Kapitel 12.2.

Tieftemperatur-Stickstoff-Sorption (BET-Auswertung)

Dieses Verfahren (Analysengerät: Micromeritics, ASAP 2020) dient der Bestimmung der auf die Masse bezogenen spezifischen Oberfläche (A_{BET}) von porösen Festkörpern mittels Mehrschicht-Physisorption von Gasen. Dafür wurden die gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen mit Hilfe der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller ausgewertet [134]. Die Analysen wurden zur Untersuchung des Einflusses der *Washcoat*-Beschichtung auf die spezifische Oberfläche der Katalysatorträger eingesetzt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Beurteilung von Homogenität und räumlicher Verteilung der Katalysatorschichten auf den Trägern wurden Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop (Zeiss, LEO 1530) des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie (LEM) am KIT angefertigt. Hierbei wurden sowohl Bilder von der Oberfläche als auch von Schliffpräparaten erstellt. Die Präparation der Schiffe erfolgte am Institut für Angewandte Materialien, Abteilung Werkstoffkunde (IAM-WK), ebenfalls am KIT.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Parallel zu den REM-Aufnahmen ist es mithilfe einer EDX-Analyse (EDX-System: Thermo Scientific, NORAN System SIX) möglich, die Elementarzusammensetzung an ausgesuchten Positionen auf der Probenoberfläche zu analysieren. Weiterhin können mit dieser Technik so genannte „Linescans“ angefertigt werden, bei denen die atomare Zusammensetzung entlang einer zuvor festgelegten Strecke bestimmt wird. Auf diese Weise konnten bei den Schliffpräparaten Unterschiede in der Zusammensetzung der Katalysatorbeschichtung in Abhängigkeit des Abstands zur Trägeroberfläche untersucht werden.

Temperaturprogrammierte Oxidation und Reduktion (TPO und TPR)

Mit temperaturprogrammierten Verfahren können Umwandlungsprozesse bei der Herstellung von Katalysatoren untersucht werden (Analysengerät: Micromeritics, AutoChem 2910). Dazu werden die Katalysatorproben in einen Glasreaktor gegeben und bei definierten Heizraten und Haltetemperaturen mit oxidierenden oder reduzierenden Gasgemischen überströmt. Die entstehenden Reaktions- und Zersetzungsprodukte können mithilfe eines Massenspektrometers (Pfeiffer, QMG 422) detektiert werden und geben in Abhängigkeit der Reaktortemperatur Aufschluss über die ablaufenden Umwandlungsprozesse. Dieses Verfahren diente der Festlegung der für die Kalzinierung, Aktivierung und Regeneration der Katalysatoren benötigten Betriebsparameter.

Quecksilberporosimetrie

Mithilfe der Quecksilberporosimetrie können die Porengrößenverteilung, das Gesamtporenvolumen und die innere Oberfläche poröser Feststoffe bestimmt werden (Analysegerät: Micromeritics Auto Pore III). Für die vorliegende Arbeit wurde das Verfahren zur Bestimmung der hydrodynamischen Porosität ε_h sowie der totalen Porosität ε_t der Schwammträger eingesetzt. Die dafür verwendeten Berechnungsvorschriften sind im Anhang (Kap. 12.2) angegeben.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Untersuchungen zur Kristallstruktur der auf der Trägeroberfläche abgeschiedenen Katalysatorbeschichtung wurden mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt (Analysegerät: Bruker, D8 Discover; Flächendetektor: VÅNTEC-2000).

4.3.2 Auswertung der Beschichtungsergebnisse

Gravimetrische Bestimmung der Washcoat- und Nickelmassen

Die Katalysatorproben wurden vor Beginn der Präparation und nach jedem Beschichtungsschritt gewogen, um die abgeschiedenen Mengen an *Washcoat* und Nickel zu ermitteln. Um dabei störende Einflüsse durch bei Umgebungsbedingungen adsorbierendes Wasser zu vermeiden und eine exakte Wägung zu gewährleisten, wurden alle Katalysatorproben bei 120 °C im Trockenschrank gelagert. Im Anschluss an eine definierte Abkühlphase von 10 min wurden das Probengewicht bestimmt (Feinwaage: Sartorius, CP 2245). Die abgeschiedene *Washcoat*-Masse wurde nach vollständiger Umwandlung zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Gleichung (4.1) berechnet.

$$m_{WC} = m_{T,WC} - m_T \quad (4.1)$$

mit: m_{WC} Masse abgeschiedener *Washcoat*, g
 $m_{T,WC}$ Gesamtmasse Träger und *Washcoat*, g
 m_T Masse unbeschichteter Träger, g

Die nach der Tauchimprägnierung abgeschiedene Nickelmasse wurde im Anschluss an eine definierte Trocknungsphase unter der Annahme berechnet, dass das Nitratsalz bei 120 °C als $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf der Trägeroberfläche vorliegt (siehe Anhang 12.5.1). Zur Berechnung der Masse an metallischem Nickel ist die molare Masse von elementarem Nickel sowie von Nickelnitrat zu berücksichtigen:

$$m_{Ni} = (m_{ges} - m_{T,WC}) \cdot \frac{M_{Ni}}{M_{Ni\text{-Nitrat}}} \quad (4.2)$$

mit: m_{Ni} abgeschiedene Masse metallisches Nickel, g
 m_{ges} Gesamtmasse Träger, *Washcoat* und Nickelbeschichtung, g

M_{Ni}	molare Masse Nickel, g/mol
$M_{Ni-Nitrat}$	molare Masse Nickelverbindung ($Ni(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$), g/mol

Zur Berechnung der Katalysatoreinwaage für den Berty-Reaktor, wurde die prozentuale Gewichtsbelastung an metallischem Nickel nach Gleichung 4.3 berechnet. Es sei darauf hingewiesen, dass ein direkter Vergleich von Werten für die Gewichtsbelastung unterschiedlicher Katalysatorproben, nur für Träger gleichen Materials und identischer Porosität sinnvoll ist.

$$B_{Ni} = \frac{(m_{ges} - m_{T,WC})}{m_{T,WC}} \cdot \frac{M_{Ni}}{M_{Ni-Nitrat}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

mit: B_{Ni} Gewichtsbelastung metallisches Nickel, Gew.-%

Des Weiteren wird zum Vergleich der Beschichtungsergebnisse verschiedener Katalysatorproben, das Massenverhältnis von Nickel zu *Washcoat* benötigt:

$$D_{Ni/WC} = \frac{m_{Ni}}{m_{WC}} \quad (4.4)$$

mit: $D_{Ni/WC}$ Massenverhältnis Nickel zu *Washcoat*, g/g

Auswertung der spezifischen Oberfläche

Zur Untersuchung der durch den *Washcoat* hervorgerufenen Steigerung der spezifischen Oberfläche wurden Gasadsorptionsmessungen an beschichteten Trägern durchgeführt. Aus der gemessenen spezifischen Oberfläche (A_{BET}) kann durch die folgende Gleichung die spezifische Oberfläche der *Washcoat*-Beschichtung berechnet werden:

$$A_{WC} = \frac{A_{BET} \cdot m_{T,WC}}{(m_{T,WC} - m_T)} \quad (4.5)$$

mit: A_{WC} spezifische Oberfläche der *Washcoat*-Beschichtung, m²/g

A_{BET} spezifische Oberfläche der gesamten Probe, m²/g

Dabei wird angenommen, dass die Oberfläche des Trägermaterials im Vergleich zur Oberfläche der porösen Deckschicht vernachlässigt werden kann. Dies ist gerechtfertigt da Vergleichsmessungen ergaben, dass die unbeschichteten Träger um Größenordnungen geringere spezifische Oberflächen aufweisen.

4.3.3 Eigenschaften der verwendeten Träger

Die wesentlichen Charakteristika der eingesetzten Schwammträger (ASK Chemicals, ehemals Vesuvius GmbH) und der Kugeln aus α -Al₂O₃ (Denstone 99 High – Alumina Support Media; Saint-Gobain NorPro) sind in Tabelle 4.1 gegenübergestellt. Abbildungen der unbeschichteten Schwammträger sind im Anhang (Kap. 12.3.1) gezeigt.

Tabelle 4.1: Übersicht der eingesetzten Katalysatorträger.

Schwämme	ppi-Zahl ⁵ (-)	Nennporosität ⁵ ε_n (-)	totale Porosität ⁶ ε_t (-)	hydrodynamische Porosität ε_h (-)	volumenspezifische Oberfläche S_V (m ² /m ³)	Trägerdimensionen (mm)	Feststoffwärmeleitfähigkeit λ_s (W/mK)
Mullit	10	0,80	0,81	0,75 ⁶	675 ⁷	$d_s = 19,2$ $l_s = 50$	4,4 ⁸
		0,85	0,84	0,78 ⁶	603 ⁷		
	20	0,80	0,82	0,76 ⁶	1118 ⁷		
		0,85	0,84	0,78 ⁶	1096 ⁷		
	30	0,80	0,81	0,75 ⁶	1610 ⁷		
		0,85	0,84	0,78 ⁶	1478 ⁷		
α -Al ₂ O ₃	10	0,80	0,82	0,77 ⁶	664 ⁹		25,9 ⁸
		0,85	0,85	0,81 ⁶	629 ⁹		
	20	0,80	0,80	0,75 ⁶	1204 ⁹		
		0,85	0,86	0,81 ⁶	1109 ⁹		

Kugeln	Durchmesser d_p (mm)			ε_h (-)	S_V (m ² /m ³)		λ_s (W/mK)
α -Al ₂ O ₃	3	-	-	ca. 0,45	598	-	24 - 28 ¹⁰
	6				720		

Um den Einfluss der spezifischen Oberfläche auf den Wärmetransport in Schwamm-packungen untersuchen zu können, wurden Mullit-Schwämme mit einer Porendichte von 10, 20 und 30 ppi sowie α -Al₂O₃-Träger mit einer Porendichte von 10 und 20 ppi verwendet. Weiterhin sollte untersucht werden, welchen Einfluss der Feststoffanteil in der Schwammpackung auf den Wärmetransport hat. Hierzu wurden für beide Materialien Schwammträger mit unterschiedlichen Porositäten ($\varepsilon_n = 0,80$ und $0,85$) eingesetzt. Durch die Verwendung von Materialien mit signifikantem Unterschied in der Feststoffwärmeleitfähigkeit sollte der Einfluss des konduktiven Wärmetransports innerhalb der Struktur untersucht werden (Mullit und α -Al₂O₃). Die Anwendung von Kugelträgern, ebenfalls aus α -Al₂O₃ gefertigt, ermöglichte den Vergleich zwischen Schwammstrukturen und konventionellen Partikelschüttungen. Dabei wiesen die Packungen mit einem Kugeldurchmesser von $d_p = 6$ mm eine vergleichbare spezifische Oberfläche zu den 10 ppi Schwammträgern auf.

⁵ Herstellerangabe⁶ bestimmt mit Quecksilberporosimetrie⁷ bestimmt aus MRI Messungen gemäß Große et al. [50]⁸ Wert aus Dietrich et al. [73]⁹ Werte aus Grosse et al. [26]¹⁰ Werte aus „Technische Keramik“ [135]

Wie bereits in Kapitel 2.1 gezeigt, unterliegen die bislang verfügbaren Schwammträger herstellungsbedingten Qualitätsschwankungen. Dies bedeutet, dass Proben, selbst aus derselben Charge, trotz nominell gleicher Porendichte und Porosität Unterschiede in der spezifischen Oberfläche und im Feststoffanteil aufweisen können. Da es nicht möglich ist, alle Spezifikationen im Vorfeld zerstörungsfrei zu überprüfen, wurde eine sorgfältige Auswahl auf Basis zugänglicher Kriterien durchgeführt. Es wurde darauf geachtet, dass die Proben keine verschlossenen Poren und keine räumliche Ungleichverteilung des Feststoffs innerhalb der Struktur aufwiesen. Weiterhin war es durch die Messung der Leermasse der Träger möglich, den Feststoffgehalt und damit die Porosität der Schwämme zu überprüfen. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die Standardabweichung für alle eingesetzten Proben und Packungen berechnet. Diese lag für Packungen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\varepsilon_n = 0,85$) mit 3,2 % am niedrigsten und für solche aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\varepsilon_n = 0,80$) mit 6,0 % am höchsten. Eine Übersichtstabelle der Leermassen und resultierenden Standardabweichungen ist im Anhang 12.5.7 gezeigt.

4.3.4 Katalysatorpräparation

Der Ablauf der Herstellungsprozedur ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Bevor mit der Beschichtung der zylindrischen Schwammkerzen für den polytropen Reaktor begonnen werden konnte, wurden die Träger auf eine Länge von $l_S = 50$ mm und einen Durchmesser von $d_S = 19,2$ mm geschliffen. Anschließend wurde jede Schwammkerze mit einer radialen Bohrung sowie zwei orthogonal dazu verlaufenden Nuten an der Stirnseite versehen. Diese dienten der späteren Einführung der radial verschiebbaren Thermoelemente.

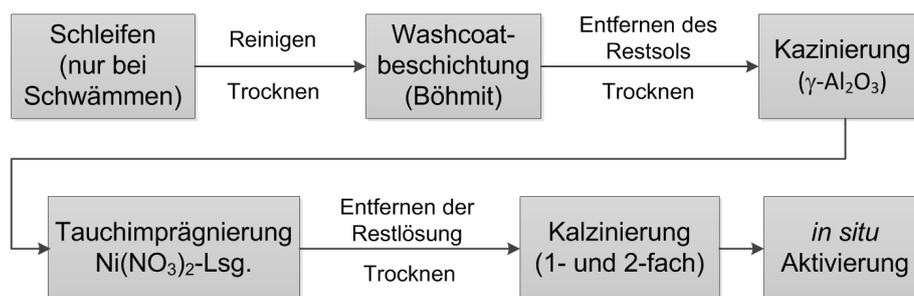


Abbildung 4.1: Vereinfachtes Ablaufschema der Katalysatorpräparation.

Vor Beginn der Beschichtung wurden alle Träger mit Aceton und demineralisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und anschließend getrocknet. Die Bestimmung der Leermasse sowie der abgeschiedenen Mengen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Aktivkomponente erfolgte nach der unter 4.3.2 beschriebenen Methode. Detailangaben zu den beschriebenen Präparationsschritten finden sich im Anhang (Kap. 12.3.2). Für den polytropen Reaktor wurden mindestens 4 Schwammkerzen gleicher Charakteristik in einem Schritt parallel beschichtet, um ein einheitliches Beschichtungsergebnis zu erzielen.

Präparation der Schwammkatalysatoren

Für den *Washcoat* wurden Suspensionen aus Pseudoböhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$; Sasol GmbH, Disperal) mit einem Feststoffanteil von 10 – 30 Gew.-% verwendet. Zur Herstellung des Sols wurde das Pulver in wässrige, leicht HNO_3 -saure Lösung gegeben und für 30 min intensiv gerührt. Die Säure diente hierbei der Stabilisierung des Sols (pH-Bereich: 3 bis 4). Im Anschluss wurden die Träger für 30 min in die Partikel-Suspension eingelegt. Daraufhin wurden die Schwammkerzen in eine rotierende Klemmvorrichtung (siehe Anhang 12.3.3 (A)) eingespannt und das überschüssige Sol mithilfe eines Stickstoffstroms unter definierten Bedingungen gleichmäßig aus dem Porenraum entfernt. Anschließend wurden die Träger mithilfe eines Drehtellers (12.3.3 (B)), welcher bis zu 8 Schwammkerzen gleichzeitig aufnehmen konnte, für weitere 2 h im kalten Luftstrom getrocknet. Damit sollte verhindert werden, dass es während der Trocknung durch den Einfluss des Schwerfelds zu Ungleichverteilungen des *Washcoats* kam. Durch Kalzinierung der Proben bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft wurden die abgeschiedenen Pseudoböhmit-Partikel unter Wasserabspaltung in eine poröse $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht umgewandelt.

Die Aktivkomponente wurde durch Tauchimprägnierung der Träger für 20 h in 0,5 – 2,0 molarer Nickelnitrat-Lösung abgeschieden. Das Entfernen der Restlösung erfolgte analog zur Methode für den *Washcoat*, jedoch mit verkürzter Trocknungsdauer (30 min). Anschließend wurden die Proben bis zur späteren Kalzinierung der Proben bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank aufbewahrt.

Wie bereits erwähnt, konnte durch die Variation des Massenanteils an Böhmit im Sol sowie durch die Molarität der Nickelnitratlösung Einfluss auf die abgeschiedenen Mengen beider Substanzen genommen werden. Eine weitere Möglichkeit bestand darin, die Stärke des Stickstoffstroms sowie die Dauer und Rotationsgeschwindigkeit beim Ausblasen zu variieren. Durch die Kombination beider Einflussfaktoren war es möglich, die abgeschiedenen Massen nach Bedarf einzustellen.

Präparation der kugelförmigen Katalysatoren

Für die Beschichtung der Kugelträger musste die zuvor beschriebene Methodik angepasst werden. Es war notwendig, die glatte Kugeloberfläche durch Anätzen mit Königswasser aufzurauen, um eine ausreichende Haftung des *Washcoats* zu erreichen. Grundsätzlich wurden zur Beschichtung die gleichen Sole und Vorläuferlösungen verwendet wie für die Schwammträger. Der wesentliche Unterschied bestand im Abtrennen des überschüssigen Sols bzw. der Nickelnitratlösung von den Kugelträgern. Diese wurden durch den Einsatz eines feinen Edelstahlsiebs und mithilfe eines Stickstoffstroms von der Restflüssigkeit befreit. Das anschließende Trocknen erfolgte unter

wiederholtem Drehen der Kugeln, um ebenfalls Gravitationseffekte auszuschließen. Um die gewünschte Schichtdicke zu erzeugen, musste das *Washcoating* nach zwischenzeitlicher Kalzinierung einmal wiederholt werden. Trocknen, Kalzinieren und Reduzieren der Aktivkomponente erfolgte wie bei den beschichteten Schwämmen.

Kalzinierung und Aktivierung der Katalysatoren

Für die Umwandlung von Nickelnitrat in Nickeloxid wurden die Katalysatorproben in der ersten Phase des Projektes für 180 min bei 350 °C kalziniert. Die anschließende Reduktion zum katalytisch aktiven, metallischen Nickel erfolgte *in situ* bei 350 °C in einem Strom aus 10 Vol.-% H₂ in N₂.

Aktivitätsmessungen ergaben, dass die Katalysatoren deaktivieren können (s. Kap. 4.4.1 und Anhang 12.5.3). Im weiteren Verlauf wurden die Kalzinierungs- und Aktivierungsbedingungen angepasst, um eine verbesserte Katalysatorstabilität zu erzielen. Dafür wurden die Anzahl der Kalzinierungsschritte, die Gaszusammensetzung sowie die Prozesstemperaturen variiert. Die Veränderungen an der Kalzinierungs- und Reduktionsmethodik werden in Kapitel 4.4.1 vorgestellt.

In Abbildung 4.2 sind die während der Katalysatorpräparation durchlaufenen Stadien dargestellt. Dabei zeigt Probe (B) die charakteristische Grünfärbung des hydratisierten Ni²⁺-Ions. Nach Reduktion erscheint das elementare Nickel auf der Katalysatoroberfläche in leichtem metallischem Glanz (Probe D). Ergänzende REM-Aufnahmen von der Träger- und Katalysatoroberfläche finden sich im Anhang unter 12.5.4.

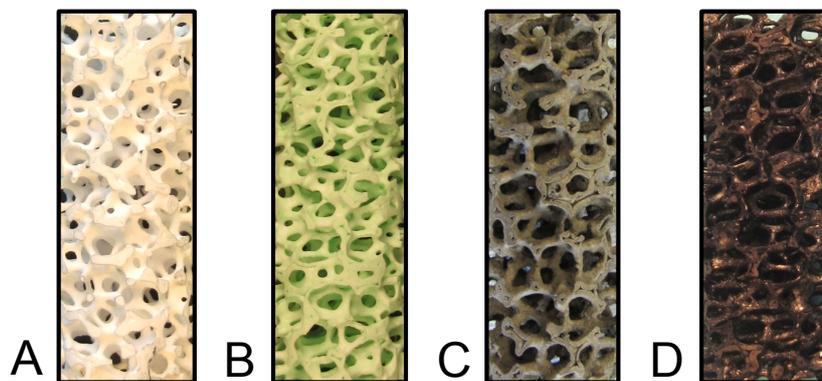


Abbildung 4.2: Stadien der Präparation eines Schwammkatalysators (α -Al₂O₃, 10 ppi, $\epsilon_n = 0,80$): (A) unbeschichtet; (B) mit *Washcoat*- und Nickelnitrat, unkalziniert; (C) nach Kalzination zu NiO; (D) nach *in situ* Reduktion zu metallischem Nickel.

4.4 Ergebnisse

Für den folgenden Ergebnisteil wurden Katalysatorproben und Messdaten ausgewählt, die den Entwicklungsprozess der Beschichtungsmethode repräsentativ dokumentieren.

Eine detaillierte Übersicht ist dem Anhang unter 12.4.2 zu entnehmen. Auch für weiterführende Versuchsergebnisse bezüglich der Katalysatordeaktivierung und -Stabilisierung sei auf den Anhang verwiesen (Kap. 12.5.3).

4.4.1 Katalysatorstabilisierung und Regeneration

Abbildung 4.3 (A; $T = 350\text{ °C}$) zeigt den mit steigender Standzeit auftretenden Aktivitätsverlust für Katalysatoren, die mit der ursprünglichen Aktivierungsmethode hergestellt wurden. Für eine Katalysatordeaktivierung können eine Vielzahl an Ursachen verantwortlich sein, von denen für die eingesetzten Katalysatoren im Wesentlichen zwei in Betracht kommen: (i) die irreversible Verkleinerung der Ni-Oberfläche als Folge der thermischen Belastung im Reaktor (Sintern), und (ii) die Abnahme der Zugänglichkeit der Aktivoberfläche durch die Bildung einer Deckschicht aus kohlenstoffreichen Verbindungen (Verkokung). Organische Deckschichten können meist durch Erhitzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wieder entfernt werden.

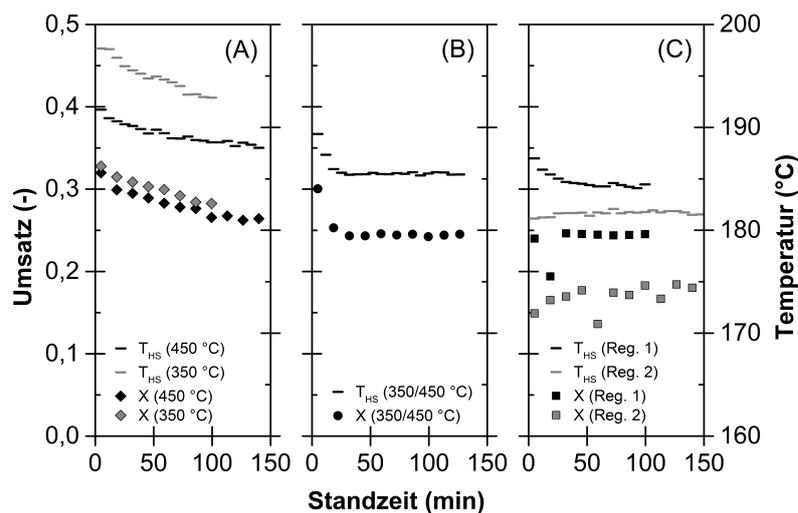


Abbildung 4.3: Einfluss der Aktivierungs- und Regenerationsbedingungen bei der Katalysatorherstellung auf den Benzolumsatz (X) und die Hot-Spot Temperatur (T_{HS}) unter polytropen Reaktionsbedingungen. $\dot{V}_N = 6000\text{ ml/min}$, $c_{B,0} = 5\text{ Vol.-%}$: (A) 1-fach kalziniert ($\Delta T_{HS} \approx 4\text{ °C}$ in 100 min), (B) 2-fach kalziniert (C) 2-stufige Regeneration mit reinem O_2 und H_2 , mit (Reg. 1) und ohne (Reg. 2) Zwischenabkühlung.

Um den Einfluss der Kalzinierung auf das Standzeitverhalten der Katalysatoren zu untersuchen, wurden reaktionstechnische Messungen an Proben durchgeführt, die zuvor bei höheren Temperaturen kalziniert wurden. Auf diese Weise sollte eine durch Sintern hervorgerufene Verkleinerung der Oberfläche der Aktivsubstanz im Reaktor vorweg genommen und die Katalysatoraktivität stabilisiert werden. Wie anhand Abbildung 4.3 (A) zu erkennen ist, konnte die Deaktivierung durch Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 350 auf 450 °C nicht vermindert werden. Dahingegen führte die 2-fache Kalzinierung der Katalysatorproben bei 350 und 450 °C , wie in Abbildung

4.3 (B) gezeigt, nach einer kurzen Einlaufphase zu einer deutlichen Stabilisierung der Benzolumsätze sowie zu gleichbleibenden Hot-Spot-Temperaturen.

Um eine mögliche Verkleinerung bzw. strukturelle Veränderung der Katalysatoroberfläche in Abhängigkeit von der gewählten Kalzinierungstemperatur zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen sowie EDX-Analysen verschiedener Proben angefertigt (siehe hierzu Anhang 12.5.4). Anhand dieser konnten jedoch keine wesentlichen Unterschiede in der Größe der vorhandenen Cluster sowie in der strukturellen Beschaffenheit der Katalysatoroberflächen nachgewiesen werden.

Durch die temperaturprogrammierte Analyse eines verbrauchten Katalysators (Standzeit: 6 h) konnte bestätigt werden, dass es sich bei den schwarzen Ablagerungen auf der Oberfläche um kohlenstoffhaltige Verbindungen handelte (Abbildung 4.4 (A)). Je nach Art der gebildeten Koksspezies werden in TPO-Analysen charakteristische Oxidationspeaks in Abhängigkeit der Temperatur nachgewiesen. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen konnte lediglich ein CO_2 -Peak bei ca. 260 °C detektiert werden. Dieser ist durch ein deutliches Wasser-Signal überlagert, was auf Koksverbindungen mit hohem H/C-Verhältnis schließen lässt. Da während den reaktionstechnischen Untersuchungen im Reaktor keine weiteren Reaktions- bzw. Spaltprodukte am Reaktorausgang detektiert wurden, liegt der Schluss nahe, dass es bei der Benzolhydrierung zur Bildung von polyaromatischen Verbindungen mit entsprechendem H/C-Verhältnis auf der Katalysatoroberfläche gekommen ist.

Eine anschließende TPR-Analyse der gleichen Probe sollte überprüfen, unter welchen Bedingungen das gebildete Nickeloxid wieder in die katalytisch aktive Form überführt werden kann. Wie anhand Abbildung 4.4 (B) zu erkennen ist, wurde das Reduktionsmaximum bereits bei ca. 265 °C erreicht, mit steigender Temperatur konnte keine weitere Wasserbildung detektiert werden.

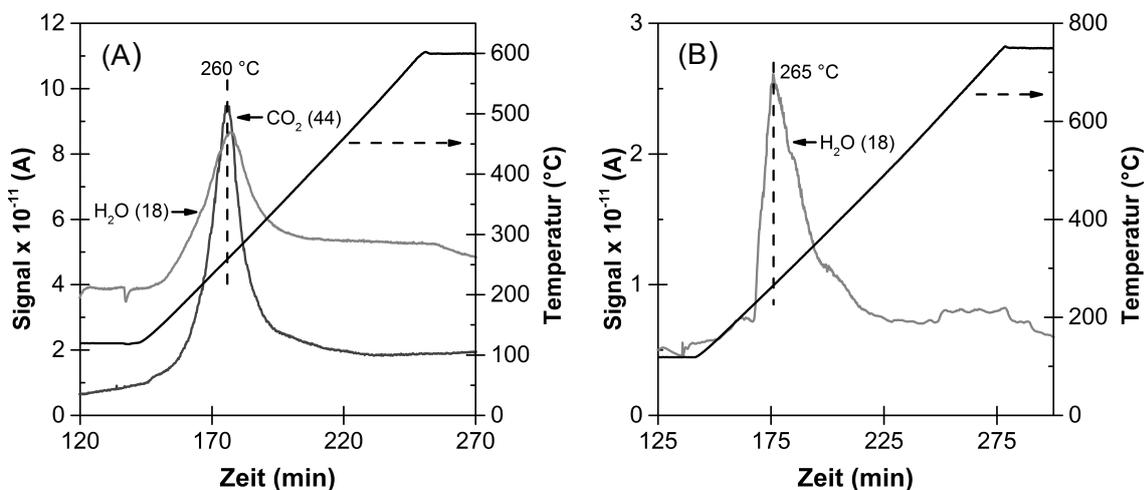


Abbildung 4.4: Untersuchung verkokter Katalysatoren: (A) TPO-Analyse mit reinem O_2 nach einer Standzeit von 300 min. (B) TPR-Analyse der gleichen Probe in reinem H_2 .

Aus den TPO- und TPR-Analysen ging hervor, dass eine *in situ* Regeneration deaktivierter Packungen prinzipiell möglich sein sollte. Deshalb wurden Untersuchungen an verbrauchten Katalysatoren mit variierenden O₂- und H₂-Konzentrationen, unterschiedlichen Haltezeiten mit und ohne Zwischenabkühlung des Reaktors durchgeführt. Abbildung 4.3 (C) zeigt die Ergebnisse nach durchgeführter Regeneration, der bereits in Abbildung 4.3 (B) gezeigten Katalysatorpackung. Für den ersten Versuch (Reg. 1) wurde die Packung zwischen dem Oxidations- und Reduktionsschritt mit N₂ gespült und auf 80 °C abgekühlt. Der Vergleich der Benzolumsätze zeigt, dass es grundsätzlich möglich war einen Regenerationszyklus durchzuführen, ohne dass es im Anschluss zu einer verminderten Katalysatoraktivität kommt. Vergleicht man die Hot-Spot-Temperaturen nach einer Standzeit von 100 min, so liegen diese nach der Regeneration mit 184,5 °C nur um 1 °C niedriger als zuvor. Die Ergebnisse der zweiten Messreihe (Reg. 2: ohne Abkühlung aber mit N₂-Spülung) machen deutlich, dass der Zwischenschritt zwingend erforderlich war, um die Ausgangsaktivität wieder herzustellen. Ohne diesen erreichen weder die Benzolumsätze noch die Hot-Spot-Temperaturen das Niveau vor der Regeneration. Ergänzende Reproduktionsmessungen zur Regenerierbarkeit der unter polytropen Bedingungen vermessenen Katalysatoren finden sich in Kapitel 6.5.

4.4.2 Einfluss der Schichtzusammensetzung auf die Aktivität

Reaktionstechnische Messungen im Verlauf der Katalysatorentwicklung zeigten, dass das Massenverhältnis von Nickel zu *Washcoat* ($D_{Ni/WC}$) einen deutlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Kontakte hat. Um diese Abhängigkeit genauer untersuchen zu können, wurden Katalysatoren mit variierendem Massenverhältnis $D_{Ni/WC}$ präpariert. Bei den in Abbildung 4.5 gezeigten Aktivitätsmessungen wurde bei der Einwaage auf einheitliche Nickelmassen im Reaktor sowie auf vergleichbare modifizierte Verweilzeiten für die Versuche geachtet. Aufgrund der Unterschiede im Massenverhältnis $D_{Ni/WC}$ einer jeden Probe variierte die Menge an *Washcoat* im Reaktor. Wie zu erkennen ist, zeigen Katalysatoren mit niedrigem Massenverhältnis signifikant höhere Aktivitäten als solche mit höherem Wert für $D_{Ni/WC}$. Die Benzolhydrierung an Nickeloberflächen ist eine strukturinsensitive Reaktion [136, 137]. Folglich ist für die Katalysatoraktivität alleine die zur Verfügung stehende Nickeloberfläche entscheidend. Bei gleicher Nickelmasse steht der Aktivkomponente mit sinkendem Massenverhältnis $D_{Ni/WC}$ eine größere *Washcoat*-Oberfläche zur Verfügung. Dadurch können sich die Nickelpartikel auf der Oberfläche des porösen *Washcoats* feiner verteilen. Dies hat eine Vergrößerung der zugänglichen Nickeloberfläche und damit höhere Benzolumsätze zur Folge. Innerhalb des untersuchten Bereichs ($D_{Ni/WC} = 0,22 - 1,09$) ist für konstante Temperaturen eine annähernd lineare Abhängigkeit des Umsatzes vom Massenverhältnis zu erkennen (hier für $T_R = 180$ °C gezeigt).

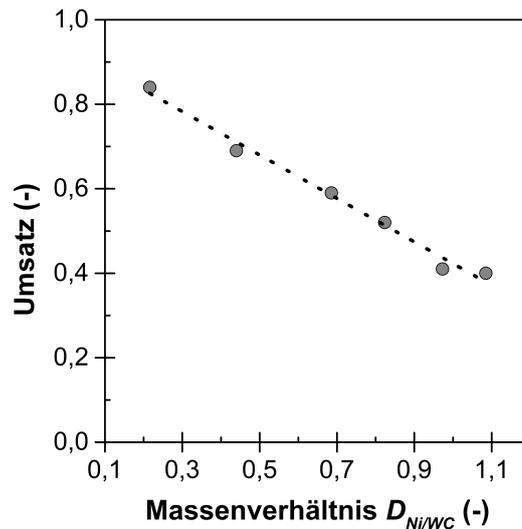


Abbildung 4.5: Einfluss des Massenverhältnisses ($D_{Ni/WC}$) auf den Benzolumsatz.

Untersuchungen im Berty-Reaktor: $T_R = 180$ °C, $p_R = 6$ bar, $\dot{V}_N = 150$ ml/min, $c_{B,0} = 10$ Vol.-%, $m_{Ni} = 2,9 - 3,2$ mg, $\tau_{mod} = 4,8 - 5,5$ kg·s/m³. Variierende *Washcoat*-Masse: $m_{WC} = 2,8 - 13,6$ mg.

4.4.3 Charakterisierung der Katalysatorbeschichtung

Spezifische Oberfläche des Washcoats

Die mittels BET-Analysen bestimmte spezifische Oberfläche lag reproduzierbar im Bereich von $A_{WC} = 175 - 192$ m²/g (Anhang 12.5.6, Tabelle 12.16). Dabei konnte kein Einfluss durch die Variation des Feststoffanteils der Sole oder des Trägermaterials auf die spezifische Oberflächen des *Washcoats* festgestellt werden. Zum Vergleich: Giani et al. [123] verwendete die gleichen Böhmit-Partikeln (Sasol GmbH, Disperal) zur Herstellung des *Washcoats*. Die erhaltene spezifische Oberfläche lag mit $A_{WC} = 143$ m²/g etwas niedriger. Dies kann auf die im Vergleich zur vorliegenden Arbeit um 150 °C höheren Kalzinierungstemperaturen und dem damit verbundenen stärkeren Sintern der Partikeln zurückgeführt werden.

Morphologie und Zusammensetzung der Katalysatorbeschichtung

Abbildung 4.6 zeigt eine Auswahl an REM- und EDX-Analysen beschichteter Schwammträger (weitere Aufnahmen, siehe Anhang 12.5.4). Für die Proben in Abbildung 4.6 (A) und (B) wurde Mullit (Mischoxid, bestehend aus Al₂O₃ und SiO₂), für die in Abbildung 4.6 (C) wurde α -Al₂O₃ als Trägermaterial verwendet. Wie zu erkennen ist, kommt es durch das Schrumpfen der Beschichtung beim Trocknen und Kalzinieren zur Rissbildung an der Katalysatoroberfläche. Weiterhin weisen die Aufnahmen auf eine höhere Oberflächenrauigkeit für Mullit-, im Vergleich zu α -Al₂O₃-Trägern im unbeschichteten Zustand hin, da die Trägeroberfläche Letzterer weniger stark zerklüftet erscheint.

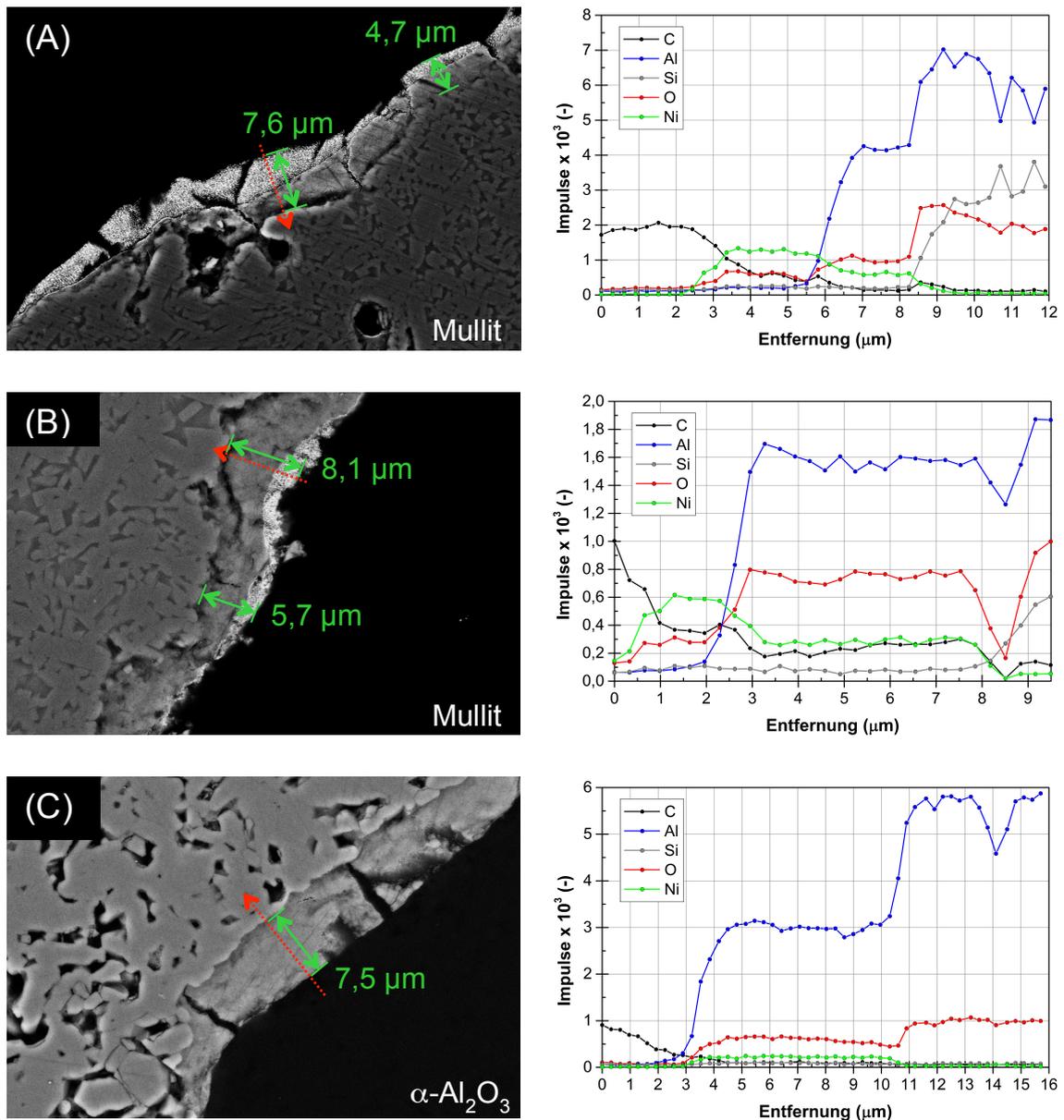


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen (links) und zugehörige EDX-Analysen (rechts) von Schriffpräparaten verschiedener Schwammkatalysatoren. REM-Darstellung: BSE-Detektor, Vergrößerung $5,0 \times 10^3$, HV: 15×10^3 V. EDX-Linescans zeigen die Elementzusammensetzung entlang des roten Pfeils. Kohlenstoff ist Bestandteil der Einbettmasse.

Anhand der REM-Aufnahmen und den Ergebnissen der EDX-Linescans für Abbildung 4.6 (A) und (B) wird deutlich, dass sich zwei unterschiedliche Schichten auf der Oberfläche ausgebildet haben. Die oberste Schicht des Katalysators besteht hauptsächlich aus Nickeloxid. Das enthaltene Nickel erscheint dabei aufgrund seiner höheren Atommasse im Vergleich zu den anderen Bestandteilen heller. Direkt darunter befindet sich poröses $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf der Trägeroberfläche, welches über die gesamte Schichthöhe mit Nickeloxid durchsetzt ist. Im Gegensatz dazu ist bei den beschichteten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägern nur eine einzige Schicht bestehend aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Nickeloxid zu erkennen. Eine mögliche Erklärung dieser Unterschiede ist auf das abgeschiedene

Verhältnis der Massen von Nickel zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($D_{\text{Ni}/\text{WC}}$) zurück zu führen. Dieses liegt für Probe (C) mit $D_{\text{Ni}/\text{WC}} = 0,53$ niedriger als für Probe (A) ($D_{\text{Ni}/\text{WC}} = 1,39$) und (B) ($D_{\text{Ni}/\text{WC}} = 0,81$). Denkbar ist, dass es für Probe (C) möglich war, das aufgebrauchte Nickelnitrat vollständig innerhalb der porösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht aufzunehmen, wohingegen es bei Probe (A) und (B) aufgrund der höheren Nickelnitrat-Beladung zur Ausbildung einer zweiten Schicht auf der Trägeroberfläche gekommen ist. Eine Beurteilung der Charakterisierungsergebnisse erfolgt am Ende dieses Kapitels.

Nickelspezies an der Katalysatoroberfläche

Bei der Kalzinierung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgertem Nickelnitrat kann es durch zu hohe Temperaturen zur Bildung von schwer reduzierbaren Nickelaluminaten (NiAl_2O_4) kommen [127-130]. Folglich stünde das auf diese Weise gebundene Nickel nicht mehr als Aktivsubstanz zur Verfügung. In Abbildung 4.7 sind XRD-Analysen von 2-fach kalzinierten (bei 350 und 450 °C) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und Mullit-Schwammkatalysatoren zusammen mit den Referenz-Reflexmustern der Trägermaterialien, des *Washcoats* sowie relevanter Nickelverbindungen dargestellt.

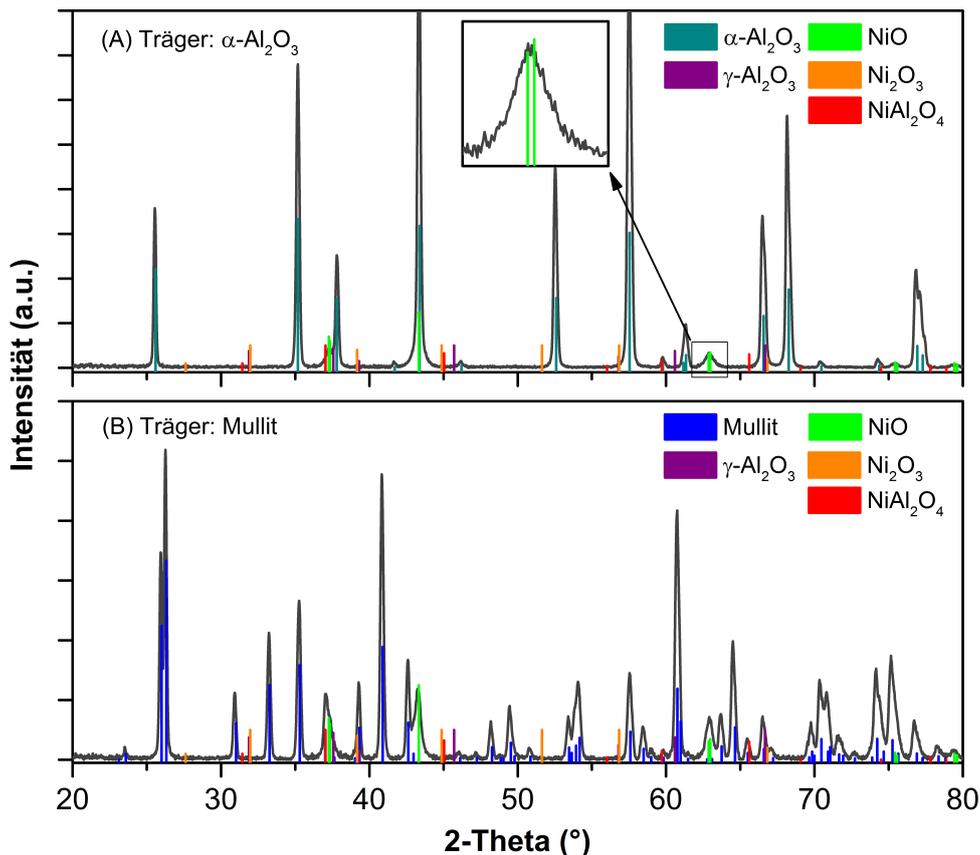


Abbildung 4.7: XRD-Analysen der mit Nickeloxid und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Katalysatoroberfläche (nach Kalzinierung): für (A) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und (B) Mullit-Träger. Verwendete Referenzpattern siehe Anhang 12.2, Tabelle 12.5.

Auf beiden Trägermaterialien liegt Nickel nach der Kalzinierung als NiO vor (Oxidationszahl 2). Dieses lässt sich bei moderaten Reduktionsbedingungen in katalytisch aktives Ni⁰ überführen. Charakteristische Peaks anderer Nickelverbindungen (z. B. bei $2-\theta = 32^\circ$ oder 45°), insbesondere der oben genannten Nickelaluminat, konnten nicht detektiert werden. Aufgrund der geringen Teilchengröße des porösen γ -Al₂O₃-*Washcoats* ist dieser röntgenamorph und konnte mithilfe der XRD-Analyse ebenfalls nicht nachgewiesen werden (s. Anhang 12.5.8).

Zusammenfassende Beurteilung der Charakterisierungsergebnisse

Der *Washcoat* ermöglichte eine reproduzierbare Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der eingesetzten Schwammträger. Anhand der REM- und EDX-Analysen wurde deutlich, dass sowohl die Beschichtung mit γ -Al₂O₃ als auch mit Nickel nicht gänzlich homogen über die Trägeroberfläche verteilt war. Durch die Vorgänge beim Trocknen und Kalzinieren traten Schrumpfungsrissen auf, die zu einer zerklüfteten Oberflächenstruktur führten. Weiterhin ergaben die REM-Aufnahmen, dass es an vielen Stellen auf der Trägeroberfläche zur Ausbildung einer zweiten Schicht aus NiO gekommen ist, die kein γ -Al₂O₃ zur Oberflächenvergrößerung enthielt. Trotz der gezeigten Schwankungen und Unregelmäßigkeiten in der Beschichtungsgüte zeigten die Katalysatoren eine reproduzierbare katalytische Aktivität. Diese war maßgeblich durch das angewendete Massenverhältnis $D_{Ni/WC}$ beeinflusst und scheinbar unabhängig von der mikroskopischen Ungleichverteilung der Katalysatorbeschichtung. Darüber hinaus bestätigten die REM-Aufnahmen die geringe Oberflächenrauigkeit von α -Al₂O₃- im Vergleich zu Mullit-Trägern. Deshalb traten bei ersten Versuchen, α -Al₂O₃-Träger reproduzierbar mit einem spezifischen Massenverhältnis $D_{Ni/WC}$ zu präparieren, Schwierigkeiten auf. Diese konnten durch das Aufrauen der Trägeroberfläche im Säurebad behoben werden.

4.4.4 Eingesetzte Katalysatoren

In Tabelle 4.2 sind die *Washcoat*- und Nickelmassen der verwendeten Schwammkatalysatoren und die sich daraus ergebenden Massenverhältnisse $D_{Ni/WC}$ zusammengefasst. Dabei werden Proben für die isothermen Messungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik und solche für die Untersuchungen im polytropen Reaktor unterschieden. Eine ausführliche Übersicht der eingesetzten Katalysatoren findet sich im Anhang 12.4.

Bei der Festlegung der für die Katalysatorbeschichtung notwendigen *Washcoat*- und Nickelmassen wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zur Modellierung der Reaktionskinetik (s. Kapitel 5) werden Messdaten von Katalysatoren benötigt, die unter isothermen Bedingungen ein identisches Aktivitätsverhalten aufweisen. Für diese Messreihen wurden Katalysatoren mit mengenmäßig einheitlicher Katalysatorbeschichtung präpariert.

Tabelle 4.2: *Washcoat*- und Nickelmassen der eingesetzten Schwammkatalysatoren.

Verwendung	Trägermaterial	m_{WC} pro Schwammkerze (mg)	m_{Ni} pro Schwammkerze (mg)	$D_{Ni/WC}$ (-)
Isotherme Messungen (Berty-Reaktor)	Mullit	$\varnothing = 101$	$\varnothing = 68$	$\varnothing = 0,67$
	α -Al ₂ O ₃	$\varnothing = 102$	$\varnothing = 67$	$\varnothing = 0,65$
Polytrope Messungen (Reaktionsrohr)	Mullit	84 – 112	59 – 100	0,63 – 0,88
	α -Al ₂ O ₃	79 – 125	58 – 124	0,53 – 1,04

Für die Untersuchungen der Wärmetransporteigenschaften im polytropen Reaktor war es notwendig, die abgeschiedenen Mengen an *Washcoat* und Nickel in einem definierten Bereich zu variieren. Bei den dafür hergestellten Packungen wurde darauf geachtet, dass die Mengen an *Washcoat* und Nickel für jede der 3 Schwammkerzen einheitlich waren. Die Katalysatorpackungen mit sphärischen Trägern wurden ebenfalls auf diese Weise präpariert.

4.5 Fazit der Katalysatorentwicklung

Die für die polytropen Messungen erforderliche hohe Aktivität der Katalysatoren konnte durch die Kombination eines porösen *Washcoats* und Nickel als Aktivkomponente erreicht werden. Anfängliche Probleme durch starke Deaktivierung der Katalysatoren wurden durch Veränderungen an der Kalzinierung sowie durch die Entwicklung einer Regenerationsmethode gelöst. Abbildung 4.8 fasst die dafür notwendigen Präparations- und Regenerationschritte schematisch zusammen.

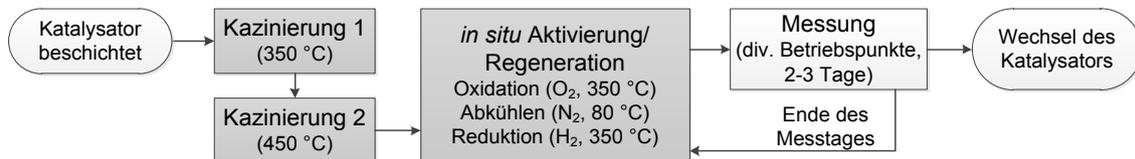


Abbildung 4.8: Ablaufschema der erweiterten Katalysatorbehandlung und Regeneration.

Obwohl für die Regeneration zu Beginn und am Ende eines Messtages aufwendige Umrüstarbeiten am Reaktor notwendig waren (s. Anhang 12.1.2) lag ein großer Vorteil darin, diese *in situ* durchführen zu können. Eine Regeneration der Katalysatoren außerhalb des Reaktors und das damit verbundene Entleeren und erneute Positionieren der Packungen im polytropen Reaktor hätte die Messungen noch zusätzlich erschwert. Ein weiteres positives Ergebnis der Katalysatorentwicklung war, dass es durch die Variation des Massenverhältnisses $D_{Ni/WC}$ möglich war die freiwerdende Reaktionswärme innerhalb der Katalysatorpackung zu verändern. Dadurch ergab sich im Zusammenspiel mit anderen Betriebsparametern sowohl für die Reaktorauslegung als auch für den späteren polytropen Betrieb die Möglichkeit einer flexiblen Reaktionsführung sowie die Lage und Ausdehnung der Temperaturprofile gezielt beeinflussen zu können.

5 Isotherme Messungen und Anpassung eines kinetischen Modells

Zur Auslegung des polytrop betriebenen Reaktors sowie zur späteren Beschreibung des Wärmetransports in katalytischen Schwämmen (Kapitel 7) ist die genaue Kenntnis der Reaktionskinetik der Benzolhydrierung notwendig. In der Literatur findet man eine Vielzahl kinetischer Untersuchungen an Nickel-Katalysatoren [93-95, 98, 110-112, 114, 138], jedoch sind diese durchweg bei niedrigen Betriebsdrücken und Eduktkonzentrationen durchgeführt worden. Deshalb waren Messungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik an Schwammkatalysatoren unter prozessrelevanten Reaktionsbedingungen erforderlich. Dafür kam die Versuchsanlage mit Berty-Reaktor zum Einsatz, die es ermöglicht, kinetische Daten unter gradientenfreien Bedingungen zu erfassen. Im folgenden Kapitel wird zunächst auf die Ergebnisse der experimentellen Messreihen, anschließend auf die Entwicklung des kinetischen Modells zur Beschreibung der Reaktionskinetik der Benzolhydrierung eingegangen.

5.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Messungen wurden in dem zuvor beschriebenen Berty-Reaktor durchgeführt (Kap. 3.1), einem ideal rückvermischten System. Die Gradientenfreiheit in der Gasphase war in einer vorangegangenen Arbeit [139] durch Verweilzeitexperimente bestätigt worden. Die Temperatur im Reaktor konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,4$ °C isotherm eingestellt werden. Der Reaktor zeigte im untersuchten Temperaturbereich keine Blindaktivität (s. Anhang 12.1.1). Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor kann ein hemmender Einfluss des äußeren Stofftransports ausgeschlossen werden. Dies wurde durch Messungen bei variiertem Rotordrehzahl bestätigt (s. Anhang 12.1.1). Was den inneren Stofftransport betrifft, konnte anhand der berechneten Weisz-Zahl (Wz) gezeigt werden, dass ein hemmender Einfluss auszuschließen ist (s. Kap. 12.6.3).

5.1.1 Temperaturabhängiges Umsatzverhalten

Abbildung 5.1 zeigt die Variation des Umsatzes mit sequentiell steigender Temperatur bei konstanten Konzentrationen und Volumenströmen am Reaktoreingang für Mullitgeträgerte Katalysatoren. Durch die Volumenverkleinerung bei der Benzolhydrierung und die Volumenzunahme bei höheren Reaktortemperaturen kommt es zu geringfügigen Unterschieden in der modifizierten Verweilzeit, die gezeigten Umsatzverläufe sind dennoch miteinander vergleichbar. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen (T_R und p_R) liegt die Reaktion noch fern vom thermodynamischen Gleichgewicht (vgl.

Kap. 2.2.2, Abb. 2.5). Die Ergebnisse zeigen deutlich die Ausbildung eines Umsatzmaximums mit steigender Temperatur. Wie bereits in Kap. 2.2.2 diskutiert, ist dieses Phänomen bei der Hydrierung von Aromaten häufig beobachtet worden [93, 94, 96, 99, 100, 104, 105, 114, 140] und kann auf den kinetischen Effekt eines vorgelagerten Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts zurückgeführt werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Lage der Umsatzmaxima bei gesteigerter Benzoleingangskonzentration zu höheren Temperaturen verschoben ist. Dies zeigt, dass die Adsorption und Desorption, wie auch die Reaktion an der Katalysatoroberfläche, konzentrationsabhängige Vorgänge sind. Für die Messreihen mit niedrigerer Eingangskonzentration ($c_{B,0} = 7,5$ und 5 Vol.-%) ist der mit steigender Temperatur auftretende Rückgang der Benzolumsätze besonders deutlich ausgeprägt.

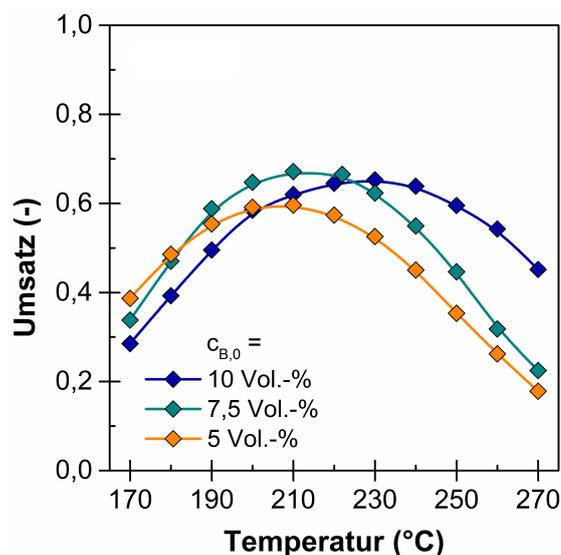


Abbildung 5.1: Benzolumsätze in Abhängigkeit von Benzoleingangskonzentration und Reaktortemperatur. Mullit-geträgerte Katalysatoren bei $p_R = 6$ bar und $t_{mod}(T_R = 170 \text{ °C}) = 7,3 - 8,3 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$.

5.1.2 Gegenüberstellung der geträgerten Nickelkatalysatoren

In Abbildung 5.2 werden Mullit- und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren bei gleicher Eingangskonzentration über einen weiten Verweilzeitbereich miteinander verglichen. Im Temperaturbereich zwischen 170 und 190 °C (Abb. 5.2 A) liegen die Benzolumsätze für Mullit-geträgerte Katalysatoren deutlich über denen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerten Katalysatoren. Auch bei höheren Reaktionstemperaturen (Abb. 5.2 B), bei denen der Einfluss des vorgelagerten Sorptionsgleichgewichts stärker zum Tragen kommt, sind die Umsatzunterschiede zwischen beiden Katalysatortypen noch klar erkennbar. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Geschwindigkeitskoeffizient k_{Reak} (s. Kap. 2.2.2, Gl. 2.30) für Mullit-geträgerte Katalysatoren höher liegen muss als der für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Kontakte.

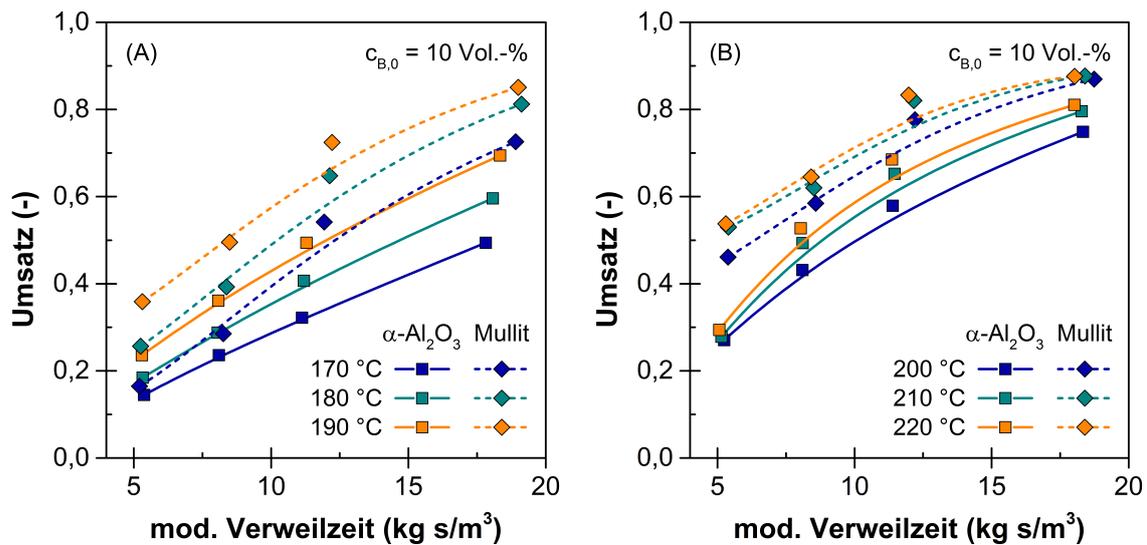


Abbildung 5.2: Aktivitätsvergleich von Mullit- und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerten Katalysatoren im Temperaturbereich von: (A) $T_R = 170 - 190\text{ °C}$ und (B) $T_R = 200 - 220\text{ °C}$. $p_R = 6\text{ bar}$.

Die Verwendung unterschiedlicher Trägermaterialien kann einen erheblichen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen den an der Reaktion beteiligten Stoffen, der Aktivkomponente und dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -*Washcoat* haben. Zwar wurde bei der Beschichtung der Katalysatoren für die kinetischen Untersuchungen auf ein einheitliches Massenverhältnis ($D_{Ni/WC}$) zwischen Nickel und *Washcoat* geachtet, eine vollständig homogene Bedeckung der Trägeroberfläche mit der Katalysatorbeschichtung wurde dabei jedoch nicht erzielt (siehe REM-Aufnahmen in Kapitel 4.4.3 und Anhang 12.5.4). Folglich ist denkbar, dass die unter der Katalysatorbeschichtung befindlichen Trägermaterialien Einfluss auf die Vorgänge bei der Benzolabreaktion an der Katalysatoroberfläche genommen haben und für die gezeigten Umsatzunterschiede zwischen Mullit- und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren verantwortlich sind.

5.1.3 Katalysatorauswahl und Reaktionsbedingungen

Die gezeigten Aktivitätsunterschiede stellten keinerlei Beeinträchtigung für die Messungen im polytropen Reaktor dar (siehe Kapitel 6.1). Um beide Trägermaterialien ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Mullit) mithilfe des 2D-Reaktormodells (Kapitel 7) hinsichtlich ihrer Wärmetransporteigenschaften bewerten zu können, war für jeden der beiden Katalysatortypen die Vermessung eines eigenen Datensatzes für die Anpassung der Reaktionskinetik notwendig. Bei den polytropen Messreihen lag die maximale Reaktortemperatur für Mullit-geträgerte Katalysatoren bei 270 °C , für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren lediglich bei 240 °C (s. Kapitel 6). Um für die isothermen Messungen eine bestmögliche Übereinstimmung mit den Messungen im polytrop betriebenen Reaktor zu erzielen, wurde die Reaktionstemperatur zwischen 170 °C und den soeben genannten Temperaturhöchstwerten des jeweiligen Katalysatortyps in Schrittwerten von 10 °C variiert. Die Benzoleingangskonzentration wurde dabei in 3 Stufen ($c_{B,0} = 5$;

7,5; 10 Vol.-%), die modifizierte Verweilzeit für jede Eingangskonzentration in 5 Stufen variiert ($t_{mod} = 4,1 - 25,2 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$), um einen möglichst breiten Umsatzbereich abdecken zu können.

Auf die Auswahl der für die kinetischen Untersuchungen verwendeten Katalysatoren wurde bereits in Kapitel 4.4.4 ausführlich eingegangen. Wichtig war es hierbei auf ein einheitliches Massenverhältnis $D_{Ni/WC}$ sowie auf zu den polytropen Messreihen vergleichbare Aktivierungsbedingungen zu achten. Darüber hinaus wurde in Vorversuchen die Vergleichbarkeit der Aktivität der Katalysatoren eines Trägertyps nachgewiesen. Im Anhang unter 12.4.3 finden sich hierzu entsprechende Abbildungen sowie eine Gegenüberstellung der eingesetzten Katalysatoren.

5.2 Kinetisches Modell und Parameteranpassung

5.2.1 Modellierung des Reaktors

Der für die kinetischen Untersuchungen verwendete Berty-Reaktor kann als ideal rückvermischter, stationär betriebener Reaktor (CSTR) bilanziert werden. Die für die Modellierung angenommene, idealisierte Betrachtung des Reaktorsystems ist aufgrund der in Kapitel 5.1 angeführten Vorversuche und Abschätzungen gerechtfertigt. Die bei der Benzolhydrierung auftretende Volumenänderung des Gasstroms konnte nicht vernachlässigt werden und wurde nach Gleichung 3.4 bzw. 3.5 berechnet. Gleichung 3.8 gibt die Reaktorbilanz wider, die Reaktionsgeschwindigkeit ist darin bezogen auf die Nickelmasse angegeben (s. Gleichung 3.9).

5.2.2 Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit

Wichtig für die Auswahl des kinetischen Modells war es, dass dieses die Reaktionsgeschwindigkeit aller verwendeten Katalysatoren beschreiben konnte und lediglich andere Modellparameter für Mullit-geträgerte und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren bestimmt werden mussten. Weiterhin war eine präzise Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der Benzolabreaktion für den gesamten Betriebsbereich der polytropen Messreihen erforderlich. Da das verwendete 2D-Reaktormodell (Kapitel 7) den Reaktionsverlauf entlang des Reaktors auf Basis von Partialdrücken berechnet, wurde auch die Anpassung des kinetischen Modells anhand von Partialdruckverläufen durchgeführt. Die dafür benötigte Umrechnung der gemessenen Benzolumsätze in Partialdruckverläufe erfolgte nach Gleichung 3.6. Da bei der Benzolhydrierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen aus Benzol und Wasserstoff ausschließlich Cyclohexan entsteht, genügte es, den Verlauf der Benzolabreaktion zu modellieren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Umsetzung des Benzols r_B und des Wasserstoffs r_H sowie für die Bildung von Cyclohexan r_C stehen in folgendem Zusammenhang:

$$-r_B = -\frac{1}{3}r_H = r_C \quad (5.1)$$

Das kinetische Modell für die Benzolhydrierung muss die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit richtig beschreiben. Durch die Verwendung des Ansatzes nach Gleichung 5.2 war es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit und das auftretende Umsatzmaximum zufriedenstellend abzubilden. Die darin enthaltenen Variablen A_B , A_H , A_C sind als Anpassungsterme einzuordnen, mit denen es möglich war, den Umsatzverlauf korrekt beschreiben zu können. Für jede der an der Reaktion beteiligten Komponenten Benzol, Wasserstoff und Cyclohexan wurde ein individueller Anpassungsterm A_i berücksichtigt. Diese setzen sich je aus einem temperaturunabhängigen Modellparameter $Y_{1,i}$ und einem temperaturabhängigen Ausdruck ($Y_{2,i}/T$) zusammen (s. Gleichung 5.3).

$$-r_B = \frac{k \cdot A_H \cdot A_B \cdot p_B \cdot p_H}{(1 + A_H \cdot p_H + A_B \cdot p_B + A_C \cdot p_C)^2} \quad (5.2)$$

mit:	r_B	Reaktionsgeschwindigkeit, mol/(kg·s)
	k	Geschwindigkeitskoeffizient, mol/(kg·s)
	A_H	Anpassungsterm Wasserstoff, 1/bar
	A_B	Anpassungsterm Benzol, 1/bar
	A_C	Anpassungsterm Cyclohexan, 1/bar
	p_H	Partialdruck Wasserstoff, bar
	p_B	Partialdruck Benzol, bar
	p_C	Partialdruck Cyclohexan, bar

$$A_i = Y_{1,i} \cdot \exp\left(\frac{Y_{2,i}}{T}\right) \quad (5.3)$$

mit:	A_i	Anpassungsterm der Komponente i , 1/bar
	$Y_{1,i}$	Modellparameter 1 der Komponente i , 1/bar
	$Y_{2,i}$	Modellparameter 2 der Komponente i , K
	i	steht für Wasserstoff (H), Benzol (B) und Cyclohexan (C); (insgesamt 6 verschiedene Modellparameter für 3 Anpassungsterme)
	T	Temperatur, K

Aufgrund der technischen Konfiguration des Gaschromatographen war es nicht möglich, den im Reaktionsgemisch enthaltenen Wasserstoffgehalt zu detektieren. Da bei den Messreihen ausschließlich Cyclohexan als Produkt nachgewiesen wurde und dessen Reaktorselectivität stets 1 betrug, konnten die für die Reaktionsgeschwindigkeit benötigten Partialdrücke für Wasserstoff und Cyclohexan aus deren Eingangskonzentrationen und den gemessenen Benzolumsätzen berechnet werden. Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k nach dem

Ansatz von Arrhenius (Gleichung 5.4) berücksichtigt. Als Modellparameter wurden hierbei der Frequenzfaktor sowie die Aktivierungsenergie der Reaktion angepasst.

$$k = k_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \tag{5.4}$$

- mit: k_{∞} Frequenzfaktor, mol/(kg·s)
 E_A Aktivierungsenergie der Reaktion, kJ/mol
 R ideale Gaskonstante, J/(mol·K)

5.2.3 Anpassung der Modellparameter

Die Anpassung der Modellparameter erfolgte mithilfe der Numeriksoftware MATLAB (R2013a, The MathWorks). In Abbildung 5.3 ist der Programmablaufplan der Anpassung schematisch dargestellt.

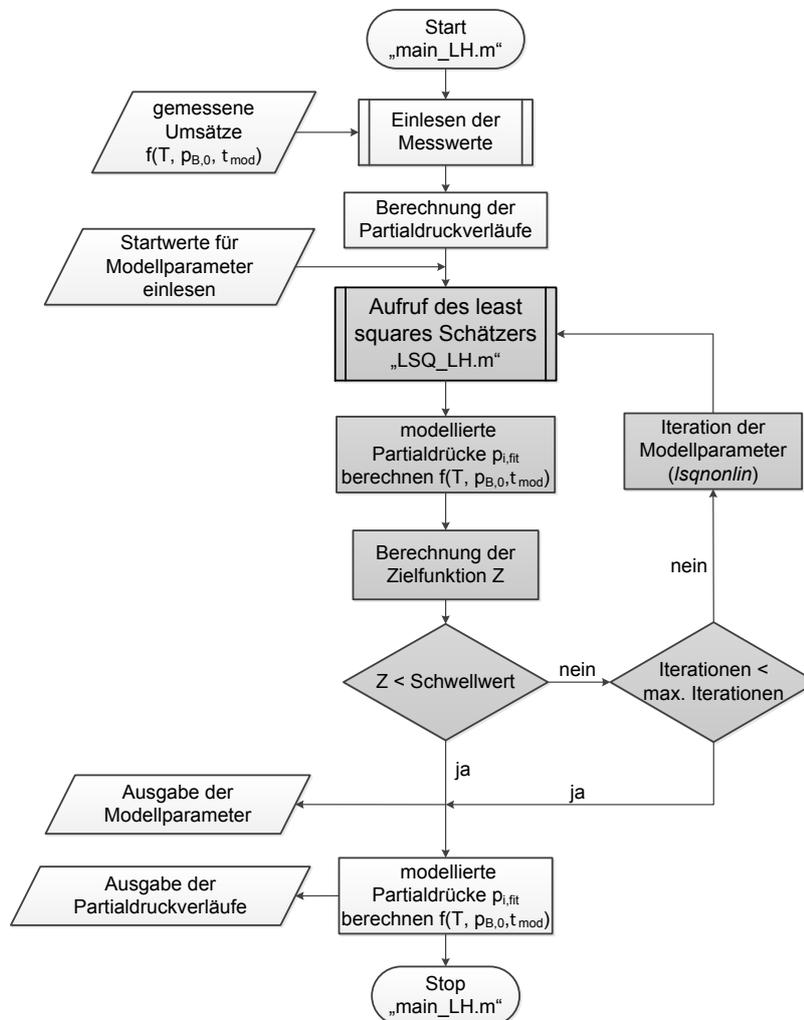


Abbildung 5.3: Ablaufplan des Programms zur Anpassung der kinetischen Parameter mithilfe von MATLAB. Programmcodes sind auf beigefügtem Datenträger zu finden.

Durch Einsetzen des Geschwindigkeitsgesetzes (Gleichung 5.2) in die Reaktorbilanz (Gleichung 3.8) wurde ein Gleichungssystem erhalten, mit dem die modellierten Partialdruckverläufe des Benzols $p_{i,fit}$ als Funktion der Reaktortemperatur, der Eingangspartialdrücke und der modifizierten Verweilzeit berechnet werden konnten. Durch Aufruf des *least squares* Schätzers wurden auf Basis der Startwerte der Modellparameter (in Summe 8) die Werte für $p_{i,fit}$ berechnet und mithilfe der gemessenen Partialdrücke $p_{i,exp}$ die Zielfunktion Z (Gleichung 5.5) bestimmt. Bei der Berechnung der Zielfunktion mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die gemessenen Partialdrücke für alle Reaktortemperaturen, Eingangskonzentrationen und Verweilzeiten (Summe aller experimentellen Werte E) gleichzeitig berücksichtigt. Lag der Funktionswert oberhalb des vorgegebenen Schwellwerts, wurden die Modellparameter mithilfe der MATLAB-Funktion *lsqnonlin* variiert und die Anpassungsschleife wurde erneut durchlaufen. Zur Minimierung der Zielfunktion wurde dabei ein Trust-Region-Algorithmus verwendet.

$$Z = \sum_{i=1}^E \left(\frac{p_{i,fit} - p_{i,exp}}{p_{i,exp}} \right)^2 \quad (5.5)$$

mit: $p_{i,fit}$ berechnete Partialdrücke, bar
 $p_{i,exp}$ experimentelle Partialdrücke, bar
 E Anzahl aller experimentellen Werte, -

Zur Bewertung der Parameteranpassung wurde ein mittlerer Fehler F nach Gleichung 5.6 definiert. Dieser gibt an, wie weit der modellierte vom gemessenen Benzolpartialdruck, gemittelt über alle experimentellen Werte, abweicht. Dadurch war es möglich, die Ergebnisse verschiedener Modellansätze qualitativ gegenüberzustellen.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^E |(p_{i,fit} - p_{i,exp})|}{E} \quad (5.6)$$

5.3 Diskussion der Ergebnisse

5.3.1 Ergebnisse der Parameteranpassung

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Parameteranpassung für Mullit-geträgerte und α -Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren gegenübergestellt. Da beide Trägertypen mit dem gleichen Katalysator (Nickel) beschichtet waren, wurde der identische mathematische Ansatz für die Anpassung verwendet. Wie zu erkennen ist, stimmen die Modellparameter beider Anpassungen weitgehend überein. Um die gemessenen Unterschiede im Umsatzverhalten zwischen α -Al₂O₃-geträgerten und Mullit-geträgerten Katalysatoren abbilden zu können, war lediglich eine veränderte Anpassung der temperaturunabhängigen Modellparameter $Y_{1,B}$ und $Y_{1,C}$ notwendig. Für eine weiterführende Interpretation der ermittelten Werte ist zu beachten, dass der verwendete Ansatz 8 Modellparameter enthält, die sich gegenseitig beeinflussen können. Zudem war die Reaktionsgeschwindigkeit der Benzolhydrierung durch das vorgelagerte Sorptionsgleichgewicht der Edukte erhebliche beeinflusst. Somit können die ermittelten Parameter für den Frequenzfaktor k_∞ sowie der Aktivierungsenergie E_A der Benzolhydrierung nur als scheinbare Größen verstanden werden. Vergleicht man jedoch die aus der Anpassung erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergie der Benzolhydrierung mit Literaturwerten, so liegen diese in guter Übereinstimmung ($E_A \approx 28 - 58$ kJ/mol [92, 94, 138, 141]). Weiterhin bestätigen die Ergebnisse für k_∞ und E_A die Annahme aus Kap. 5.1.2, dass der Wert des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k für Mullit-geträgerte Katalysatoren höher liegen muss als der für α -Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren. Der mittlere Fehler F weist auf geringere Abweichungen zwischen modellierten und experimentellen Partialdrücken für α -Al₂O₃-geträgerte im Vergleich zu Mullit-geträgerte Katalysatoren hin. Dies zeigt, dass für α -Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren eine bessere Anpassung möglich war.

Tabelle 5.1: Vergleich der Ergebnisse für die Parameteranpassung.

Anpassung für	k_∞ (mol/(kg·s))	E_A (kJ/mol)	Fehleranalyse		Z (-)	F (bar)
Mullit-geträgerte Katalysatoren	$2,40 \cdot 10^5$	41,2			$2,62 \cdot 10^{-1}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$
α -Al ₂ O ₃ -geträgerte Katalysatoren	$1,48 \cdot 10^5$	41,5			$7,31 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$
Modellparameter	$Y_{1,H}$ (1/bar)	$Y_{2,H}$ (K)	$Y_{1,B}$ (1/bar)	$Y_{2,B}$ (K)	$Y_{1,C}$ (1/bar)	$Y_{2,C}$ (K)
Mullit-geträgerte Katalysatoren	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$4,50 \cdot 10^3$	$3,51 \cdot 10^{-6}$	$5,51 \cdot 10^3$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$3,49 \cdot 10^3$
α -Al ₂ O ₃ -geträgerte Katalysatoren	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$4,66 \cdot 10^3$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,60 \cdot 10^3$	$7,50 \cdot 10^{-7}$	$3,50 \cdot 10^3$

5.3.2 Vergleich der Anpassungsergebnisse mit Versuchsdaten

Abbildung 5.4 (A – D) vergleicht, exemplarisch für 4 Reaktortemperaturen, gemessene und berechnete Benzolpartialdrücke am Reaktoraustritt für Mullit-geträgerte Katalysatoren als Funktion der modifizierten Verweilzeit. In Abb. 5.4 (C und D) sind Partialdruckverläufe für Betriebspunkte aufgetragen, an denen das Umsatzmaximum bereits überschritten wurde. Anhand der Auftragungen ist zu erkennen, dass es gut gelungen ist, den Einfluss des Sorptionsgleichgewichts abzubilden. Wesentlichen Einfluss hierauf hatten die Anpassungsterme A_B , A_H , A_C . Diese ermöglichen es aufgrund ihrer exponentiellen Temperaturabhängigkeit, den Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu beschreiben.

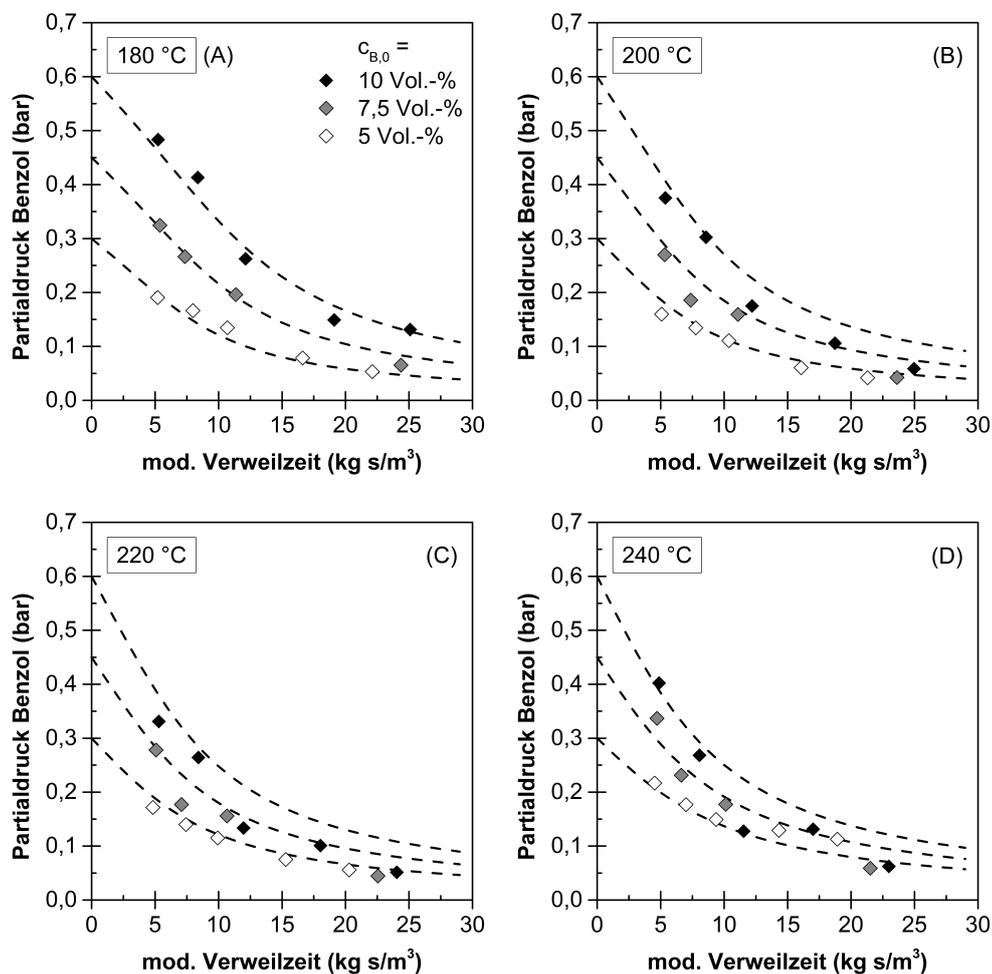


Abbildung 5.4: Vergleich der Messdaten (Symbole) mit den Ergebnissen der Kinetikanpassung (Linien) für Mullit-geträgerte Katalysatoren. Auswahl für $T_R = 180, 200, 220, 240$ °C. (Untersuchter T-Bereich: 170 – 270 °C). Ergänzende Ergebnisse, siehe Kapitel 12.7.1.

In Abbildung 5.5 sind die Ergebnisse der Kinetikanpassung für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren mit experimentellen Daten gegenübergestellt. Mithilfe des gewählten Ansatzes war es auch für diese Katalysatoren möglich, den Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit abzubilden. Vergleicht man die experimentell ermittelten

Partialdrücke für α - Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren (Abbildung 5.5) mit denen von Mullit-geträgerten Katalysatoren (Abbildung 5.4), so ist auffällig, dass erstere untereinander geringere Schwankungen und Abweichungen aufweisen. Diese Qualitätsunterschiede innerhalb der Messdaten könnte zur vergleichsweise besseren Anpassung der Partialdruckverläufe für α - Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren beigetragen haben.

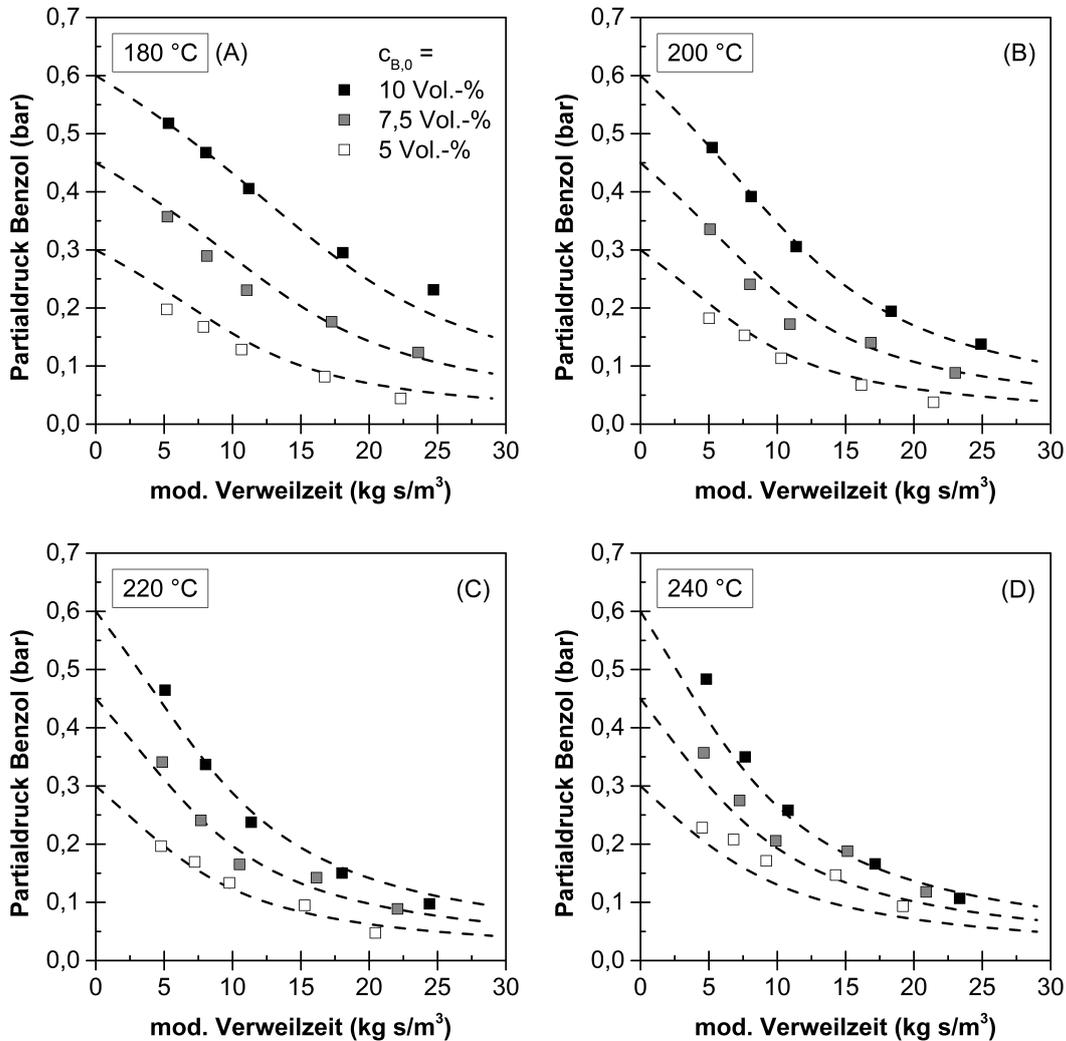


Abbildung 5.5: Vergleich der Messdaten (Symbole) mit den Ergebnissen der Kinetikanpassung (Linien) für α - Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren. Auswahl für $T_R = 180, 200, 220, 240$ °C. (Untersuchter T-Bereich: 170 – 240 °C). Ergänzende Ergebnisse, siehe Kapitel 12.7.2.

5.3.3 Bewertung der Anpassungsergebnisse

Neben dem direkten Vergleichen ausgewählter Partialdruckverläufe soll mithilfe der Paritätsdiagramme in Abbildung 5.6 eine zusammenfassende Bewertung der Modellierungsergebnisse vorgenommen werden. Die Datenbasis bei der Anpassung für Mullit-geträgerte Katalysatoren erstreckte sich über einen Temperaturbereich von 170 – 270 °C, die für α - Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren über einen Bereich von 170 - 240 °C. Im Verlauf der Entwicklung des kinetischen Modells für Mullit-geträgerte

Katalysatoren ergab sich, dass keiner der verwendeten Ansätze in der Lage war, den starken Rückgang der Benzolumsätze für Reaktionstemperaturen oberhalb von 250 °C zufriedenstellend abzubilden. Deshalb wurde für die Verwendung des kinetischen Modells für Mullit-geträgerte Katalysatoren festgelegt, dass dieses nur für einen Temperaturbereich von 170 – 250 °C Gültigkeit besitzt. Abbildung 5.6 (A) zeigt das Paritätsdiagramm für Reaktionstemperaturen bis 250 °C. Im Anhang unter 12.7.1 ist der Vergleich für den gesamten Temperaturbereich gezeigt. Die Auftragung für α -Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren (Abbildung 5.6 (B)) beinhaltet die experimentellen und modellierten Werte für den gesamten Temperaturbereich. Für keinen der gezeigten Vergleiche ist eine systematische Abweichung von der Ausgleichsgeraden zu erkennen. Auch in Abhängigkeit von der Benzoleingangskonzentration sind keine wesentlichen Trends erkennbar. Im Bereich geringer Benzolumsätze fallen die Abweichungen tendenziell etwas stärker aus, bleiben aber über den gesamten Umsatzbereich akzeptabel.

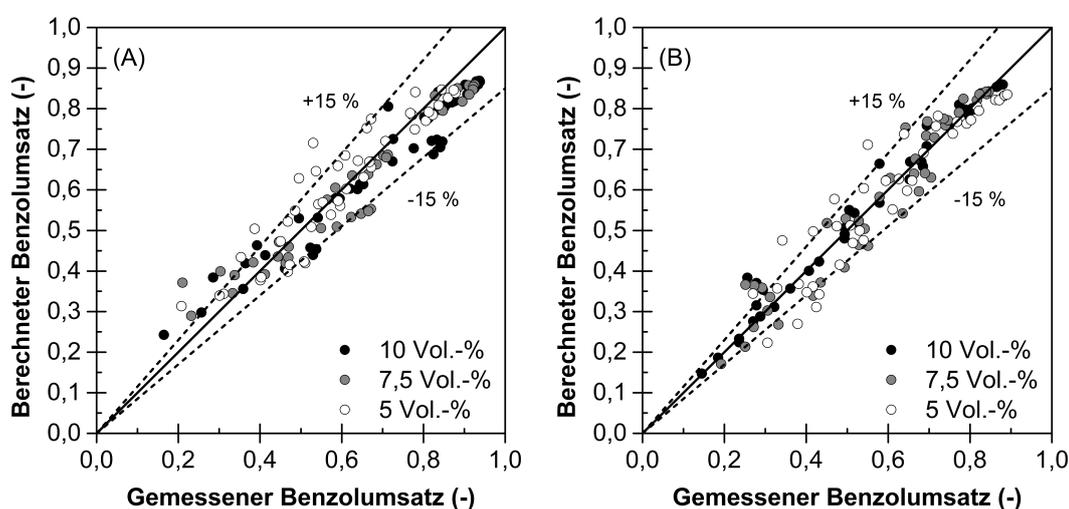


Abbildung 5.6: Paritätsdiagramme für den Vergleich gemessener und modellierter Benzolumsätze. (A) Mullit-geträgerte Katalysatoren ($T_R = 170 - 250$ °C), (B) α -Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren ($T_R = 170 - 240$ °C).

5.4 Fazit aus der Kinetik-Studie

Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der Gasphasenhydrierung von Benzol fern vom thermodynamischen Reaktionsgleichgewicht erfolgte auf Basis des gleichen Zeitgesetzes für alle Katalysatoren. Die aus der Anpassung erhaltenen 8 Modellparameter fielen für Mullit- und α -Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren leicht unterschiedlich aus. Auf Basis des jeweiligen Parametersatzes konnte eine zufriedenstellende Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit für beide Katalysatortypen erzielt werden. Dies ermöglicht die Berechnung der bei der Benzolhydrierung freiwerdenden Reaktionswärme für die in Kapitel 7 beschriebene 2D-Reaktorsimulation.

6 Ergebnisse der polytropen Messungen

6.1 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Der Einfluss der Benzoleingangskonzentration sowie des Gesamtvolumenstroms auf die Temperaturprofile entlang der Reaktormittelachse werden in Abbildung 6.1 gezeigt. Als Beispiel wurde hierfür eine Mullit-Packung (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,85$) ausgewählt. Die hier eingetragenen Verbindungslinien dienen, wie auch für alle folgenden Darstellungen des 6. Kapitels, der besseren Übersicht und sind nicht das Ergebnis einer Reaktormodellierung.

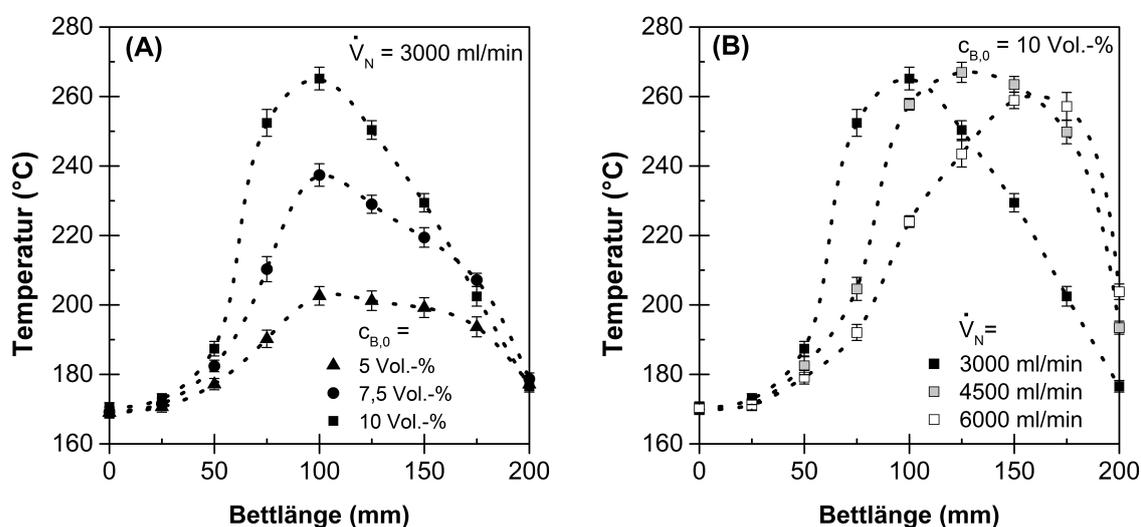


Abbildung 6.1: Axiale T-Profile entlang der Reaktormittelachse für eine katalytische Mullit-Packung (10 ppi; $\varepsilon_n = 0,85$) bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen und Gesamtvolumenströmen. Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Messdaten an. (A) $c_{B,0} = 5$ Vol.-%: $\Delta\dot{n}_B = 4,6$ mmol/min, $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%: $\Delta\dot{n}_B = 8,2$ mmol/min, $c_{B,0} = 10$ Vol.-%: $\Delta\dot{n}_B = 12,3$ mmol/min. (B) $\dot{V}_N = 3000$ ml/min: $\Delta\dot{n}_B = 12,3$ mmol/min, $\dot{V}_N = 4500$ ml/min: $\Delta\dot{n}_B = 15$ mmol/min, $\dot{V}_N = 6000$ ml/min: $\Delta\dot{n}_B = 13,8$ mmol/min.

Wie in Abbildung 6.1 (A) zu erkennen ist, führt die Steigerung der Benzoleingangskonzentration zu einem steileren Anstieg der Temperaturen im ersten Abschnitt der Katalysatorpackung sowie zu einer Zunahme der Hot-Spot-Temperaturen. Dies kann auf die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit und die damit verbundene Steigerung der freigesetzten Reaktionswärme zurückgeführt werden. Die Lage der sich einstellenden Hot-Spots bleibt hingegen von der Variation der Benzoleingangskonzentration weitestgehend unbeeinflusst.

Durch die Steigerung des Gesamtvolumenstroms (Abbildung 6.1 (B)) kommt es zu einer leichten Verschiebung der Hot-Spots hin zum Ende der Reaktionszone, wohin-

gegen die Höhe der Hot-Spot-Temperaturen nur geringfügige Unterschiede aufweisen. Grundsätzlich führen höhere Strömungsgeschwindigkeiten zu einer Erhöhung des konvektiven Anteils am Wärmetransport. Für alle Messreihen im polytropen Betrieb lagen die effektiven Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb der Packungen zwischen 0,045 und 0,09 m/s mit entsprechenden Reynolds Zahlen von $Re \leq 100$. Dies deutet auf eine laminare Strömung hin und zeigt, dass der konvektive Anteil nur einen geringen Beitrag zur Wärmeabfuhr liefert. Da Wärmestrahlung im untersuchten Temperaturbereich vernachlässigt werden kann, muss die innerhalb der Katalysatorpackungen freigewordene Reaktionswärme hauptsächlich durch radiale Wärmeleitung innerhalb der Schwammstruktur hin zur Reaktorwand abgeführt worden sein. Dies wird dadurch bestätigt, dass sämtliche Temperaturprofile in Abbildung 6.1, selbst jene bei erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten, eine deutliche Abnahme der Temperaturen zum Ende der Reaktionszone aufzeigen. Für die in Abbildung 6.1 gezeigten Versuchsreihen wurde eine integrale Energiebilanz um den Reaktionsraum aufgestellt, deren Ergebnisse den dominanten Einfluss des radiale Wärmetransport innerhalb der Schwamm-packungen bestätigt (s. Anhang. 12.6.6).

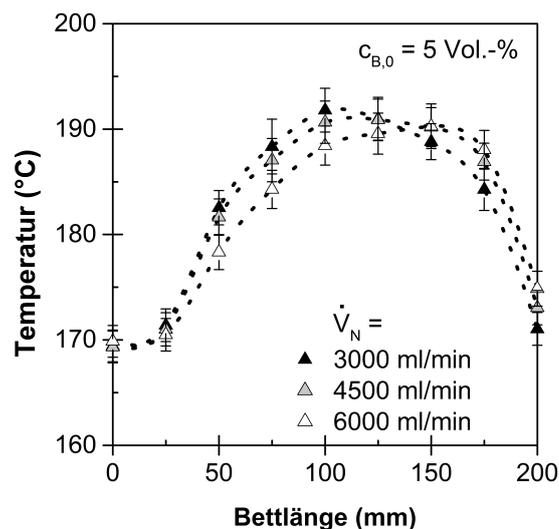


Abbildung 6.2: Axiale T-Profile entlang der Mittelachse für eine α - Al_2O_3 -Katalysatorpackung (20 ppi; $\varepsilon_n = 0,85$) bei unterschiedlichen Gesamtvolumenströmen. Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Messdaten an. $\dot{V}_N = 3000$ ml/min: $\Delta\dot{n}_B = 5,2$ mmol/min, $\dot{V}_N = 4500$ ml/min: $\Delta\dot{n}_B = 5,3$ mmol/min, $\dot{V}_N = 6000$ ml/min: $\Delta\dot{n}_B = 4,7$ mmol/min.

Die in Abbildung 6.2 gezeigten Temperaturprofile für eine α - Al_2O_3 -Packung zeigen nur noch eine schwache Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Dies ist auf die höhere Feststoffwärmeleitfähigkeit von α - Al_2O_3 im Vergleich zu Mullit und der damit verbundenen verbesserten Wärmeleitung innerhalb der Schwammstruktur zurück zu führen (siehe Kapitel 4.3.3, Tabelle 4.1). Die Wärmeleitung innerhalb des Feststoffs ist grundsätzlich richtungsunabhängig und kann auch entgegengesetzt zur vorherrschenden Strömungsrichtung zum Wärmetransport beitragen. Dadurch kommt

es für die Katalysatorträger aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, im Vergleich zu denen aus Mullit, zu einer Ausdehnung der axialen Temperaturprofile entlang der Reaktionszone.

Bianchi et al. machten vergleichbare Beobachtungen im Hinblick auf die Wärmetransporteigenschaften metallischer Schwammträger mit unterschiedlicher Feststoffwärmeleitfähigkeit [6]. Hierfür wurden Schwämme aus einer Stahllegierung (FeCrAlY , $\lambda_s = 15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) mit solchen aus einer Aluminiumlegierung ($\lambda_s = 218 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) verglichen. Auch für diese Packungen konnte gezeigt werden, dass der konduktive Wärmetransport innerhalb der Struktur einen wesentlichen Beitrag liefert. Darüber hinaus wurde für Packungen mit höherer Feststoffwärmeleitfähigkeit eine verminderte Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit nachgewiesen.

Definition einer Vergleichsgröße für die Bewertung der Temperaturprofile

Die eingesetzten Katalysatorpackungen weisen aufgrund ihrer verschiedenen Struktur- und Materialeigenschaften ein unterschiedliches Wärmetransportvermögen auf. Dies führt dazu, dass die sich im Inneren der Reaktionszone ausbildenden Temperaturprofile verschiedener Packungen, bei sonst gleichen Betriebsbedingungen, in ihrer Höhe und Ausdehnung unterscheiden. Des Weiteren variiert die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Temperaturunterschiede entlang der Reaktionszone, was zu Unterschieden in den am Reaktorausgang gemessenen Benzolumsätzen führt. Deshalb musste zunächst eine geeignete Vergleichsgröße definiert werden, die es ermöglicht, die Wärmetransportunterschiede der Packungen anhand der in der Reaktionszone gemessenen Temperaturverteilung bewerten zu können.

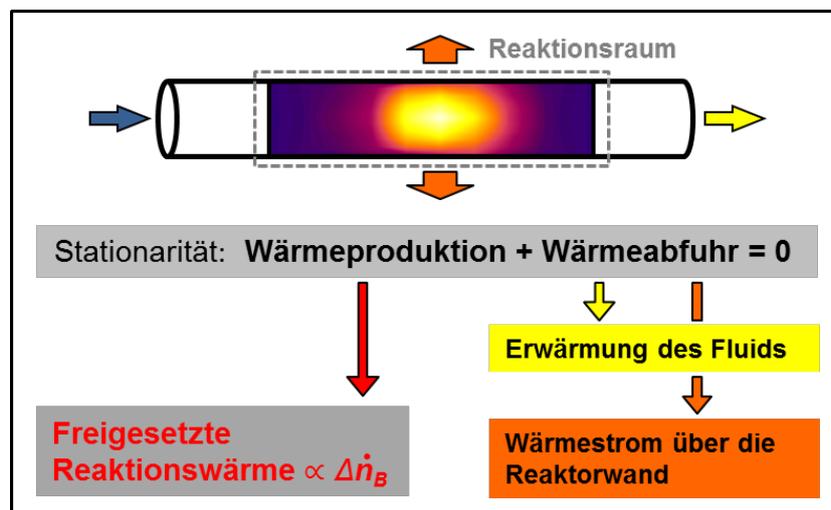


Abbildung 6.3: Integrale Darstellung der Wärmeströme in den und aus dem Reaktionsraum des polytrop betriebenen Reaktors.

Abbildung 6.3 stellt die Enthalpie- und Wärmeströme der integralen Energiebilanz um den Reaktionsraum des Rohrreaktors (Gl. 6.1 A und B) schematisch dar. Um eine

Vergleichbarkeit der Temperaturprofile im polytropen, stationären Betrieb zu ermöglichen, wurden nur solche Experimente direkt miteinander verglichen, bei denen:

- a) gleiche Benzolstoffströme $\Delta \dot{n}_B$ zwischen Reaktorein- und Auslass umgesetzt wurden und
- b) die freigesetzte Reaktionswärme \dot{Q}_R weitestgehend über die Reaktorwand und nicht durch den austretenden Enthalpiestrom \dot{H}_{aus} abgeführt wurde ($T_{aus} \approx T_{ein}$)

Da bei der Benzolhydrierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausschließlich Cyclohexan entsteht, ist die freigesetzte Reaktionswärme direkt proportional zur integral umgesetzten Benzolstoffmenge innerhalb des Reaktors. Unter den genannten Voraussetzungen können Unterschiede zwischen den Temperaturprofilen einzelner Packungen auf deren Wärmetransporteigenschaften zurückgeführt werden. Diese Vergleichsmethode wurde für die direkte Gegenüberstellung katalytischer Packungen in Kapitel 6.2 bis 6.5 angewendet.

$$\dot{H}_{ein} - \dot{H}_{aus} + \dot{Q}_R - \dot{Q}_{Wand} = 0 \quad (6.1 A)$$

$$\sum_i \dot{n}_{i,ein} \cdot \tilde{c}_{p,i} \cdot T_{ein} - \sum_i \dot{n}_{i,aus} \cdot \tilde{c}_{p,i} \cdot T_{aus} + \Delta \dot{n}_B \cdot \Delta_R H - \dot{Q}_{Wand} = 0 \quad (6.1 B)$$

mit:	\dot{H}_{ein}	eintretender Enthalpiestrom, kJ/s
	\dot{H}_{aus}	austretender Enthalpiestrom, kJ/s
	\dot{Q}_R	(integral) freigesetzter Reaktionswärmestrom, kJ/s
	\dot{Q}_{Wand}	über die Reaktorwand abgegebener Wärmestrom, kJ/s
	$\dot{n}_{i,ein}$	eintretender Stoffmengenstrom, mol/s
	$\dot{n}_{i,aus}$	austretender Stoffmengenstrom, mol/s
	$\tilde{c}_{p,i}$	molare Wärmekapazität der Komponente i , kJ/(mol·K)
	T_{ein}	Temperatur am Reaktoreingang, K
	T_{aus}	Temperatur am Reaktorausgang, K

6.2 Einfluss der Schwammstruktur auf den Wärmetransport

Für den Wärmetransport in Schwammpackungen ist im Grunde nicht die Porendichte (ppi-Zahl), sondern die spezifische Oberfläche die relevante Größe, welche jedoch mit der Porendichte korreliert. Es ist zu erwarten, dass mit größer werdender Austauschoberfläche (d.h. steigender ppi-Zahl) die Wärmeabfuhr vom Feststoff zum Fluid verstärkt wird und infolge dessen geringere Packungstemperaturen auftreten. Dieser Effekt ist jedoch nur dann signifikant, wenn der konvektive Wärmetransport einen starken Beitrag zum gesamten Wärmedurchgang liefert. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten war dies nicht der Fall. Die Strömungsge-

schwindigkeiten lagen durchweg unter 0,09 m/s. Wie die Wärmebilder in Abbildung 6.4 zeigen, hat die Steigerung der Porendichte von 10 auf 30 ppi und die damit verbundene Vergrößerung der spezifischen Oberfläche um den Faktor 2,4 keinen nennenswerten Einfluss auf die Temperaturverteilung in den katalytischen Packungen.

Zu dem gleichen Ergebnisse kommen Dietrich et al. [23] sowie Calmidi und Mahajan [82] bei Versuchen mit variierender ppi-Zahl ohne chemische Reaktion. Hingegen konnten Mülheims et al. [16] bei Untersuchungen der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten eine leichte Verbesserung des Wärmetransports mit steigender ppi-Zahl feststellen.

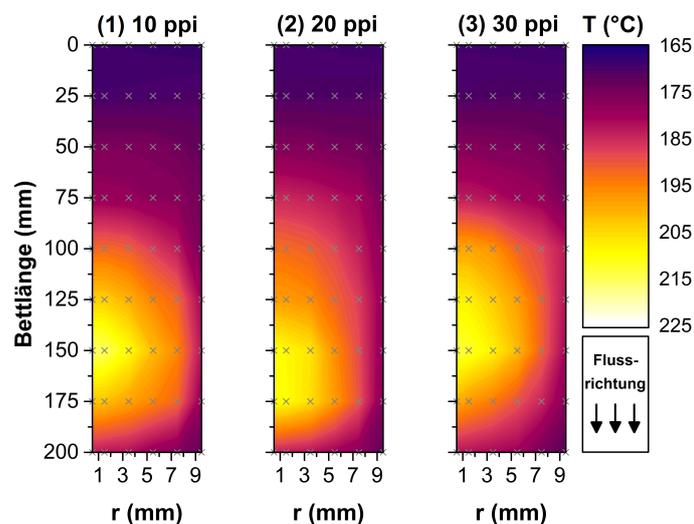


Abbildung 6.4: 2D-Wärmebilder für Mullit-Katalysatorpackungen unterschiedlicher Porendichte: (1) 10 ppi, (2) 20 ppi, (3) 30 ppi; $\varepsilon_n = 0,80$; $\dot{V}_N = 4500$ ml/min; $c_{B,0} = 5$ Vol.-%.

(1) $\Delta\dot{n}_B = 6,4$ mmol/min; (2) $\Delta\dot{n}_B = 5,7$ mmol/min; (3) $\Delta\dot{n}_B = 6,3$ mmol/min. Darstellung der räumlichen Temperaturprofile von der Reaktormittelachse bis zur Reaktorwand. Kreuze symbolisieren die Temperaturmessstellen. Farbverläufe zwischen den Messstellen ergeben sich durch Interpolation.

In Abbildung 6.5 ist die Gegenüberstellung zweier 20 ppi Mullit-Packungen mit unterschiedlicher Nennporosität, einerseits als Wärmebilddarstellung (A), andererseits in einer 3D-Auftragung der räumlichen Temperaturverteilung (B) dargestellt. Im Vergleich zeigen die Schwammkatalysatoren mit geringerer Nennporosität überwiegend niedrigere Packungstemperaturen. Die Temperaturunterschiede an der identischen Position innerhalb der Packung betragen bis zu 20 °C. Eine niedrigere Porosität ist gleichbedeutend mit dickeren Stegen innerhalb der Schwammstruktur. Diese ermöglichen eine Verbesserung der Wärmeleitung aus der Reaktionszone hin zur gekühlten Reaktorwand. Die Folge sind deutlich flacher ausgeprägte Temperaturprofile entlang der gesamten Katalysatorpackung. Am Ein- und Auslass hingegen werden die Katalysatorpackungen nicht aktiv gekühlt. Deshalb führt die verbesserte Wärmeleitung in

axialer Richtung für die Packung mit niedrigerer Nennporosität zu einer leichten Erhöhung der Temperaturen am Eintritt des Bettes.

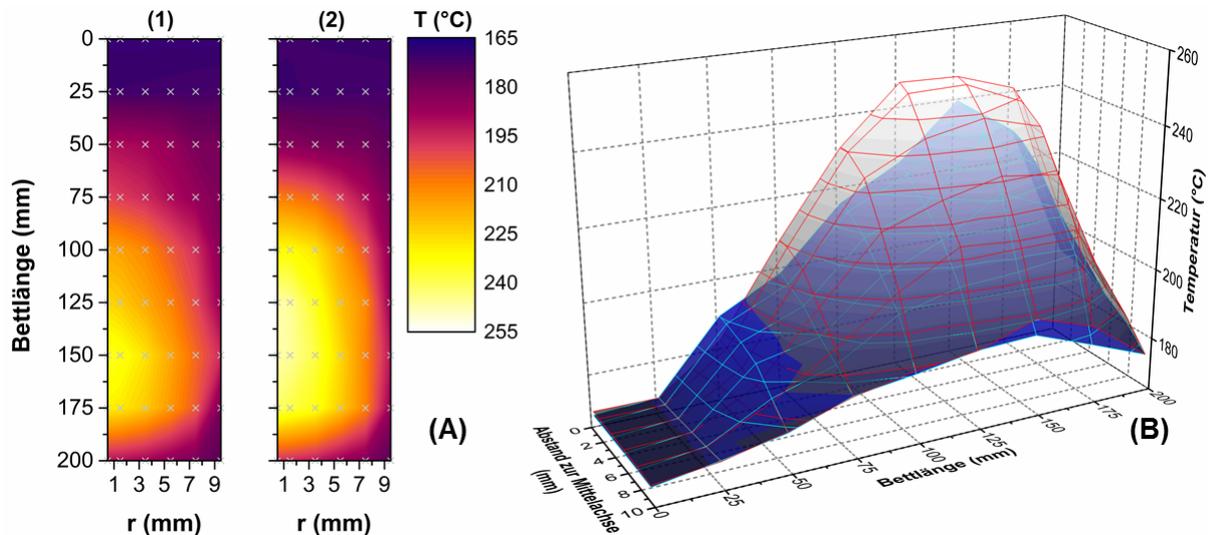


Abbildung 6.5: Einfluss der Porosität auf die Temperaturverteilung in 20 ppi Mullit-Katalysatorpackungen aufgetragen als (A) 2D-Wärmebilder und (B) in 3D-Darstellung. Porosität: $\varepsilon_n = 0,80$ (Bild (1) und blaue Fläche) und $0,85$ (Bild (2) und graue Fläche). $\dot{V}_N = 4500$ ml/min; $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%. $\Delta\dot{n}_B = 10,7$ mmol/min für beide Packungen.

Wie in Abbildung 6.5 (B) zu erkennen, ist der Hot-Spot in der Packung mit höherer Porosität etwas in Richtung zum Reaktoreinlass verschoben. Die Lage des Hot-Spots ist in komplexer Weise abhängig vom Reaktionsfortschritt entlang des Reaktors, der damit verbundenen freigesetzten Reaktionswärme sowie der lokalen Katalysatortemperatur, dem Wärmetransport innerhalb der Packung und nicht zuletzt von der Homogenität der Katalysatorbeschichtung. Der verwendete Versuchsreaktor ermöglicht es zwar, die räumlichen Temperaturprofile in hoher Auflösung zu erfassen, nicht aber die Benzolkonzentration entlang der katalytischen Zone. Somit ist eine Interpretation der Lage der Hot-Spots im Reaktionsraum für den gezeigten Vergleich nur schwer möglich. Dagegen könnte der Wert der Hot-Spot-Temperatur als Indikator für die Intensität der Wärmeabfuhr zur Reaktorwand herangezogen werden. Noch aussagekräftiger ist die mittlere Temperatur in der Reaktionszone, wenn eine räumliche Temperaturverteilung und nicht nur ein axiales Profil gemessen wurde, wie in Abbildung 6.6 gezeigt. Dort wurden für alle katalytischen Mullit-Packungen und alle Betriebspunkte (d.h. Gesamtvolumenströme und Benzoleingangskonzentrationen) die mittlere Temperatur in der Reaktionszone berechnet und diese in Abhängigkeit der freigesetzten Reaktionswärme aufgetragen. Der Reaktionswärmestrom ergab sich aus dem Produkt der integral umgesetzten Stoffmenge Benzol und der Reaktionsenthalpie bei Reaktionsbedingungen ($\dot{Q}_R = \Delta\dot{n}_B \cdot \Delta_R H$). Wie in Abb. 6.6 zu erkennen ist, streuen die Werte gleicher Nennporosität regellos um die beiden Ausgleichsgeraden. Dies bestätigt die anhand direkter Vergleiche einzelner Betriebspunkte gezogenen Schlüs-

se: Packungen gleicher Nennporosität zeigen über den gesamten Betriebsbereich im Hinblick auf die Wärmetransporteigenschaften keine eindeutige Abhängigkeit von der Porendichte. Jedoch führt der Einsatz von Schwammpackungen mit höherem Feststoffanteil für Betriebspunkte gleicher Wärmefreisetzung zu einer Verbesserung des Wärmetransports innerhalb der Packung und damit zu einer deutlichen Absenkung der mittleren Temperatur in der Reaktionszone. Träger aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigen für den Einfluss der Porendichte und Nennporosität vergleichbare Trends (siehe Anhang 12.8.2).

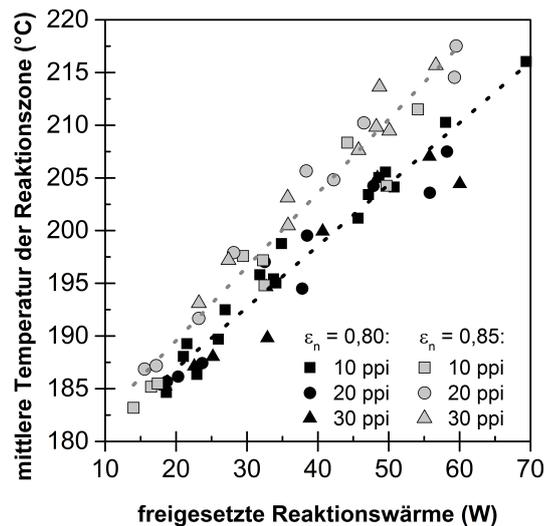


Abbildung 6.6: Mittlere Temperatur der Reaktionszone* als Funktion der freigesetzten Reaktionswärme für Mullit-Katalysatorpackungen verschiedener Porosität ($\varepsilon_n = 0,80$ und $0,85$) und ppi-Zahl (10, 20, 30 ppi). *Mittelwert der an 42 Positionen innerhalb der katalytischen Zone gemessenen Temperaturen eines Betriebspunktes im stationären Zustand.

6.3 Einfluss des Trägermaterials

Wenn der Wärmetransport in einer durchströmten Packung – wie in den hier untersuchten Systemen – wegen geringen Fluidgeschwindigkeiten durch Wärmeleitung dominiert wird, dann muss neben dem Feststoffanteil auch die Feststoffwärmeleitfähigkeit einen signifikanten Einfluss ausüben. Deshalb wurden katalytische Packungen mit deutlichen Unterschieden in der Feststoffwärmeleitfähigkeit des Trägers ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\lambda_s = 25,9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ und Mullit: $\lambda_s = 4,4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) bei ansonsten gleichen strukturellen Eigenschaften miteinander verglichen. Wie anhand der 3D-Darstellungen in Abbildung 6.7 und 6.8 zu erkennen ist, zeigen die Packungen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ trotz vergleichbarer Wärmefreisetzung deutlich flachere Temperaturprofile sowie um bis zu 30 °C erniedrigte Hot-Spot-Temperaturen. Durch die nahezu 6 mal höhere Feststoffwärmeleitfähigkeit ist eine deutliche Verbesserung der Wärmeleitung innerhalb der Schwammstrukturen möglich, welche sich jedoch unterschiedlich auf die Temperaturverteilung in axialer und radialer Richtung auswirkt. In radialer Richtung kommt es, wie schon für den Einfluss des Feststoffanteils diskutiert, aufgrund

der gekühlten Reaktorwand zu einer verbesserten Abfuhr der Reaktionswärme aus dem Reaktionsraum und damit zu geringeren Packungstemperaturen entlang der Reaktionszone. In axialer Richtung hingegen fehlt die gekühlte Reaktorwand und damit die Wärmesenke. Deshalb kommt es für beide $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - im Vergleich zu den Mullit-Packungen zu leicht erhöhten Temperaturen im ersten Drittel der Reaktionszone sowie zu abgeflachten Temperaturverläufen in axialer Richtung.

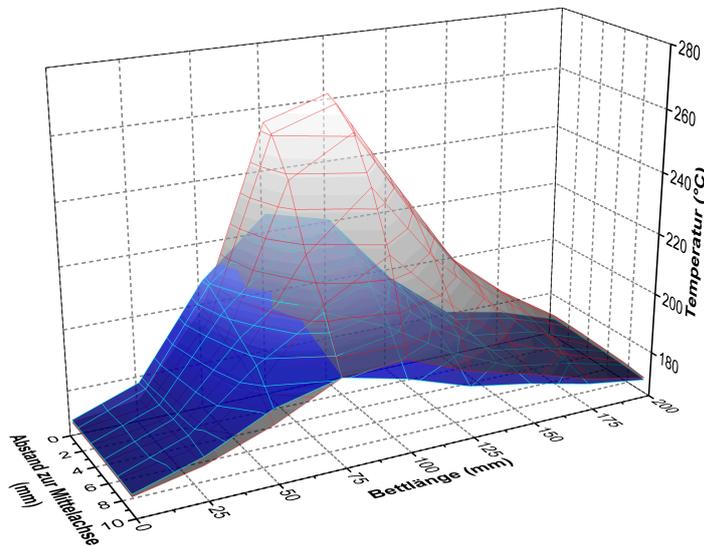


Abbildung 6.7: 3D-Darstellung der Temperaturverteilung in Packungen mit unterschiedlicher Feststoffwärmeleitfähigkeit bei $c_{B,0} = 10$ Vol.-%; $\dot{V}_N = 3000$ ml/min: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (blaue Fläche, $\lambda_S = 25,9$ W/(m·K), $\Delta\dot{n}_B = 13,0$ mmol/min), Mullit (graue Fläche, $\lambda_S = 4,4$ W/m·K, $\Delta\dot{n}_B = 13,1$ mmol/min). $\varepsilon_n = 0,80$; 10 ppi.

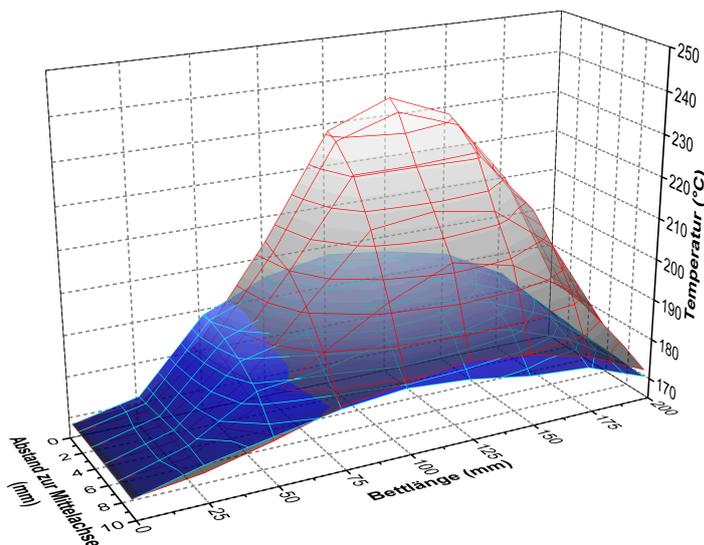


Abbildung 6.8: 3D-Darstellung der Temperaturverteilung in Packungen mit unterschiedlicher Feststoffwärmeleitfähigkeit bei $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%; $\dot{V}_N = 3000$ ml/min: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (blaue Fläche, $\lambda_S = 25,9$ W/(m·K), $\Delta\dot{n}_B = 7,4$ mmol/min), Mullit (graue Fläche, $\lambda_S = 4,4$ W/m·K, $\Delta\dot{n}_B = 7,8$ mmol/min). $\varepsilon_n = 0,85$; 20 ppi.

Für die Auslegung chemischer Reaktoren sowie zur Bewertung der Wärmetransporteigenschaften verschiedener Katalysatorpackungen ist die sich im Inneren eines Festbettes einstellende Hot-Spot-Temperatur eine wichtige Kenngröße. Um die Ergebnisse aus unterschiedlichen Experimenten zusammenfassend darstellen zu können, wurden in Abbildung 6.9 die gemessenen Hot-Spot-Temperaturen der einzelnen Betriebspunkte in Abhängigkeit der integral freigesetzten Reaktionswärme aufgetragen. Verglichen werden Packungen aus unterschiedlichem Material (Mullit und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit gleichen strukturellen Eigenschaften (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$). Wie zu erkennen ist, ermöglicht der Einsatz von Schwammträgern mit höherer Feststoffwärmeleitfähigkeit eine deutliche Absenkung der Hot-Spot-Temperaturen über den gesamten Betriebsbereich.

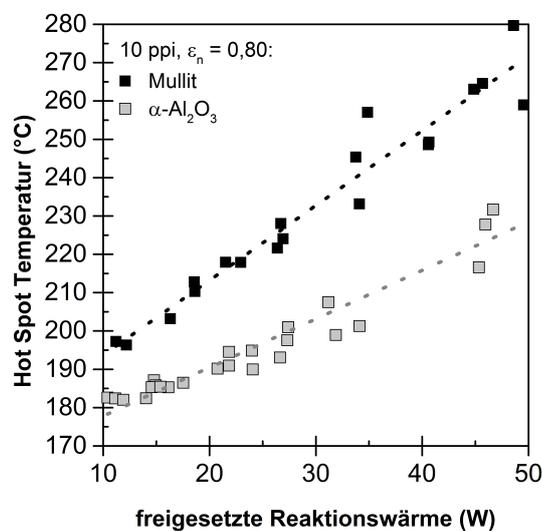


Abbildung 6.9: Temperatur am Hot-Spot als Funktion der freigesetzten Reaktionswärme ($\dot{Q}_R = \Delta \dot{n}_B \cdot \Delta_R H$). Vergleich von katalytischen Schwamm packungen mit unterschiedlicher Feststoffwärmeleitfähigkeit der Träger (Mullit, $\lambda_S = 4,4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\lambda_S = 25,9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) bei gleicher struktureller Charakteristik (10 ppi; $\varepsilon_n = 0,80$).

6.4 Vergleich von Schwamm- und Kugelpackungen

Im vergangenen Jahrzehnt wurde in der Literatur wiederholt das Potenzial fester Schwämme für den Einsatz als Katalysatorträger als Alternative zu herkömmlichen Festbettschüttungen diskutiert [5, 14, 15, 22]. Untersuchungen, die beide Packungstypen hinsichtlich ihrer Wärmetransporteigenschaften miteinander vergleichen, beschränken sich bislang meist auf Experimente ohne chemische Reaktion [14, 22, 64]. Eine Ausnahme bildet die Arbeit von Mülheims et al. [16], in der Schwamm- und Kugelpackungen bei der partiellen Oxidation von o-Xylol untersucht wurden. Grundsätzlich können die meisten Autoren einen verbesserten Wärmetransport für den Einsatz fester Schwämme bestätigen. Eine Gegenüberstellung einzelner Studien ist nur schwer möglich, da die eingesetzten Materialien und strukturellen Merkmale der

Packungen sowie die verwendeten Temperaturbereiche und Strömungszustände nicht vergleichbar sind.

Für Kugelpackungen konnte die Messmethode mit radial verschiebbaren Thermoelementen nicht angewendet, sondern nur das Temperaturprofil entlang der Reaktormittelachse erfasst werden. Abbildung 6.10 zeigt die Gegenüberstellung axialer T-Profile einer Kugelpackung ($d_p = 6 \text{ mm}$) mit Schwammkatalysatoren (P1 und P2, beide 10 ppi, $\epsilon_n = 0,80$) mit gleicher Feststoffwärmeleitfähigkeit und spezifischer Oberfläche. Der Vergleich zwischen Kugel- und Schwammpackung (P1) bei gleichem Gesamtvolumenstrom zeigt, dass es durch den Einsatz von Schwammträgern möglich ist, die Betttemperaturen entlang der Reaktionszone zu senken. Hierbei sei angemerkt, dass es aufgrund der unterschiedlichen Packungsporositäten von Kugel- ($\epsilon_n \approx 0,45$) und Schwammträger ($\epsilon_n = 0,80$) zu abweichenden effektiven Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktionsrohr und damit zu Unterschieden in den konvektiven Beiträgen zum Wärmetransport kommt. Um diesen Effekt auszugleichen, ist in Abbildung 6.10 eine weitere Schwammpackung P2 aufgetragen, bei der durch einen höheren Gesamtvolumenstrom die effektive Strömungsgeschwindigkeit an die der Kugelpackung angeglichen wurde. Wie zu erkennen ist, kommt es für die Schwammpackung P2 durch die Erhöhung der Konvektion bei vergleichbarer freigesetzter Reaktionswärme zu einer weiteren Absenkung des axialen Temperaturprofils und folglich zu einer Verbesserung der Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum.

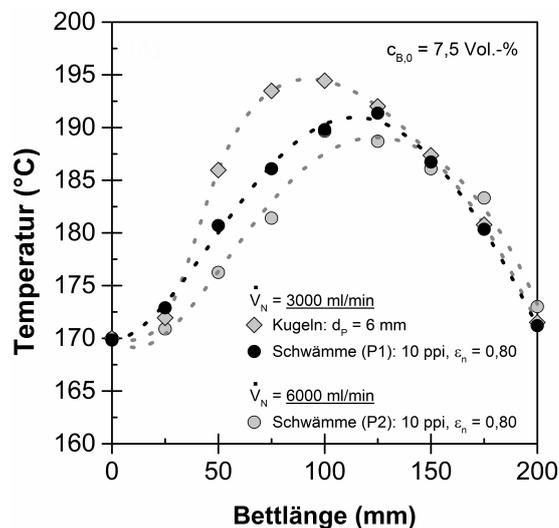


Abbildung 6.10: Vergleich axialer T-Profile von katalytischen Schwamm- und Kugelpackungen. Trägermaterial: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kugeln: $\Delta\dot{n}_B = 5,8 \text{ mmol/min}$, Schwämme (P1): $\Delta\dot{n}_B = 6,1 \text{ mmol/min}$, Schwämme (P2): $\Delta\dot{n}_B = 5,8 \text{ mmol/min}$.

Anhand Abbildung 6.11 soll der Vergleich von Schwammpackungen mit Kugelträgern unterschiedlicher Durchmesser ($d_p = 3$ und 6 mm) diskutiert werden. Eine Verkleinerung der Partikel beeinflusst kaum die Packungsporosität, erhöht jedoch die spezifische Oberfläche der Schüttung. Weiterhin ist die Anzahl der Kontaktpunkte pro

Volumeneinheit innerhalb der Schüttung proportional zu der darin befindlichen Menge an Kugeln. Wie an den axialen T-Profilen zu erkennen ist, zeigt die Schwammpackung auch für diesen Betriebspunkt eine verbesserte Abfuhr der freigesetzten Reaktionswärme. Vergleicht man jedoch die beiden Kugelpackungen miteinander, so sind bei vergleichbarer Wärmefreisetzung kaum Unterschiede im axialen Temperaturverlauf zu erkennen. Bereits in den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass eine Steigerung der spezifischen Oberfläche innerhalb der gewählten Betriebsbedingungen keinen verbesserten konvektiven Wärmetransport zur Folge hat. Der Vergleich bei unterschiedlichen Partikeldurchmessern zeigt nun zusätzlich, dass die Erhöhung der Anzahl an Kontaktstellen innerhalb der Packung keinen nennenswerten Einfluss auf die (Punkt zu Punkt) Wärmeleitung zwischen den einzelnen Katalysator-kugeln bewirkt.

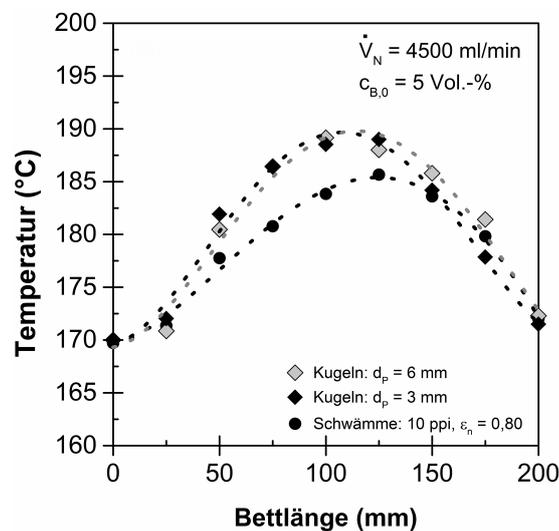


Abbildung 6.11: Vergleich axialer T-Profile von katalytischen Schwamm- und Kugelpackungen. Trägermaterial: α - Al_2O_3 . Kugeln ($d_p = 6$ mm): $\Delta\dot{n}_B = 4,0$ mmol/min, Kugeln ($d_p = 3$ mm): $\Delta\dot{n}_B = 4,2$ mmol/min, Schwämme: $\Delta\dot{n}_B = 4,2$ mmol/min.

Für den Vergleich zwischen Schwamm- und Kugelkatalysatoren wurde im Vorfeld angenommen, dass die unterschiedliche Trägermorphologie einen deutlichen Einfluss auf die Wärmetransporteigenschaften der Packungen hat. Insbesondere wurde erwartet, dass es durch eine ungehinderte Wärmeleitung innerhalb der durchgehenden Stege fester Schwämme zu einer merklich verbesserten Abfuhr der Reaktionswärme im Vergleich zu Kugelpackungen kommen würde. Zwar konnte eine leichte Verbesserung des Wärmetransports für Schwammkatalysatoren nachgewiesen werden, jedoch zeigten die Ergebnisse auch, dass der Wärmetransport in Schwamm- und Kugelpackungen durch weitere Faktoren bestimmt sein muss. In diesem Zusammenhang soll der Einfluss der Katalysatorbeschichtung, also dem Bereich innerhalb des Katalysatorbettes an dem die Reaktionswärme freigesetzt wird, auf die Wärmeleitung innerhalb der Packungen diskutiert werden. Diese besteht zu ca. 40 Gew.-% aus der Aktiv-

komponente Nickel, welches eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist ($\lambda_s = 91 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$). Es ist anzunehmen, dass die Katalysatorbeschichtung der Katalysatorkugeln beim Befüllen des Reaktionsrohrs deformiert wurde, wodurch es zu einer Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Partikeln gekommen ist. Aus dem Zusammenspiel beider Faktoren, hohe Wärmeleitfähigkeit und erhöhte Kontaktfläche, könnte eine Katalysatorbeschichtung mit annähernd durchgehender Struktur und guten Wärmeleitungseigenschaften entstanden sein. Diese könnte zu einer verbesserten Wärmeleitung beigetragen haben und die geringen Unterschiede in den gemessenen Temperaturprofilen zwischen Kugel- und Schwammträger erklären.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass es für weiterführende Untersuchungen im Zusammenhang mit dem Wärmetransport in katalytischen Festbetten interessant wäre, neben unterschiedlichen Trägerstrukturen, auch den Einfluss der Katalysatorbeschichtung zu betrachten. Dafür wären reaktionstechnische Messreihen an beschichteten Katalysatorträgern erforderlich, bei denen die Wärmeleitfähigkeit der katalytischen Schicht gezielt beeinflusst wurde. Dies könnte durch eine systematische Variation der Feststoffwärmeleitfähigkeiten und Schichtdicken der verwendeten Aktivkomponenten und *Washcoat*-Beschichtungen bewerkstelligt werden. Um dabei den Einfluss des Wärmetransports innerhalb der Katalysatorbeschichtung nicht zu verfälschen, ist es wichtig, auf gleichbleibende Trägereigenschaften zu achten.

6.5 Reproduzierbarkeit der Messreihen

Im Verlauf der Katalysatorentwicklung sowie bei den Messungen im Berty- und polytrop betriebenen Reaktor wurde deutlich, dass sowohl eine sorgfältige Auswahl der eingesetzten Trägerrohlinge als auch eine präzise Katalysatorpräparation zwingend erforderlich waren, um vergleich- und reproduzierbare Messergebnisse im polytropen Reaktorbetrieb zu generieren. In den folgenden Abschnitten sowie im Anhang, Kapitel 12.8.4, sollen wichtige Einflussgrößen auf die Güte der Versuchsergebnisse diskutiert werden.

6.5.1 Einfluss der Katalysatorbeschichtung

In Kapitel 6 wurden eine Vielzahl an Katalysatorpackungen mit unterschiedlichen Struktur- und Materialeigenschaften verglichen. Um für den Vergleich einzelner Packungen Betriebspunkte mit gleicher Wärmefreisetzung zu generieren, war es notwendig, die abgeschiedene Menge an *Washcoat* und Nickel in einem definierten Bereich zu variieren. Unabhängig von der gewählten Menge einer jeden Komponente war es wichtig darauf zu achten, dass die Beschichtung der jeweiligen Packung homogen über die gesamte Trägeroberfläche der einzelnen Schwammkerzen verteilt war. In Abbildung 6.12 ist exemplarisch der Vergleich zweier $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Packungen mit

gleicher struktureller Charakteristik dargestellt. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die Temperaturen an identischen räumlichen Koordinaten innerhalb der Messzone nur geringfügig. Dies macht deutlich, dass sowohl der Wärmetransport innerhalb der Packungen als auch der Reaktionsfortschritt entlang der Reaktionszone weitestgehend identisch waren. Somit konnte gezeigt werden, dass es für Packungen gleichen Trägertyps und bei vergleichbarer Wärmefreisetzung möglich war, Betriebszustände und Temperaturverteilungen im polytropen Reaktorbetrieb zu reproduzieren.

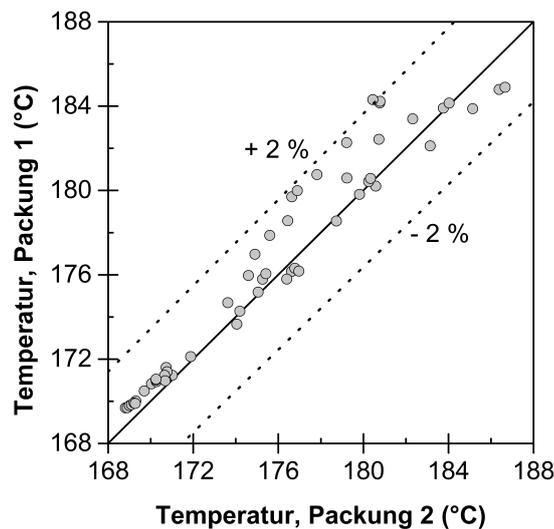


Abbildung 6.12: Vergleich der Betttemperaturen von zwei verschiedenen α - Al_2O_3 -Katalysatorpackungen mit identischen strukturellen Trägereigenschaften (10 ppi; $\varepsilon_n = 0,80$) bei $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%; $\dot{V}_N = 3000$ ml/min. (Packung 1) $\Delta\dot{n}_B = 4,1$ mmol/min; (Packung 2) $\Delta\dot{n}_B = 4,5$ mmol/min. Die gegeneinander aufgetragenen Temperaturen wurden an identischen axialen und radialen Koordinaten innerhalb der Katalysatorpackungen erfasst.

6.5.2 Einfluss der Regeneration

Da sich die vollständige Vermessung einer Schwammpackung über mehrere Messtage erstreckte, war es notwendig, den Einfluss der über Nacht durchgeführten Regeneration auf die sich entlang der Reaktionszone einstellenden Temperaturprofile unter polytropen Bedingungen zu überprüfen. Abbildung 6.13 zeigt den Vergleich der an identischen räumlichen Koordinaten innerhalb der Packung gemessenen Temperaturen für zwei aufeinanderfolgende Messtage. Der über Nacht durchgeführte Regenerationszyklus hat offensichtlich kaum Einfluss auf die Temperaturverteilung innerhalb der Reaktionszone sowie auf die integral umgesetzte Stoffmenge an Benzol. Da es zu keiner signifikanten Abweichung zwischen den Packungstemperaturen gekommen ist, bestätigte, dass die Verwendung der Messergebnisse von regenerierten Katalysatoren gerechtfertigt war.

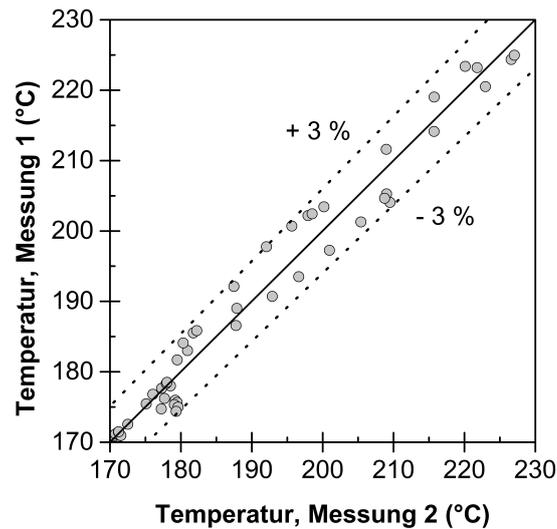


Abbildung 6.13: Vergleich der Betttemperaturen derselben α - Al_2O_3 -Katalysatorpackung vor und nach der Regeneration: 10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$; $c_{B,0} = 10$ Vol.-%, $\dot{V}_N = 3000$ ml/min. Messung 1: $\Delta\dot{n}_B = 13,0$ mmol/min, Messung 2: $\Delta\dot{n}_B = 12,8$ mmol/min. Die gegeneinander aufgetragenen Temperaturen wurden an identischen axialen und radialen Koordinaten innerhalb der Katalysatorpackungen erfasst.

6.6 Fazit aus den polytropen Messungen

In Kapitel 6 wurde der direkte Vergleich von katalytischen Schwämmen mit unterschiedlichen Struktur- und Materialeigenschaften auf Basis von Messergebnissen aus dem polytropen Reaktorbetrieb diskutiert. Anhand der räumlichen Temperaturverteilung bei gleicher freigesetzter Reaktionswärme innerhalb der Reaktionszone war es möglich, die wesentlichen Einflussfaktoren auf den Wärmetransport zu identifizieren. Des Weiteren wurden herkömmliche Kugelschüttungen mit Schwammkatalysatoren verglichen.

Erwartungsgemäß zeigten diejenigen Schwammparameter einen großen Effekt auf den Wärmetransport, welche sich direkt auf den konduktiven Wärmetransport innerhalb des Feststoffes auswirken. Diese sind zum einen die Porosität bzw. der Feststoffanteil innerhalb der Packung, zum anderen die Feststoffwärmeleitfähigkeit des eingesetzten Materials (s. Abbildung 6.14). Schwämme niedrigerer Porosität verfügen über dickere Stege die zu einer verbesserten Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum beitragen. Darüber hinaus besteht durch die Verwendung von Trägermaterialien mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit (z. B. SiC oder Aluminiumlegierungen) die Möglichkeit, die Wärmetransporteigenschaften der Schwammpackungen weiter zu verbessern und damit zu einer effizienten Temperaturkontrolle innerhalb des Reaktors beizutragen. Dies gilt insbesondere für Prozesse mit starker Wärmetönung, die aufgrund unerwünschter Nebenreaktionen bzw. irreversibler Katalysatorschädigung an gewisse Temperaturobergrenzen gebunden sind. Weiterhin bleibt festzuhalten, dass die Bedeu-

tung des axialen Wärmetransports entlang der Schwammpackungen bislang unterschätzt wurde. Es konnte nachgewiesen werden, dass eine Vernachlässigung axialer Komponenten in der Wärmebilanz, wie von einigen Autoren angenommen [13, 21, 22], nicht gerechtfertigt ist.

Für den Vergleich von konventionellen Partikelschüttungen mit Schwammkatalysatoren wurde der größte Effekt auf die Temperaturverteilung innerhalb der Packungen erwartet. Zwar konnten Vorteile fester Schwämme bestätigt werden, diese waren jedoch weniger stark ausgeprägt als aufgrund der morphologischen Unterschiede angenommen. Dies macht deutlich, dass neben dem konduktiven Wärmetransport innerhalb der Katalysatorträger weitere Faktoren die Temperaturverteilung innerhalb der Packungen beeinflussen müssen. Denkbar ist, dass es innerhalb der gut wärmeleitenden Katalysatorbeschichtung zu einer verstärkten Wärmeleitung zwischen den einzelnen Partikeln der Packungen gekommen ist. Um diese Annahme zu bestätigen, sind für die Zukunft weiterführende Untersuchungen zum Einfluss der Katalysatorbeschichtung auf die Wärmeleitung in katalytischen Festbetten erforderlich.

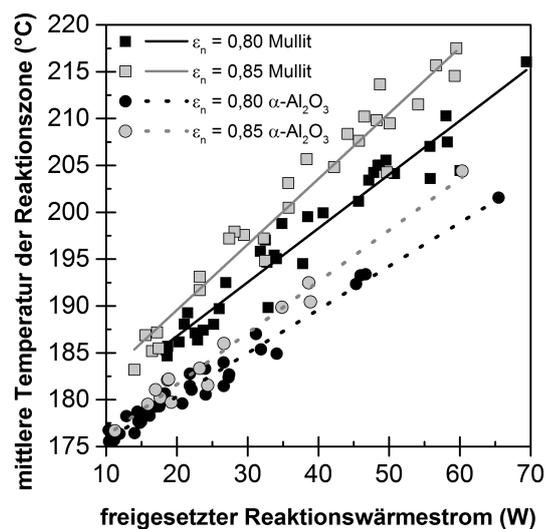


Abbildung 6.14: Mittlere Temperatur der Reaktionszone* als Funktion der freigesetzten Reaktionswärme. Vergleich unterschiedlicher Feststoffwärmeleitfähigkeit und Porosität (Mullit, $\lambda_S = 4,4 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\lambda_S = 25,9 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, $\varepsilon_n = 0,80$ und $0,85$). * Mittelwert der an 42 Positionen innerhalb der katalytischen Zone gemessenen Temperaturen eines Betriebspunktes im stationären Zustand.

7 2D-Reaktormodellierung

7.1.1 Massen- und Energiebilanzen

Den Kern des 2D-Reaktormodells stellen die Massen- und Energiebilanz dar, die in Zylinderkoordinaten (z, r) angegeben sind. Die ersten beiden Summanden der Energiebilanz (Gl. 7.1) beschreiben die Enthalpieänderung des Fluids entlang des Reaktionsrohrs. Da sich die Dichte und spezifische Wärmekapazität des Fluids mit fortschreitender Reaktion entlang des Reaktors ändern, wurden diese in Abhängigkeit der lokalen Temperatur und Zusammensetzung berechnet (s. Kapitel 7.1.7). Für die Simulationsrechnungen wurde die Masse an Aktivkomponente für jede der 3 katalytischen Schwammkerzen aus den polytropen Messreihen übernommen. Zur exakten Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der Benzolabreaktion wurde das in Kapitel 5 entwickelte Kinetikmodell implementiert. Die beiden letzten Summanden beschreiben die axialen und radialen Wärmeströme in der Schwammpackung. Für das Reaktormodell wurde ein pseudohomogener Ansatz gewählt, welcher das heterogene System aus festem Katalysator und strömendem Fluid als eine gemeinsame Phase betrachtet. Zur Beschreibung des Wärmetransports werden hierfür Korrelationen für die axiale und radiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{2Ph,ax}$ und $\lambda_{2Ph,rad}$) benötigt. Diese effektiven Wärmeleitfähigkeiten des Festbetts stellen die eigentlichen Anpassungsparameter der Reaktormodellierung dar und setzen sich aus Beiträgen der festen und fluiden Phase zusammen (Näheres hierzu s. Kap. 2.1.5 und 7.1.8).

$$\underbrace{-\rho_f c_{p,f} u_0 \frac{\partial T}{\partial z}}_{\substack{\text{Enthalpieänderung des Fluids} \\ \text{T-Änderung}}} + \underbrace{\frac{m_{AK}}{V_S} \Delta_R H r_B}_{\text{Reaktion}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{2Ph,ax} \frac{\partial T}{\partial z} \right)}_{\substack{\text{axialer} \\ \text{Wärmestrom}}} + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{2Ph,rad} \frac{\partial T}{\partial r} \right)}_{\substack{\text{radialer} \\ \text{Wärmestrom}}} = \underbrace{0}_{\text{Akkumulation}} \quad (7.1)$$

mit:

ρ_f	Fluidichte, kg/m^3
$c_{p,f}$	massenbezogene Wärmekapazität des Fluids, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit, m/s
m_{AK}	Masse an Aktivkomponente pro Schwammkerze, kg
V_S	äußeres, geometrisches Volumen einer Schwammkerze, m^3
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie bei Reaktionsbedingungen, kJ/mol
r_B	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit von Benzol, $\text{mol}/(\text{kg}\cdot\text{s})$
$\lambda_{2Ph,ax}$	effektive axiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
$\lambda_{2Ph,rad}$	effektive radiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

Die Massenbilanz des Reaktormodells ist in Gleichung 7.2 gegeben. Um die Änderung der Zusammensetzung und damit die Veränderung der Stoffeigenschaften des Fluids (ρ_f und $c_{p,f}$) entlang des Rohrreaktors exakt berechnen zu können, wurde Gl. 7.2 für jede der beteiligten Komponenten i separat gelöst. Der erste Term der Gleichung beschreibt die Konvektion, der zweite Term die durch Reaktion hervorgerufene Stoffmengenänderung der jeweiligen Spezies i und die beiden letzten Terme die axiale und radiale Dispersion.

$$-u_0 \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{M_i m_{AK}}{\rho_f v_s} r_i + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ax,i} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{rad,i} \frac{\partial y_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (7.2)$$

mit: y_i Massenanteil der Komponente i , -
 M_i Molare Masse der Komponente i , kg/mol
 r_i massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i , mol/(kg·s)
 $D_{ax,i}$ effektiver axialer Dispersionskoeffizient der Komponente i , m²/s
 $D_{rad,i}$ effektiver radialer Dispersionskoeffizient der Komponente i , m²/s

Um mithilfe des 2D-Reaktormodells die für den Wärmetransport in katalytischen Schwämmen charakteristischen Kenngrößen ableiten zu können, wurden spezifische Betriebszustände aus den polytropen Messreihen simuliert und mit experimentell ermittelten Benzolumsätzen und räumlichen Temperaturprofilen abgeglichen. Dabei wurden die Beiträge der effektiven axialen und radialen 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit so lange (in physikalisch sinnvollen Bereichen) variiert, bis Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den simulierten Ergebnissen bestand. Auf diese Weise konnten charakteristische Wärmetransportparameter für katalytische Schwammpackungen in Abhängigkeit der Material- und Struktureigenschaften ermittelt werden.

7.1.2 Programmstruktur

Das 2D-Reaktormodell mit pseudohomogener Beschreibung des Wärmetransports im Festbett wurde bereits früher am Institut für Chemische Verfahrenstechnik für die Simulation eines industriellen, nicht-idealen Festbettreaktors entwickelt [24, 25]. Dieses Modell (Programmablaufplan siehe Abbildung 7.1) wurde mithilfe von MATLAB (R2013a, The MathWorks) für die Aufgabenstellung angepasst und ermöglicht es, stationäre Temperatur- und Konzentrationsprofile in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor in axialer und radialer Richtung zu berechnen. Zu Beginn einer Simulation ist es notwendig, die prozessrelevanten Reaktionsbedingungen sowie die Reaktorgeometrie einzulesen, auf deren Basis das in Kapitel 7.1.4 beschriebene Rechengitter erzeugt wird. Nach Zuweisung der Startwerte und Festlegung der Randbedingungen wird die Anpassungsroutine zum Lösen der Massen- und Energiebilanzen gestartet. Diese haben die Form nichtlinearer, elliptischer Differenzialgleichungen. Zum Lösen des Gleichungssystems kommt der MATLAB-Solver *pdenonlin* zum

Einsatz, der die Anpassungsparameter (lokale Zusammensetzung und Temperatur) so lange variiert, bis ein definierter Schwellwert unterschritten, bzw. eine maximale Anzahl an Iterationsschritten erreicht ist. Die Ausgabe der Simulationsergebnisse erfolgt ortsaufgelöst auf Basis des zuvor definierten Rechengitters, sowohl grafisch als auch in Form einer Ausgabedatei. Im Anhang wird näher auf das Vorgehen zum Lösen des Gleichungssystems mithilfe von MATLAB eingegangen (Kap. 12.9.1).

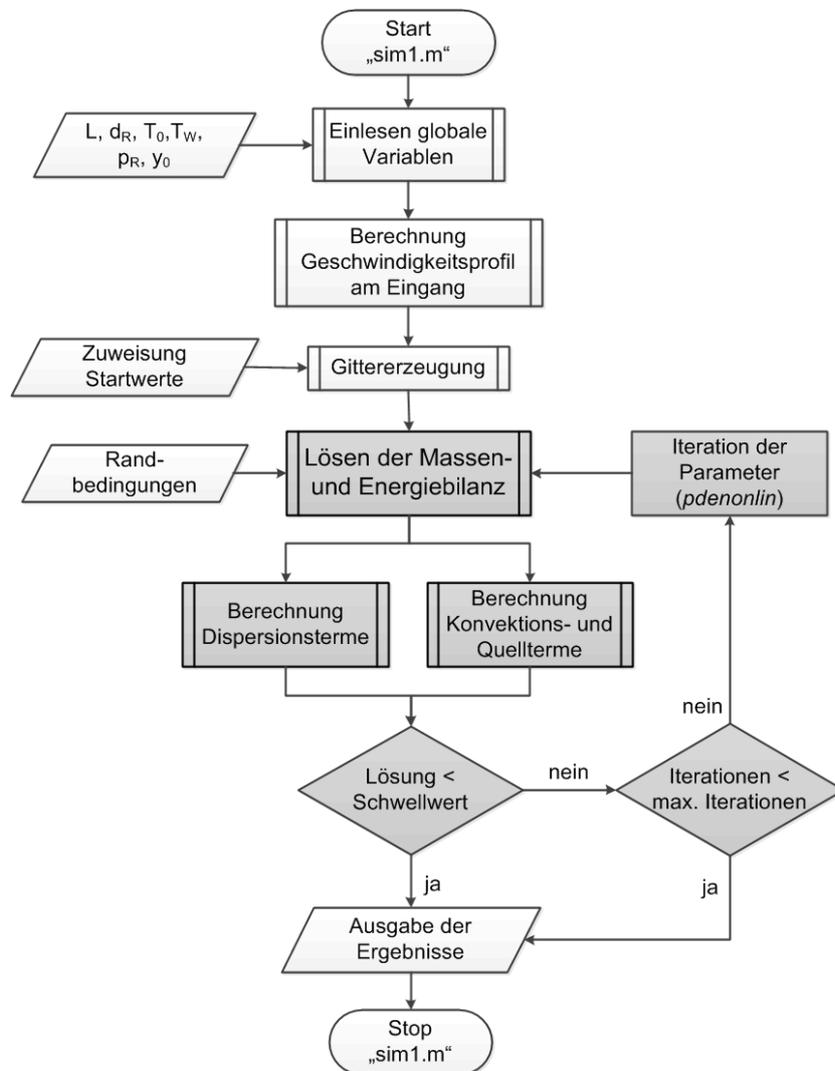


Abbildung 7.1: Ablaufplan des Programms zur Simulation des Rohrreaktors.

7.1.3 Annahmen und Vereinfachungen

Die für die Reaktorsimulation mithilfe des 2D-Reaktormodells getroffenen Annahmen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Für die Konzentrations-, Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile im Rohrreaktor wurde angenommen, dass sich diese symmetrisch zur Reaktormittelachse ausbilden. Dadurch konnte der dreidimensionale Reaktionsraum in einer Ebene abgebildet werden (s. Kapitel 7.1.4).

- Das Modell simuliert den stationären Betrieb im kontinuierlich durchströmten Reaktor.
- Feststoff- und Fluidphase werden vereinfacht als eine homogene Phase mit gemeinsamen, effektiven Eigenschaften betrachtet (pseudohomogener Modellansatz).
- Für kontinuierlich betriebene Festbettreaktoren kann das Strömungsprofil eindimensional betrachtet werden [71, 142, 143]. Die in unmittelbarer Nähe zur Reaktorwand durch Wandreibung verursachte Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung wurde berücksichtigt (s. Kapitel 7.1.5).

7.1.4 Geometrie des Reaktionsraums und Randbedingungen

In Abbildung 7.2 ist der von der Reaktormittelachse hin zur Reaktorwand simulierte Reaktorausschnitt schematisch dargestellt. Am Reaktorein- und austritt sowie entlang der Reaktorwand wurde eine feinere Rasterung des Rechengitters verwendet, um die für die Simulationsrechnungen sensiblen Bereiche besser auflösen zu können. Des Weiteren war die simulierte Ebene in 5 Zonen unterteilt, welchen individuell die enthaltene Katalysatormasse m_{AK} der in den Messreihen eingesetzten Schwammkerzen zugewiesen werden konnte. Zone 1 und 5 wurden dabei als unbeschichtete Schwammträger berücksichtigt. Durch die Konfiguration der Simulationsebene analog zur Packungsanordnung im Rohrreaktor sollte eine bessere Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnissen ermöglicht werden.

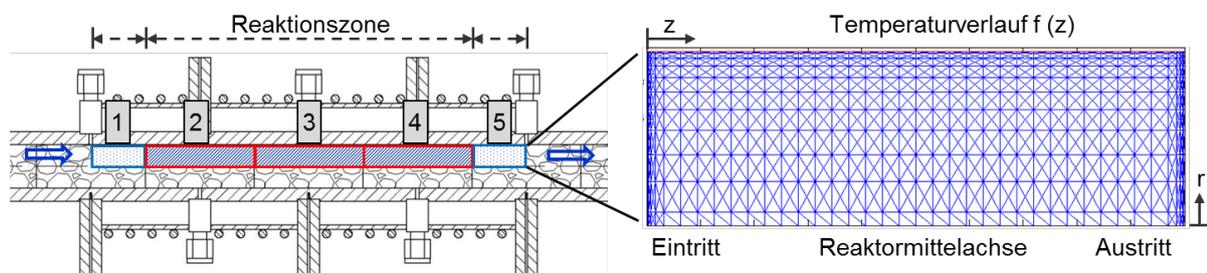


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der simulierten 2D-Ebene: (links) Einteilung in 5 Zonen, davon Zone 2 – 4 katalytisch aktiv; (rechts) trianguläres Rechengitter mit verfeinerter Auflösung im Randbereich.

Für die Berechnung der Temperatur- und Konzentrationsverläufe im Reaktor wurden für jede Zelle des zweidimensionalen Rechengitters die Energiebilanz (Gl. 7.1) sowie je eine Massenbilanz (Gl. 7.2) für jede reagierende Spezies gelöst. Die dafür benötigten Randbedingungen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Darüber hinaus ergaben die experimentellen Untersuchungen, dass das Reaktormodell im Hinblick auf den Temperaturverlauf entlang der Reaktorwand erweitert werden musste. Zwar konnte durch das zirkulierende Wärmeträgermedium eine effiziente Abfuhr der Reaktionswärme aus dem Reaktor gewährleistet werden (s. Kapitel 6.1), dennoch ergaben die

Messungen, dass sich im polytropen Reaktorbetrieb ein Temperaturprofil in der Reaktorwand ausbildete. Es war deshalb notwendig, diesen Temperaturverlauf als Funktion der Reaktorlänge in das 2D-Modell zu implementieren. Dafür wurden die für jeden Betriebspunkt experimentell ermittelten Temperaturprofile an der Innenseite des Reaktors mithilfe einer polynomischen Trendlinie beschrieben und für jede Simulationsrechnung individuell berücksichtigt.

Tabelle 7.1: Randbedingungen der Massen- und Energiebilanzen.

	Massenbilanz	Energiebilanz
$r = 0$	$\left. \frac{\partial y_i}{\partial z} \right _{r=0} = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{r=0} = 0$
$r = R$	$\left. \frac{\partial y_i}{\partial r} \right _{r=R} = 0$	$T(r = R) = T_W, f(z)$
$z = 0$	$y_i(z = 0) = y_0$	$T(z = 0) = T_0$
$z = L$	$\left. \frac{\partial y_i}{\partial z} \right _{z=L} = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = 0$

7.1.5 Berechnung des Geschwindigkeitsprofils

Für die Bestimmung der lokalen Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Rechengitters wurden nur axiale Geschwindigkeitskomponenten als Funktion des Reaktorquerschnitts berücksichtigt. Der Zusammenhang zwischen dem Druckverlust und der Leerrohrgeschwindigkeit in porösen Strukturen kann mithilfe der erweiterten Brinkmann-Gleichung wie folgt beschrieben werden [71, 142]:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{\eta_f}{K_1} u_0 - \frac{\rho_f}{K_2} u_0^2 + \frac{\eta_{eff}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_0}{\partial r} \right) \quad (7.3)$$

mit:

- η_f dynamische Viskosität des Fluids, Pa·s
- η_{eff} effektive dynamische Viskosität in der Randschicht, Pa·s
- K_1 Permeabilitätskoeffizient, m²
- K_2 Permeabilitätskoeffizient, m

Darin entsprechen die ersten beiden Terme nach dem Gleichheitszeichen formal der Forchheimer-Gleichung zur Beschreibung des Druckverlusts in porösen Systemen (s. Gl. 2.5), der letzte Term berücksichtigt die Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit an der Reaktorwand aufgrund von Wandreibung. Das radiale Geschwindigkeitsprofil kann mithilfe der Brinkmann-Gleichung (7.3) nur bei konstanter Temperatur und Zusammensetzung berechnet werden. Da sich diese Größen jedoch entlang des Reaktors verändern, wurde zur Berechnung des Geschwindigkeitsprofils im Reaktor wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde mithilfe der Forchheimer-Gleichung die Strömungsgeschwindigkeit in jeder Zelle innerhalb des Reaktors in Abhängigkeit der lokalen Temperatur und Zusammensetzung berechnet. Dafür wurden die von Dietrich

bestimmten Permeabilitätskoeffizienten K_1 und K_2 für Mullit- und α -Al₂O₃-Schwämme verwendet [64]. Zur Berücksichtigung der Wandreibung wurde ein Dämpfungsfaktor $D(r)$ eingeführt:

$$D(r) = \frac{u_0(r)}{u_{0,M}} \quad (7.4)$$

mit: $u_0(r)$ Leerrohrgeschwindigkeit am Eintritt als $f(r)$, m/s
 $u_{0,M}$ Leerrohrgeschwindigkeit an der Reaktormittelachse, m/s

Dieser berechnet sich aus der axialen Leerrohrgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Reaktorquerschnitt am Eingang und der Leerrohrgeschwindigkeit an der Reaktormittelachse (Gl. 7.4). Im Bereich der Mittelachse nimmt dieser Quotient den Wert 1, in unmittelbarer Nähe zur Reaktorwand den Wert 0 an. Durch Multiplikation des von der radialen Position abhängigen Dämpfungsfaktors mit dem zuvor berechneten Geschwindigkeitsfeld konnte das axiale Strömungsprofil für die gesamte 2D-Ebene berechnet werden. Dieses Vorgehen ermöglichte es, sowohl die Einflüsse der lokalen Temperatur und Fluidzusammensetzung als auch die auftretenden Wandreibungseffekte auf die lokale Strömungsgeschwindigkeit zu berücksichtigen. Eine exemplarische Darstellung des räumlichen Geschwindigkeitsprofils ist im Anhang 12.9.3 dargestellt.

7.1.6 Berechnung der effektiven Dispersionskoeffizienten

Derzeit existieren für Schwammstrukturen keine Korrelationen für die Berechnung axialer und radialer Dispersionskoeffizienten. Da diese für das Lösen der Massenbilanzen (Gl. 7.2) benötigt werden, wurden die für Kugelschüttungen bekannten Korrelationen für Schwammstrukturen angepasst. Zur Berechnung der effektiven axialen Dispersionskoeffizienten $D_{ax,i}$ wurde Gleichung 7.5 verwendet [71]:

$$D_{ax,i} = \delta_{bed,i} + \frac{Pe_0}{K_{M,ax}} \delta_{eff,i} = \delta_{bed,i} + \frac{\bar{u}_0 d_h}{K_{M,ax}} \quad (7.5)$$

mit: $\delta_{bed,i}$ effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i im Bett, m²/s
 Pe_0 molekulare Péclet-Zahl, -
 $K_{M,ax}$ axialer (Massen-) Dispersionskoeffizient, -
 $\delta_{eff,i}$ effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i , m²/s
 \bar{u}_0 gemittelte Leerrohrgeschwindigkeit, m/s
 d_h hydraulischer Durchmesser, m

Diese besteht aus einem Diffusions- und einem Strömungsanteil und ähnelt in ihrem Aufbau der Korrelation für die effektive axiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit, welche auch als thermische Dispersion bezeichnet werden kann. In Gleichung 7.5 beschreibt

der effektive Diffusionskoeffizient $\delta_{bed,i}$ den durch die eingebrachte Trägerstruktur verminderten Diffusionskoeffizienten innerhalb der Packung. Der axiale Dispersionskoeffizient $K_{M,ax}$ nimmt für Kugelschüttungen den Wert 2 an und wurde unverändert übernommen. Anstelle des Partikeldurchmessers d_p für Kugelschüttungen wurde als charakteristische Länge der hydraulische Durchmesser d_h (Gl. 2.4) spezifisch für jeden Schwammtyp verwendet. Für die Berechnung des effektiven radialen Dispersionskoeffizienten $D_{rad,i}(r)$ wurde die folgende Gleichung für Schwammpackungen angepasst, welche ebenfalls einen Diffusions- und einen Strömungsterm beinhaltet [71]:

$$D_{rad,i}(r) = \delta_{bed,i}(r) + K_S P e_0 \frac{u_{0,M}}{u_0} f(R - r) \delta_{eff,i} \quad (7.6)$$

mit: K_S Steigungsparameter, -
 $u_{0,M}$ Leerrohrgeschwindigkeit an der Reaktormittelachse, m/s

Um die Veränderung der radialen Dispersion entlang des Reaktorquerschnitts zu berücksichtigen, enthält der Strömungsterm zusätzlich einen ortsabhängigen Faktor. Aufgrund der sich für Kugelschüttungen in der Randzone zur Reaktorwand verändernden Porosität ist auch die Bettdiffusion $\delta_{bed,i}(r)$ ortsabhängig. Die Porosität von Schwammpackungen ist jedoch in alle Raumrichtungen einheitlich und muss nicht ortsabhängig berücksichtigt werden. Für die Berechnung des Beitrags der Bettdiffusion zum effektiven axialen und radialen Dispersionskoeffizienten wurde Gleichung 7.7 verwendet [79]. Darin wurde die Bettporosität von Kugelschüttungen durch die hydrodynamische Porosität der Schwammpackungen ersetzt.

$$\delta_{bed,i} = (1 - \sqrt{(1 - \varepsilon_h)}) \delta_{eff,i} \quad (7.7)$$

Im Zusammenhang mit den Simulationsrechnungen wurde überprüft, welchen Einfluss die durch Anpassung von Kugelkorrelationen berechneten Dispersionskoeffizienten auf die Temperatur- und Konzentrationsverläufe innerhalb des Reaktors haben. Dabei zeigten die Simulationsergebnisse eine nur sehr schwache Abhängigkeit von den Dispersionskoeffizienten, selbst bei einer Vergrößerung der Dispersionsterme um den Faktor 2 bzw. 5. Details hierzu werden im Anhang 12.9.4 gezeigt und diskutiert.

7.1.7 Berechnung der Fluideigenschaften

Die Fluideigenschaften der Komponenten Benzol, Cyclohexan, Wasserstoff und Stickstoff unterscheiden sich unter Reaktionsbedingungen zum Teil erheblich. Weiterhin kommt es bei der Benzolhydrierung aufgrund der fortschreitenden Reaktion und der damit verbundenen Volumenverminderung sowie durch Temperaturunterschiede innerhalb des Reaktors zu einer nicht vernachlässigbaren Veränderung der Stoffei-

enschaften des Reaktionsgemischs. Deshalb war es notwendig, die sich verändernden Stoffwerte in Abhängigkeit der lokalen Reaktionsbedingungen und Zusammensetzung zu berücksichtigen. Dafür wurden Berechnungsvorschriften in das 2D-Reaktormodell implementiert, die es ermöglichten, die spezifische Wärmekapazität $c_{p,f}$, die dynamische Viskosität η_f und die Wärmeleitfähigkeit des Fluids λ_f als Mischgrößen zu berechnen. Weiterhin wurden Gleichungen für die Abschätzung der effektiven Diffusionskoeffizienten $\delta_{eff,i}$ einer Komponente i hinterlegt. Die hierfür verwendeten Korrelationen wurden dem Chemical Properties Handbook [144] und dem VDI-Wärmeatlas [145] entnommen und werden im Anhang unter 12.9.2 vorgestellt.

7.1.8 Stellgrößen und Anpassungsparameter im 2D-Reaktormodell

Bei dem in Kapitel 5 vorgestellten MATLAB-Programm zur Entwicklung eines kinetischen Modells wurden die charakteristischen Parameter numerisch an die experimentellen Daten angepasst. Im Gegensatz dazu war mithilfe der Reaktorsimulation keine rechnergestützte Anpassung einzelner Parameter möglich. Der Abgleich zwischen der Simulation und den experimentellen Ergebnissen erfolgte hierbei manuell durch systematische Variation der Parameterwerte. Nach erfolgreicher Übereinstimmung der simulierten, räumlichen Temperatur- und Konzentrationsprofile mit den experimentellen Messdaten konnten die für den Wärmetransport relevanten Kenngrößen abgeleitet werden.

Vor jeder Simulation wurden charakteristische Stellgrößen einer Packung bzw. eines Betriebspunkts vorgegeben, welche im Verlauf der Rechnungen nicht verändert wurden. Dabei handelte es sich um die folgenden reaktions-, prozess-, und trägerspezifischen Parameter und Ansätze:

- Die kinetischen Parameter (s. Kapitel 5)
- Die Prozessbedingungen ($\dot{V}_N, y_{B,0}, T_0, p_R$)
- Der Temperaturverlauf an der Innenseite der Reaktorwand $f(z)$
- Die hydrodynamische Porosität ε_h und der hydraulische Durchmesser d_h der Schwammpackungen
- Die Permeabilitätskoeffizienten zur Berechnung des Geschwindigkeitsprofils mithilfe der Forchheimer-Gleichung; Anwendung der Parameter nach Dietrich für Mullit- bzw. α -Al₂O₃-Schwämme [64]

Für die manuelle Anpassung des 2D-Reaktormodells an die experimentellen Ergebnisse des jeweiligen Betriebspunkts, wurden die folgenden Parameter variiert:

- Die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit $\lambda_{2Ph,0}$, da diese in den Gleichungen für die effektiven axialen und radialen 2-Phasen Wärmeleitfähigkeiten anteilig den

Beitrag der Feststoffwärmeleitfähigkeit λ_s und des ruhenden Fluides an der Gesamtwärmeleitung repräsentiert (s. Gl. 2.17¹¹ und 2.18¹²).

- Die Dispersionskoeffizienten K_{ax} und K_{rad} , da sich diese in den Korrelationen für die effektiven axialen und radialen 2-Phasen Wärmeleitfähigkeiten auf die Strömungsabhängigkeit auswirken (s. Gl. 2.17¹¹ und 2.18¹²).
- Die Katalysatormasse im Reaktionsraum. Die Simulationsrechnungen ergaben, dass eine Anpassung vorgenommen werden musste. Näheres hierzu findet sich in Kapitel 7.2.2.

7.2 Ergebnisse und Vergleich mit experimentellen Daten

7.2.1 Bestimmung von $\lambda_{2Ph,0}$, K_{ax} und K_{rad} anhand von Messdaten ohne Reaktion

Um das Modellverhalten im Hinblick auf die Beschreibung des Wärmetransports ohne die Einflüsse der Benzolhydrierung überprüfen zu können, wurden experimentelle Untersuchungen an unbeschichteten Schwammpackungen durchgeführt. Dafür wurde der Reaktormantel in der Vorheizstrecke auf bis zu 415 °C beheizt und der Eduktgasstrom über die auf 170 °C temperierte Schwammpackung geleitet. Nach dem Erreichen des stationären Zustands wurde die Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors mit der gleichen Messmethode erfasst wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben.

In Abbildung 7.3 (A) und (B) werden gemessene und simulierte Temperaturprofile für Mullit-Schwammträger (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$) bei unterschiedlichen Gesamtvolumenströmen miteinander verglichen. Da die Packungstemperaturen nach dem Eintritt in die Messzone vergleichsweise schnell sinken, ist nur die Temperaturverteilung in der ersten Reaktorhälfte (bis $l_R = 100$ mm) gezeigt. Trotz leicht niedrigerer Vorheiztemperatur im Reaktorvorlauf, zeigen die Messungen bei größerer Strömungsgeschwindigkeit (Abbildung 7.3 (B)) deutlich erhöhte Temperaturen am Eintritt in die Messzone.

Als Anpassungsparameter wurden die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit $\lambda_{2Ph,0}$ sowie die axialen und radialen Dispersionskoeffizienten K_{ax} und K_{rad} variiert. Für die Simulation wurden zunächst die von Dietrich für Mullit Schwammpackungen (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$) bestimmten Dispersionskoeffizienten von $K_{ax} = 0,81$ und $K_{rad} = 9,55$ als Startwerte verwendet [64]. Auf deren Basis zeigten die simulierten Packungstemperaturen ein zu frühes Abkühlen entlang der Messzone, insbesondere in axialer Richtung. Als Grund hierfür konnte der Einfluss des axialen Dispersionskoeffizienten K_{ax} identifiziert werden. Bei der Berechnung der effektiven axialen 2-Phasen Wärmeleitfähig-

¹¹ Gl. 2.17: $\lambda_{2Ph,ax} = \lambda_{2Ph,0} + \frac{Pe}{K_{ax}} \cdot \lambda_f$

¹² Gl. 2.18: $\lambda_{2Ph,rad} = \lambda_{2Ph,0} + \frac{Pe}{K_{rad}} \cdot \lambda_f$

keit führte der Wert von $K_{ax} = 0,81$ zu einem übermäßigen Beitrag des Strömungsterms. Durch die Anpassung des axialen Dispersionskoeffizienten auf $K_{ax} = 4$ konnte dieser Einfluss gemindert und eine gute Übereinstimmung zu den experimentell ermittelten, räumlichen Temperaturprofilen erzielt werden (s. Abbildung 7.3 (A) und (B)). Dabei konnte der von Dietrich bestimmte Wert für den radialen Dispersionskoeffizienten von $K_{rad} = 9,55$ ohne Veränderung übernommen werden. Eine graphische Darstellung vom Einfluss des axialen Dispersionskoeffizienten auf die effektive axiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit wird im Anhang (Kap. 12.9.5) gezeigt. Für die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit wurde für die gezeigten Mullit-Packungen (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$) übereinstimmend ein Wert von $\lambda_{2Ph,0} = 0,31$ W/(m·K) ermittelt.

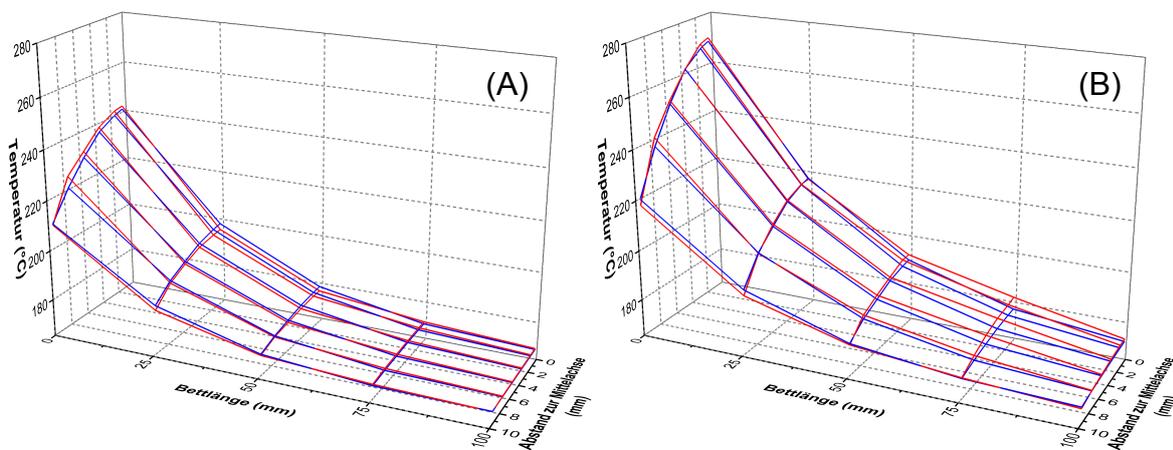


Abbildung 7.3: Vergleich von simulierten (blau) mit experimentellen (rot) Temperaturprofilen in Mullit-Packungen ohne Reaktion bei vorgeheiztem Eduktgasstrom für 2 unterschiedliche Bedingungen. Trägercharakteristik: $\varepsilon_n = 0,80$, 10 ppi. $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%. $\lambda_{2Ph,0} = 0,31$ W/(m·K), $K_{ax} = 4$ und $K_{rad} = 9,55$. (A) $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; Vorheizstrecke $T = 415$ °C. (B) $\dot{V}_N = 6000$ ml/min; Vorheizstrecke $T = 395$ °C.

Für Schwammträger aus α -Al₂O₃ (Abbildung 7.4 (A) und (B)) war erneut eine Anpassung des von Dietrich bestimmten axialen Dispersionskoeffizienten von $K_{ax} = 1,12$ auf $K_{ax} = 4$ notwendig, wohingegen der radiale Dispersionskoeffizient ohne Veränderung übernommen werden konnte ($K_{rad} = 10,17$) [64]. Für die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit wurde für die Betriebspunkte in Abbildung 7.4 (A) ein Wert von $\lambda_{2Ph,0} = 0,76$ W/(m·K), in Abbildung 7.4 (B) ein Wert von $\lambda_{2Ph,0} = 0,86$ W/(m·K) bestimmt.

Der Vergleich von Simulationsrechnungen mit experimentellen Messreihen für Betriebspunkte ohne Reaktion ermöglichte es, einen ersten Eindruck von den für die Beschreibung des Wärmetransports wesentlichen Einflussgrößen zu erhalten, ohne dabei den Beitrag der freiwerdenden Reaktionswärme betrachten zu müssen. Die daraus ermittelten Werte für $\lambda_{2Ph,0}$, K_{ax} und K_{rad} dienen als Startwerte für die im Folgenden gezeigten Simulationsrechnungen mit Reaktion.

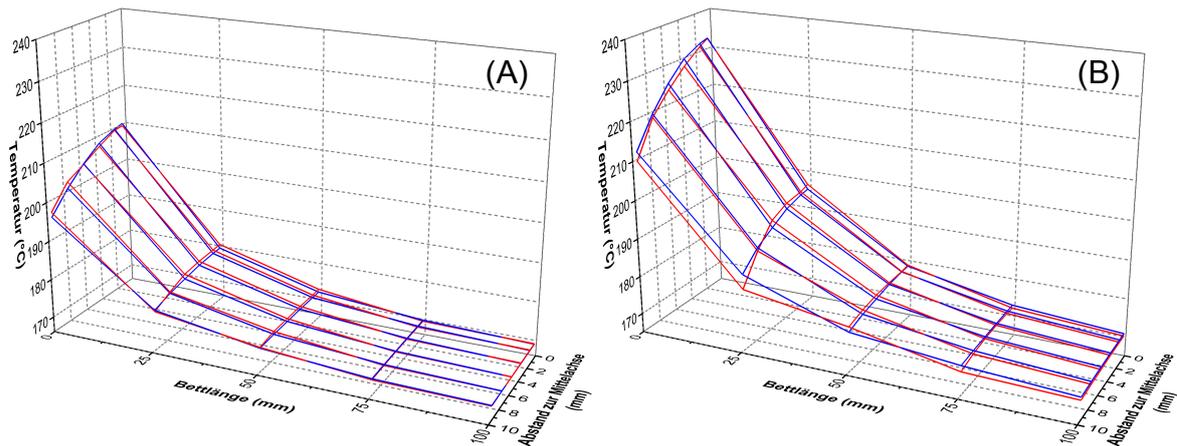


Abbildung 7.4: Vergleich von simulierten (blau) mit experimentellen (rot) Temperaturprofilen in Al_2O_3 -Packungen ohne Reaktion bei vorgeheiztem Eduktgasstrom. Trägercharakteristik: $\varepsilon_n = 0,80$, 10 ppi. $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%. $K_{ax} = 4$ und $K_{rad} = 10,17$. (A) $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; $\lambda_{2Ph,0} = 0,76$ W/(m·K). Vorheizstrecke $T = 325$ °C. (B) $\dot{V}_N = 6000$ ml/min; $\lambda_{2Ph,0} = 0,86$ W/(m·K). Vorheizstrecke $T = 335$ °C.

7.2.2 Vergleiche für Schwammkatalysatoren mit Reaktion

Die 2D-Simulationsrechnungen wurden unter Verwendung der für die Benzolhydrierung an Mullit-Katalysatoren bestimmten Reaktionskinetik (Kap. 5) durchgeführt. In Abbildung 7.5 (A) ist der Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Temperaturprofilen für eine Mullit-Packung mit einer Porendichte von 10 ppi und einer Porosität von $\varepsilon_n = 0,80$ dargestellt. Für eine zufriedenstellende Übereinstimmung der axialen und radialen Temperaturverläufe wurden die gleichen Werte für $\lambda_{2Ph,0}$, K_{ax} und K_{rad} bestimmt, welche zuvor mithilfe der Messreihen ohne Reaktion ermittelt wurden. Für $\lambda_{2Ph,0}$ wurde dabei kein zusätzlicher Beitrag der Katalysatorbeschichtung berücksichtigt. Weiterhin ergab sich im Verlauf der manuellen Anpassung, dass es durch die Anwendung der aus den experimentellen Untersuchungen bekannten Aktivmasse pro Schwammkerze, zu einer Über- bzw. Unterschätzung der simulierten im Vergleich zu den experimentell ermittelten Benzolumsätzen gekommen ist. Infolgedessen zeigten die Temperaturprofile entlang der Reaktionszone große Abweichungen von den experimentellen Verläufen, da die freigesetzte Reaktionswärme unzutreffend berechnet wurde. Um die integral umgesetzte Benzolstoffmenge $\Delta\dot{n}_B$ und damit die freigesetzte Reaktionswärme zwischen Experiment und Simulation anzugleichen, wurde die Aktivmasse für jede der 3 Schwammkerzen in gleicher Weise angepasst. Für die in Abbildung 7.5 (A) gezeigten Simulationsrechnungen war eine Absenkung der Aktivmasse für die gesamte Packung um 10 % notwendig. Dadurch war es möglich, die simulierten an die gemessenen Benzolumsätze anzugleichen und die berechnete Reaktionswärme in Übereinstimmung zu den Experimenten zu bringen.

Die Ursache für die Abweichungen in der Katalysatoraktivität ist weniger in der fehlenden Genauigkeit des kinetischen Modells, sondern vielmehr in den präparativen Unterschieden einzelner Packungen sowie der sich im Verlauf der Messreihen und Versuchstage verändernden Katalysatoraktivität zu suchen. Wie bereits erwähnt, wurde bei der Katalysatorbeschichtung versucht, die abgeschiedenen Massen an *Washcoat* und Nickel möglichst homogen und in gleichen Verhältnissen auf die Träger aufzubringen (s. Kapitel 4). Aufgrund dessen für jede Packung ein vollständig identisches Aktivitätsverhalten vorauszusetzen ist jedoch nicht möglich. Weiterhin konnte das Aktivitätsverhalten der eingesetzten Katalysatoren stabilisiert und eine geeignete Regenerationsmethode entwickelt werden. Dies konnte aber nicht verhindern, dass es im Verlauf eines Messtages (Standzeiten von bis zu 6 Stunden) und in aufeinander folgenden Messtagen zu Abweichungen in der Katalysatoraktivität gekommen ist. Durch die prozentuale Anpassung der Aktivmassen der Schwammpackungen innerhalb der Simulationsrechnungen war es möglich, die Unterschiede in der Katalysatoraktivität auszugleichen. Für alle folgenden Abbildungen wird die Anpassung als Δm_{AK} in der Bildunterschrift angegeben.

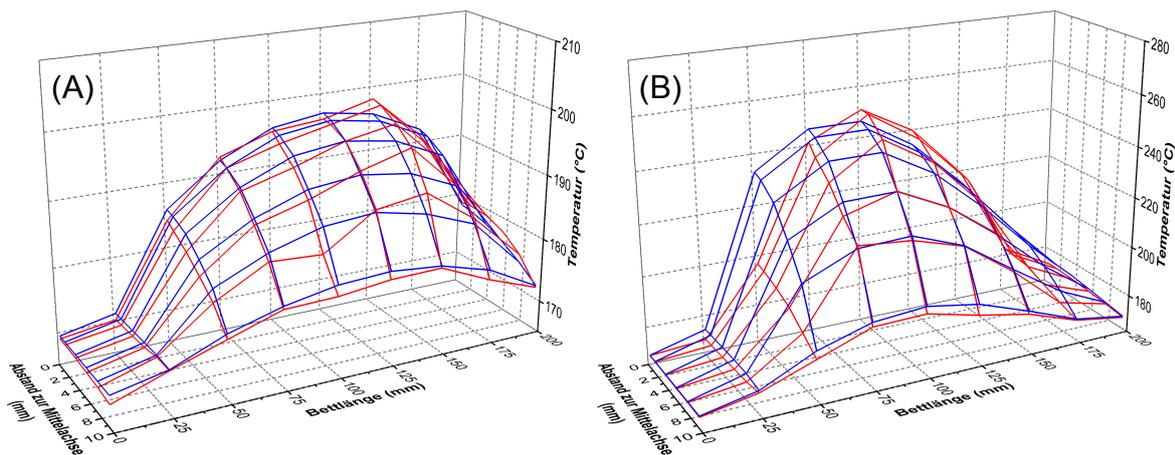


Abbildung 7.5: Vergleich von simulierten (blau) mit experimentellen (rot) Temperaturprofilen in Mullit-geträgerten Katalysatoren im polytropen Reaktorbetrieb. (A) 10 ppi; $\varepsilon_n = 0,80$. $\dot{V}_N = 6000$ ml/min; $c_{B,0} = 5$ Vol.-%. $\Delta \dot{n}_{B,exp} = 5,72$ mmol/min; $\Delta \dot{n}_{B,sim} = 5,96$ mmol/min; $\Delta m_{AK} = -10$ Ma.-%. $\lambda_{2Ph,0} = 0,31$ W/(m·K), $K_{ax} = 4$ und $K_{rad} = 9,55$. (B) 30 ppi; $\varepsilon_n = 0,85$. $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%. $\Delta \dot{n}_{B,exp} = 9,94$ mmol/min; $\Delta \dot{n}_{B,sim} = 9,54$ mmol/min; $\Delta m_{AK} = +20$ Ma.-%. $\lambda_{2Ph,0} = 0,26$ W/(m·K), $K_{ax} = 4$ und $K_{rad} = 6,68$.

Abbildung 7.5 (B) zeigt den Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Temperaturprofilen für eine 30 ppi Mullit-Packung mit einer Porosität von $\varepsilon_n = 0,85$. Generell ist anzumerken, dass es gerade für Mullit-Katalysatoren nur schwer möglich war, eine exakte Abbildung der realen Temperaturverteilung mithilfe des 2D-Reaktormodells zu simulieren. Wie zu erkennen ist, kommt es für die simulierten (blau), im Vergleich zu den experimentellen (rot) Temperaturprofilen zu einem stärkeren Temperaturanstieg nach Eintritt in die katalytisch aktive Zone. Durch die Ab-

senkung von $\lambda_{2Ph,0}$ auf 0,26 W/(m·K) für Mullit-Katalysatoren mit höherer Porosität war es möglich, die Höhe der gemessenen Temperaturen am Hot-Spot mithilfe des 2D-Modells abzubilden. Eine Variation von K_{ax} und K_{rad} brachte keine Verbesserung des Anpassungsergebnisses. Deshalb wurden der aus den Anpassungen ohne Reaktion bestimmte Wert für den axialen Dispersionskoeffizienten von $K_{ax} = 4$ beibehalten und der von Dietrich [64] für den radialen Dispersionskoeffizienten bestimmte Wert von $K_{rad} = 6,68$ übernommen. Die Ursache für die Temperaturabweichungen zwischen Experiment und Simulation am Reaktoreintritt könnte mit der Anordnung der Schwammkerzen innerhalb des Reaktors in Verbindung stehen. Für die polytropen Messreihen bestand die katalytische Zone aus 3 aufeinander folgenden Schwammkerzen, welche an den Stoßstellen nur lose miteinander in Kontakt standen. Dadurch kann es zu einer Unterbrechung der, zur Strömungsrichtung entgegengesetzten, axialen Wärmeleitung und damit zu verminderten Packungstemperaturen am Reaktoreintritt gekommen sein (vgl. axiale Wärmeleitungseffekte in Kap. 6). Da innerhalb des 2D-Modells eine solche Unterbrechung der axialen Wärmeleitung innerhalb des Rechengitters nicht berücksichtigt werden konnte, weisen die Simulationsergebnisse am Reaktoreintritt erhöhte Packungstemperaturen auf.

Der Vergleich der räumlichen Temperaturverteilung für α -Al₂O₃-Katalysatoren gleicher Porendichte und Porosität (10 ppi $\varepsilon_n = 0,80$) für unterschiedliche Betriebspunkte ist in Abbildung 7.6 (A) und (B) dargestellt. Dabei war für die in Abbildung 7.6 (A) gezeigte Gegenüberstellung keine Anpassung der Katalysatormasse notwendig, um zu den experimentellen Messreihen übereinstimmende Benzolumsätze zu simulieren. Der für die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit bestimmte Wert von $\lambda_{2Ph,0} = 0,96$ W/(m·K) lag um 25 % höher als der für die Messungen ohne Reaktion. Eine Gegenüberstellung der für den Wärmetransport abgeleiteten, charakteristischen Kenngrößen und mögliche Gründe für deren Abweichungen werden in Kapitel 7.2.3 diskutiert. Für K_{ax} und K_{rad} konnten die bereits zuvor bestimmten Werte übernommen werden. In Abbildung 7.6 (B) ist der Vergleich der bereits in Abb. 7.6 (A) gezeigten α -Al₂O₃-Schwammpackung bei niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten und höheren Benzoleingangskonzentrationen dargestellt. Am Reaktoreintritt (nach $l_R = 25$ mm) ist erneut der Einfluss der Kontaktstelle zweier Schwammkerzen auf die Temperaturverteilung innerhalb der Packung zu erkennen, der bereits für Mullit-geträgerte Katalysatoren diskutiert wurde (Abbildung 7.5 (B)). Da die Unterbrechung in der Wärmeleitung durch das 2D-Reaktormodell nicht berücksichtigt werden kann, zeigt das simulierte Profil höhere Temperaturen in diesem Bereich.

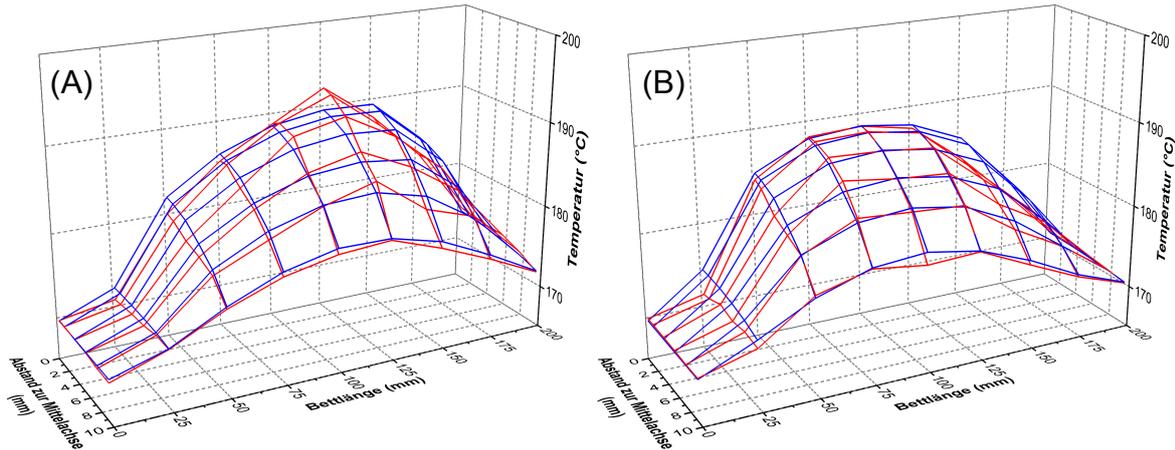


Abbildung 7.6: Vergleich von simulierten (blau) mit experimentellen (rot) Temperaturprofilen in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerten Katalysatoren im polytropen Reaktorbetrieb. 10 ppi; $\varepsilon_n = 0,80$.
 (A) $\dot{V}_N = 6000$ ml/min; $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%. $\Delta\dot{n}_{B,exp} = 7,44$ mmol/min; $\Delta\dot{n}_{B,sim} = 7,21$ mmol/min; $\Delta m_{AK} = \pm 0$ Ma.-%. $\lambda_{2Ph,0} = 0,96$ W/(m·K), $K_{ax} = 4$ und $K_{rad} = 10,17$.
 (B) $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; $c_{B,0} = 10$ Vol.-%. $\Delta\dot{n}_{B,exp} = 6,73$ mmol/min; $\Delta\dot{n}_{B,sim} = 6,64$ mmol/min; $\Delta m_{AK} = -12,5$ Ma.-%. $\lambda_{2Ph,0} = 1,05$ W/(m·K), $K_{ax} = 4$ und $K_{rad} = 10,17$.

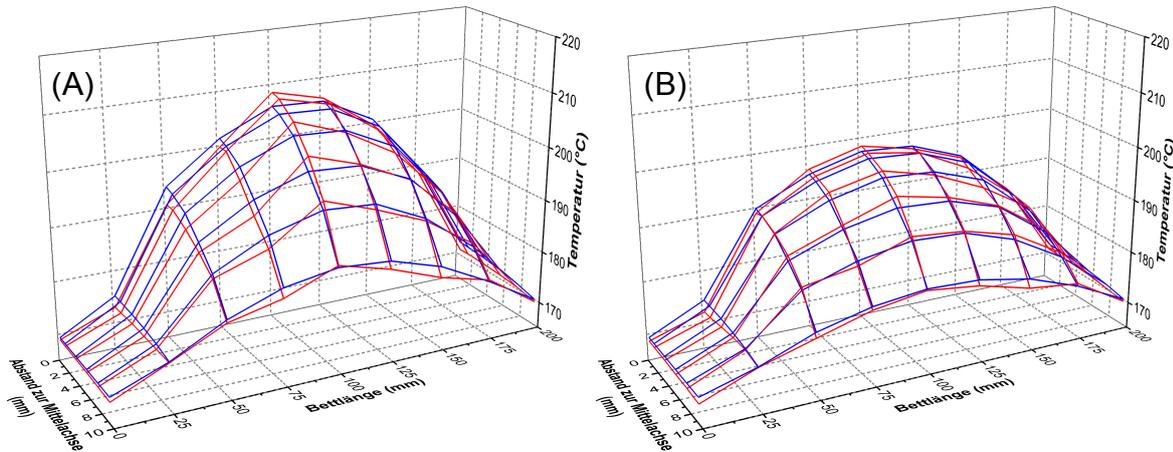


Abbildung 7.7: Vergleich von simulierten (blau) mit experimentellen (rot) Temperaturprofilen in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerten Katalysatoren im polytropen Reaktorbetrieb. 20 ppi; $\varepsilon_n = 0,85$. $\lambda_{2Ph,0} = 0,73$ W/(m·K), $K_{ax} = 4$ und $K_{rad} = 6,3$. (A) $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; $c_{B,0} = 10$ Vol.-%. $\Delta\dot{n}_{B,exp} = 9,72$ mmol/min; $\Delta\dot{n}_{B,sim} = 9,37$ mmol/min; $\Delta m_{AK} = + 20$ Ma.-%. (B) $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%. $\Delta\dot{n}_{B,exp} = 7,43$ mmol/min; $\Delta\dot{n}_{B,sim} = 7,58$ mmol/min; $\Delta m_{AK} = + 15$ Ma.-%.

Im Vergleich zu den Simulationsrechnungen für Mullit-geträgerte Katalysatoren höherer Porosität, zeigen die in Abbildung 7.7 (A) und (B) dargestellten Ergebnisse für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren (20 ppi, $\varepsilon_n = 0,85$) eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Temperaturverläufen. Aufgrund des verminderten Feststoff-

beitrags zur Wärmeleitung wurde ein geringerer Wert für $\lambda_{2Ph,0}$ ermittelt ($\lambda_{2Ph,0} = 0,73 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) für beide Betriebspunkte). Für K_{ax} und K_{rad} war keine erneute Anpassung erforderlich.

7.2.3 Betrachtung der Kenngrößen des Wärmetransports

Die für den Wärmetransport charakteristischen Kenngrößen sind für beide Trägermaterialien mit unterschiedlicher Schwammcharakteristik in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Für Mullit-Packungen (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$) war es sowohl für Messreihen ohne als auch mit Reaktion möglich, das Wärmetransportverhalten auf Basis eines Datensatzes für $\lambda_{2Ph,0}$, K_{ax} und K_{rad} zu beschreiben. Bei der Anpassung für Packungen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$) traten Unterschiede für die ermittelten 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeiten zwischen unbeschichteten Trägern und katalytischen Schwämmen auf. Hierfür könnten Abweichungen in der Leermasse der für die Messreihen mit und ohne Reaktion verwendeten Schwammkerzen verantwortlich sein. Zwar wurde das Leergewicht aller mit Katalysator beschichteten Träger im Vorfeld überprüft, nicht aber die Leermasse der Träger für die Messreihen ohne Reaktion erfasst. Ein geringerer Feststoffanteil bei den Messreihen ohne Reaktion hätte niedrigere Werte für $\lambda_{2Ph,0}$ zur Folge.

Tabelle 7.2: Übersicht der mithilfe des 2D-Modells simulierten Betriebspunkte und abgeleiteten Kenngrößen.

Struktur	\dot{V}_N (ml/min)	$c_{B,0}$ (Vol.-%)	$\lambda_{2Ph,0}$ (W/(m·K))	K_{ax} (-)	K_{rad}^{13} (-)
M10_0,80	6000	7,5	0,31	4	9,55
M10_0,80	3000	7,5	0,31	4	9,55
M10_0,80	6000	5	0,31	4	9,55
M30_0,85	3000	7,5	0,26	4	6,68
A10_0,80	6000	7,5	0,76	4	10,17
A10_0,80	3000	7,5	0,86	4	10,17
A10_0,80	6000	7,5	0,96	4	10,17
A10_0,80	4500	10	1,05	4	10,17
A10_0,80	3000	10	1,05	4	10,17
A20_0,85	3000	10	0,73	4	6,3
A20_0,85	3000	7,5	0,73	4	6,3

Mithilfe von Gl. 2.17 und 2.18 kann die effektive axiale und radiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Abbildung 7.8 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren mit unterschiedlicher Charakteristik. Ohne Durchströmung entspricht die effektive Wärmeleitfähigkeit dem Wert der 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wird der konvektive

¹³ radiale Dispersionskoeffizienten nach Dietrich [64]

Beitrag zur effektiven Wärmeleitfähigkeit sichtbar. Wie bei Kugelschüttungen ist dieser für die effektive axiale Wärmeleitfähigkeit stärker ausgeprägt als für die radiale Komponente. Anhand des Aufbaus der Korrelationen für die effektiven Wärmeleitfähigkeiten wird deutlich, dass es durch größere Werte für die Dispersionskoeffizienten zu einer Verminderung des konvektiven Beitrags kommt (vgl. Gl. 2.17 und 2.18). Da für K_{rad} im Vergleich zu K_{ax} durchweg höhere Werte ermittelt wurden, fällt der berechnete Strömungsbeitrag für die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit weniger deutlich aus. Darüber hinaus stellt die Fluidwärmeleitfähigkeit λ_f eine wichtige Größe bei der Betrachtung des konvektiven Beitrags zur effektiven Wärmeleitfähigkeit dar. Meist wird bei Untersuchungen zum Wärmetransport in durchströmten Festbetten Luft bei atmosphärischem Druck verwendet. Diese hat bei einer Temperatur von 170 °C eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_f = 0,036 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ [146]. Dagegen ist die Fluidwärmeleitfähigkeit des verwendeten Gasgemischs einer typischen Eduktzusammensetzung bei Reaktionsbedingungen mit $\lambda_f = 0,126 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ um den Faktor 3,5 erhöht. Dadurch kommt es bereits für die verhältnismäßig geringen Strömungsgeschwindigkeiten der durchgeführten Versuchsreihen zu einer merklichen Steigerung der effektiven Wärmeleitfähigkeiten (s. Abbildung 7.8).

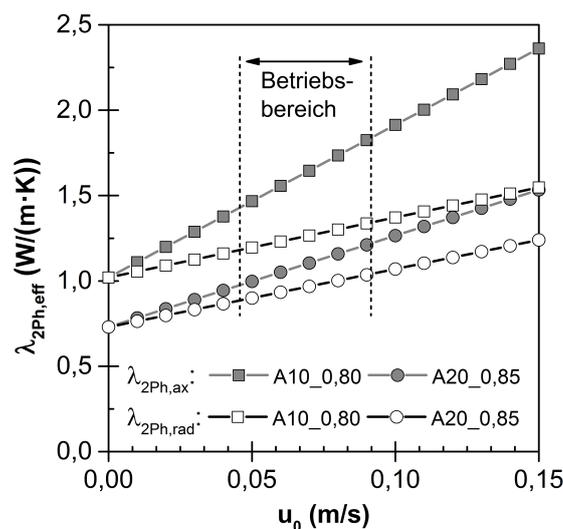


Abbildung 7.8: Abhängigkeit der effektiven axialen und radialen Wärmeleitfähigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren: 10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$ und 20 ppi, $\varepsilon_n = 0,85$. Berechnung mit Stoffwerten für: $c_{B,0} = 7,5 \text{ Vol.-%}$, $T_R = 170 \text{ °C}$, $p_R = 6 \text{ bar}$.

Mit: $\lambda_{2Ph,i} = \lambda_{2Ph,0} + \frac{Pe}{K_i} \cdot \lambda_f$; $i = ax, rad$; (Gl. 2.17 und 2.18).

Vergleich mit Literaturwerten

Um die ermittelten Werte der 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit einordnen und bewerten zu können, ist in Tabelle 7.3 eine Auswahl an Literaturwerten anderer Autoren für die effektive Wärmeleitfähigkeit gegenübergestellt. Die angegebenen Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{eff,0}$ sind hierbei als effektive Größen mit Beiträgen der festen und fluiden

Phase ohne Durchströmung zu verstehen. Für diejenigen Untersuchungen, die mit variierenden Strömungsgeschwindigkeiten u_0 durchgeführt wurden, konnte die effektive Wärmeleitfähigkeit ohne Strömungsbeitrag, wenn nicht bereits in der Literaturquelle angegeben, aus der Extrapolation der Messwerte für $u_0 \rightarrow 0$ ermittelt werden (vgl. Abbildung 7.8). Somit sind die angegebenen Werte für $\lambda_{eff,0}$ mit denen in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werten für die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit vergleichbar. Ein Unterschied besteht in den Beiträgen der Fluidphase an der effektiven Wärmeleitfähigkeit, da die gezeigten Literaturwerte überwiegend unter Verwendung von Luft bestimmt wurden. Weiterhin sei angemerkt, dass die gezeigten Ergebnisse ausschließlich auf Untersuchungen zum Wärmetransport ohne chemische Reaktion basieren und sich die verwendeten Temperaturbereiche zum Teil deutlich unterscheiden.

Tabelle 7.3: Literaturübersicht von experimentell bestimmten, effektiven Wärmeleitfähigkeiten von festen Schwämmen mit unterschiedlichen Materialien und Porositäten (Auswahl).

Autor	Material	Struktur	d_c (mm)	ϵ (-)	λ_s (W/(m·K))	$\lambda_{eff,0}$ (W/(m·K))	T - Bereich (°C)
Calmidi und Mahajan 1999 [82]	Aluminum alloy	10 ppi 20 ppi	k. A. k. A.	0,91	218	6,7 ⁺ 6,9 ⁺	$\Delta T_{Max} =$ 15
Peng und Richardson 2004 [21]	α -Al ₂ O ₃	30 ppi	k. A.	0,87	k. A.	2,21 [*]	25 - 400
Coquard et al. 2008 [74]	Ni-Cr alloy Fecralloy	k. A. k. A.	1,4 1,2	0,94 0,94	13,4 16	0,29 ⁺ 0,36 ⁺	25
Coquard et al. 2009 [147]	Fecralloy Mullite	60 ppi k. A.	0,42 1,2	0,97 0,81	16 3,2	0,12 ⁺ 0,30 ⁺	25 - 400
Edouard et al. 2010 [22]	β -SiC solid foam	ca. 30 ppi	2,3	0,88	k. A.	0,27 ^{**}	ca. 30 - 100
Dietrich 2010 [64]	Mullit	10 - 45 ppi	k. A.	0,80	4,4	0,4 ⁺	20 - 100
	Mullit	10 - 45 ppi	k. A.	0,85		0,3 ⁺	
	α -Al ₂ O ₃	10 - 45 ppi	k. A.	0,80	25,9	2,6 ⁺	
	α -Al ₂ O ₃	10 - 45 ppi	k. A.	0,85		1,9 ⁺	
Bianchi et al. 2012 [6]	FeCrAlY	10 ppi	5,09	0,94	15	0,30 ^{**~}	127 - 527
	Al-6101	10 ppi	3,59	0,90	218	7,20 ^{**~}	
Bianchi et al. 2013 [148]	FeCrAlY	10	5,09	0,94	16	0,76- 0,95 ^{**°}	100 - 500
	Al-6101	10	3,59	0,90	218	7,41- 7,42 ^{**°}	
Wallenstein et al. 2014 [149]	Mullit	10	2,53	0,85	3,4	0,37 ^{**}	25 - 50
	α -Al ₂ O ₃	10	2,35	0,85	26,8	1,37 ^{**}	
	SiSiC	20	1,75	0,88	60	2,83 ^{**}	

⁺ aus Versuchsaufbauten mit ruhender Gasphase (2-Platten Apparatur, Laser Flash, o. ä.)

^{*} aus Versuchsreihen mit strömendem Fluid; interpolierter Wert für $u_0 = 0$ m/s

[#] interpolierter Wert aus Versuchsreihen zur Bestimmung der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit

[~] Untersuchungen mit Stickstoff als fluide Phase; [°] Untersuchungen mit Helium als fluide Phase; für alle übrigen Versuchsreihen wurde Luft als fluide Phase verwendet

Vergleicht man die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte für $\lambda_{2Ph,0}$ von Mullit Schwammträgern mit den von Coquard et al. [147], Dietrich [64] und Wallenstein [149] bestimmten, effektiven Wärmeleitfähigkeiten des gleichen Materials und vergleichbarer Porosität, so stimmen diese nahezu überein. Dagegen liegen die ermittelten 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeiten für α -Al₂O₃-Katalysatoren mit ca. $\lambda_{2Ph,0} \approx 0,73 - 1,05$ W/(m·K) deutlich unter denen von Peng und Richardson [21] bzw. Dietrich [64] bestimmten Werten. Eine Erklärung für diese Abweichungen konnte nicht gefunden werden, es sei jedoch angemerkt, dass die effektiven Wärmeleitfähigkeiten der genannten Autoren, gerade für Träger mit größerem Leerraumanteil, auffällig hoch liegen. Im Vergleich zu keramischen Trägern weisen die metallischen Schwämme in Tabelle 7.3 deutlich höhere Porositäten auf. Weiterhin liegen die Feststoffwärmeleitfähigkeiten der eingesetzten Metalllegierungen mit $\lambda_S = 13,4 - 16$ W/(m·K) relativ niedrig. Da beide Faktoren wesentlich zur konduktiven Wärmeleitung innerhalb der Packungen beitragen, weisen auch die ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten vergleichsweise geringe Werte auf. Diese liegen zum Teil noch deutlich unter den effektiven Wärmeleitfähigkeiten keramischer Träger. Einzige Ausnahme hierbei stellen die von Calmidi und Mahajan [82] und Bianchi et al. [6] eingesetzten Metallschwämme aus einer Aluminiumlegierung dar. Aufgrund der enorm hohen Feststoffwärmeleitfähigkeit von $\lambda_S = 218$ W/(m·K) zeigen auch die effektiven Wärmeleitfähigkeiten trotz verhältnismäßig hoher Porosität deutlich erhöhte Werte im Vergleich zu anderen Materialien ($\lambda_{eff} = 6,7 - 7,2$ W/(m·K)).

7.2.4 Anwendungspotenzial anderer Trägermaterialien

Um das Anwendungspotenzial von Materialien mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit für den Einsatz als Katalysatorträger für exotherme Reaktionen bewerten zu können, wurden zusätzliche Simulationsrechnungen durchgeführt. Als geeignete Materialien wurden eine SiC-Keramik sowie zwei unterschiedliche Aluminiumlegierungen ausgewählt (Eigenschaften s. Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4: Abschätzung für die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit bei Verwendung von Materialien höherer Wärmeleitfähigkeit.

Simulation	Material, Kennung	Feststoffwärmeleitfähigkeit λ_S (W/(m·K))	Annahme für ϵ_h (-)	Abschätzung für $\lambda_{2Ph,0}$ (W/(m·K))
1	α -Al ₂ O ₃	25,9	0,80	1,02
2	SiC (technisch)	120 [150]	0,80	4,6
	Al-Legierung (3.1655)	140 – 160 [151]	0,90	4,5
3	Al 99,5 (3.0255)	220 [151]	0,90	7

Da bis auf die Legierung mit hohem Aluminiumanteil (Al 99,5) noch keine Werte für die effektiven bzw. 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeiten existieren, mussten diese abgeschätzt werden. Hierzu wurde auf Basis von Literaturwerten metallischer Legierungen ein Faktor f_M eingeführt, mit dem die 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit aus der Feststoffwärmeleitfähigkeit des Materials nach Gl. 7.8 und 7.9 berechnet werden konnte. Um den Faktor f_M für keramische Materialien berechnen zu können, wurden die in Kapitel 7.2.2 ermittelten Werte für die α -Al₂O₃-Packungen herangezogen. Weiterhin war es für die Abschätzung wichtig, den Hohlraumanteil der Strukturen bei der Berechnung von f_M zu berücksichtigen, da dieser großen Einfluss auf die effektive 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit hat.

$$\lambda_{2Ph,0} = \frac{(1-\varepsilon_h) \cdot \lambda_S}{f_M} \quad (7.8)$$

$$f_M = \frac{(1-\varepsilon_h) \cdot \lambda_S}{\lambda_{eff}} \quad (7.9)$$

mit: $f_M = 3,35$ für Metalllegierungen aus Literaturwerten bestimmt, -
 $f_M = 5,2$ für Keramik aus Experimenten bestimmt, -

Wie der Tabelle 7.4 zu entnehmen ist, sind die berechneten Werte der 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit für die SiC-Keramik mit denen der Aluminiumlegierung mit geringerer Feststoffwärmeleitfähigkeit, aufgrund des Porositätseinflusses und der unterschiedlichen Faktoren für f_M , nahezu identisch. Da sich folglich auch die Wärmetransporteigenschaften beider Packungen nur geringfügig unterscheiden, wurde die Berechnung der Temperaturprofile als gemeinsame Simulation durchgeführt.

In Abbildung 7.9 sind die Simulationsergebnisse für unterschiedliche Materialien am gleichen Betriebspunkt gegenübergestellt. Hierbei wurde durch Anpassung der Katalysatormasse darauf geachtet, dass die umgesetzten Benzolstoffmengen und damit die freigesetzte Reaktionswärme für alle Packungen vergleichbar waren. Das am stärksten ausgeprägte Temperaturprofil (1, rot) stellt dabei die Referenzsimulation dar, die auf Basis der für α -Al₂O₃-Katalysatoren (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$) bestimmten Kenngrößen für $\lambda_{2Ph,0}$, K_{ax} und K_{rad} berechnet wurde. Wie anhand der Ergebnisse der zweiten (grün) und dritten (blau) Simulation zu erkennen ist, können die im Reaktor auftretenden Temperaturprofile durch die Verwendung von Schwämmen mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit deutlich abgesenkt werden. An dem gewählten Betriebspunkt ist für SiC-Träger eine Absenkung der Hot-Spot-Temperatur um $\Delta T_{HS} = 18,5$ °C, für Packungen mit hohem Aluminiumanteil sogar um $\Delta T_{HS} = 22$ °C möglich.

Bei der Durchführung von exothermen Reaktionen in industriellen Festbettprozessen kann es beim Überschreiten bestimmter Temperaturobergrenzen in der Reaktionszone zu einem Selektivitätsverlust, einer Produktzersetzung oder einer irreversiblen Schädigung des Katalysators kommen. Weist das Katalysatorbett hierbei schlechte Wärmetransporteigenschaften auf, muss der Durchsatz gedrosselt werden. Anhand der

Simulationsergebnisse wird deutlich, dass es durch die Verwendung von Schwammträgern mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit möglich ist, den Wärmetransport innerhalb der Katalysatorpackung entscheidend zu verbessern. Dadurch kann die Prozessleistung erhöht werden, ohne definierte Temperaturmaxima innerhalb der Reaktionszone zu überschreiten.

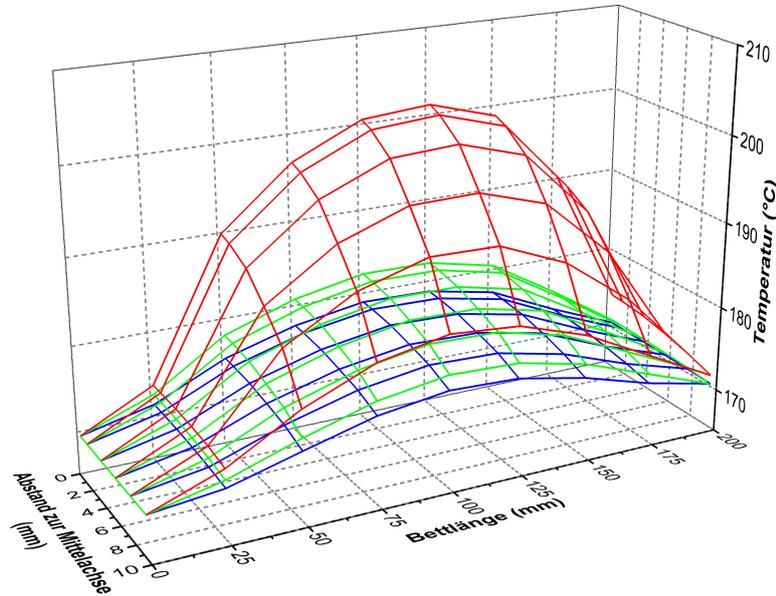


Abbildung 7.9: Simulierte Temperaturprofile in Schwammpackungen mit unterschiedlicher 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit. $\dot{V}_N = 6000$ ml/min; $c_{B,0} = 10$ Vol.-%. (A) α -Al₂O₃ (rot): 10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$. $m_{AK} = 348$ mg; $\Delta\dot{n}_{B,sim} = 12,53$ mmol/min. (B) SiC (grün): 10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$ bzw. Al-Legierung 10 ppi, $\varepsilon_n = 0,90$. $m_{AK} = 417$ mg; $\Delta\dot{n}_{B,sim} = 12,45$ mmol/min. (C) Al 99,5 (blau): 10 ppi, $\varepsilon_n = 0,90$. $m_{AK} = 435$ mg; $\Delta\dot{n}_{B,sim} = 12,53$ mmol/min.

7.3 Fazit aus den Ergebnissen der 2D-Reaktormodellierung

Durch die umfassende Weiterentwicklung eines bestehenden Reaktormodells [24, 25] war es möglich, experimentelle Messdaten katalytischer Schwammpackungen aus dem polytropen Reaktorbetrieb mit hoher räumlicher Auflösung numerisch zu beschreiben. Dafür wurden das in Kapitel 5 entwickelte Kinetikmodell implementiert und die Korrelationen für den Wärme- und Stofftransport für Schwammstrukturen angepasst.

Im Vergleich zu Modellen aus der Literatur besteht die wesentliche Neuerung darin, dass erstmals der Wärmetransport in katalytischen Schwammpackungen unter den Bedingungen einer exothermen Reaktion betrachtet wurde. Anhand der Simulationsergebnisse war es möglich, wichtige Kenngrößen des Wärmetransports ($\lambda_{2Ph,0}$, K_{ax} und K_{rad}) für die verwendeten Schwammkatalysatoren abzuleiten. Weiterhin kann das 2D-Reaktormodell als Werkzeug für die Vorhersage der Temperatur- und Konzentrationsverteilung in katalytischen Schwammpackungen verwendet werden. Anhand von

Simulationsrechnungen konnte gezeigt werden, dass Schwammkatalysatoren mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit ein großes Anwendungspotential für Reaktionen mit starker Exothermie haben.

Im Verlauf der Anpassung des 2D-Reaktormodells wurde erneut bestätigt, dass reale Schwammträger eine starke Streuung in der Porosität, der Porendichte und auch in der Feststoffwärmeleitfähigkeit aufweisen können. Dies wurde an schwankenden Werten für die Kenngrößen des Wärmetransports deutlich, die von Hersteller zu Hersteller und selbst innerhalb einzelner Chargen des gleichen Herstellers auftreten können. Weiterhin ergab der Vergleich experimenteller und simulierter Temperaturprofile, dass die sich aus der Stapelung der Schwammkerzen ergebende Unterbrechung der axialen Wärmeleitung entlang der Packung einen deutlichen Effekt auf die räumliche Temperaturverteilung innerhalb der Reaktionszone haben kann. Zukünftig könnte das 2D-Reaktormodell dafür verwendet werden, den Beitrag der Katalysatorbeschichtung an der effektiven 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit genauer zu untersuchen. Darüber hinaus wären Simulationsrechnungen interessant, die den Effekt einer ungleichmäßigen Katalysatorbeschichtung oder Schwankungen in der effektiven 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit auf die Temperaturverteilung in der Schwammpackung betrachten.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Hintergrund und Projektidee

Für die Durchführung von stark exothermen Reaktionen in katalytischen Festbettprozessen werden häufig Rohrbündelreaktoren eingesetzt. Diese bestehen aus einer Vielzahl paralleler Rohre, welche eine Schüttung aus Katalysatorpartikeln enthalten und mit dem Reaktionsgemisch durchströmt werden. Die Temperaturkontrolle entlang der Reaktionszone erfolgt durch einen Wärmeträger, der die Außenseite der Rohre umströmt. Die Leistungsfähigkeit solcher Rohrreaktoren wird meist dadurch begrenzt, dass die im Inneren der katalytischen Packung freigesetzte Reaktionswärme nur unzureichend durch die Partikelschüttung zur Reaktorwand abgeführt werden kann. Um diese Limitierung des Wärmetransports im Festbett zu überwinden, wurde in zahlreichen Studien die Verwendung von festen Schwämmen als alternative Katalysatorträger vorgeschlagen [5, 6, 14, 15, 60, 66]. Durch das kontinuierliche Netzwerk aus Stegen soll innerhalb der Schwammpackung eine ungehinderte Wärmeleitung zur Reaktorwand ermöglicht werden [4-7]. Weiterhin wird erwartet, dass die offene, tortuose Struktur fester Schwämme eine verstärkte Verwirbelung im Festbett bewirkt und den konvektiven Wärmetransport verbessern kann [5, 13-15]. Die bislang in diesem Zusammenhang erschienenen Arbeiten erlauben zwar einen qualitativen Vergleich der Wärmetransporteigenschaften unterschiedlicher Schwammträger, eine quantitative Beschreibung des Wärmetransports in katalytischen Schwammpackungen war bislang jedoch nicht verfügbar.

Zur Untersuchung der Wärmetransporteigenschaften katalytischer Schwämme wurden Messungen in einem stationär betriebenen Rohrreaktor unter prozessnahen (polytropen) Betriebsbedingungen durchgeführt und mit konventionellen Partikelschüttungen verglichen. Dafür wurden die sich im Reaktor ausbildenden, räumlichen Temperaturprofile in der Katalysatorpackung erfasst und die Zusammensetzung der Reaktionsmischung am Reaktorein- und Ausgang gemessen. Die Besonderheit des für diese Arbeit gewählten experimentellen Ansatzes lag darin, dass auf Basis der Messergebnisse die Energiebilanz um das Reaktorsystem geschlossen werden konnte. Dadurch war es erstmals möglich, mithilfe einer modellgestützten Auswertung der räumlichen Temperaturverteilung, die für den Wärmetransport charakteristischen Kenngrößen katalytischer Schwammpackungen quantitativ zu bestimmen.

Voraussetzungen für die Experimente und die Modellierung

Für die Messungen im polytrop betriebenen Rohrreaktor war eine Reaktion mit starker Wärmeproduktion erforderlich. Hierfür wurde die exotherme Gasphasenhydrierung von Benzol an Nickelkatalysatoren ausgewählt ($\Delta_R H^0 = -213 \text{ kJ/mol}$). Ferner

wurde eine geeignete Präparationsmethode entwickelt, um Schwamm- sowie Kugelträger mit der Aktivkomponente zu beschichten. Bei der Auslegung des Versuchsreaktors war zu beachten, dass der den Wärmetransport limitierende Widerstand in der katalytischen Packung lag. Anhand der Lage und Ausdehnung der räumlichen Temperaturverteilung sollten die Wärmetransporteigenschaften in Abhängigkeit charakteristischer Packungseigenschaften bewertet werden. Deshalb war es wichtig, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass sich ausgeprägte Temperaturprofile entlang des Festbetts ausbildeten und diese räumlich erfasst werden konnten.

Durch den Vergleich experimentell ermittelter Temperaturprofile mit Simulationsergebnissen aus einem pseudohomogenen 2D-Reaktormodell sollte der Wärmetransport in katalytischen Schwämmen numerisch beschrieben werden. Dafür war die Anpassung von Korrelationen für die effektive 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit der Packungen notwendig. Zunächst musste jedoch die Reaktionskinetik der Benzolhydrierung an den Schwammkatalysatoren experimentell ermittelt und ein geeignetes kinetisches Modell angepasst werden. Dieses wurde benötigt, um den Konzentrationsverlauf der Reaktanten entlang der Katalysatorpackung und damit die im Reaktor freiwerdende Reaktionswärme mithilfe des 2D-Reaktormodells exakt berechnen zu können.

Um Katalysatorpackungen mit unterschiedlichen Wärmetransporteigenschaften zu untersuchen, wurden keramische Schwammträger aus α -Al₂O₃ und Mullit mit Porositäten von $\varepsilon_n = 0,80$ und $0,85$ sowie mit Porendichten von 10, 20 und 30 ppi verwendet. Weiterhin wurden Al₂O₃-Kugelträger eingesetzt, um den Vergleich zu herkömmlichen Festbettschüttungen zu ermöglichen.

Katalysatorsystem und Reaktionskinetik

Die katalytisch aktive Phase war metallisches Nickel. Da die verwendeten Trägerstrukturen Sinterkeramiken mit geringer Eigenoberfläche waren, wurde zunächst ein *Washcoat* aus γ -Al₂O₃-Nanopartikeln aufgebracht. Diese poröse Deckschicht wurde im Anschluss mit wässriger Nickelsalzlösung imprägniert. Ferner wurde eine Aktivierungs- und Regenerationsmethode entwickelt, um eine hohe Katalysatoraktivität und ein zufriedenstellendes Stabilitätsverhalten über mehrere, aufeinanderfolgende Messtage zu gewährleisten. Durch die gezielte Anpassung einzelner Präparationsparameter konnte die Beschichtungsmethode auf alle verwendeten Katalysatorträger übertragen werden. Ein Vorteil des 2-stufigen Verfahrens lag darin, dass die Katalysatoraktivität durch Veränderungen am Massenverhältnis von Nickel- zu *Washcoat* $D_{Ni/WC}$ angepasst werden konnte. Dadurch war es für den polytropen Reaktorbetrieb möglich, die in den Katalysatorpackungen freigesetzte Reaktionswärme gezielt zu beeinflussen.

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Benzolhydrierung an Schwammkatalysatoren wurden in einer zweiten Versuchsanlage mit Berty-Reaktor Messreihen unter

isothermen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dieses ideal rückvermischte Reaktorsystem ermöglicht es, Reaktionsgeschwindigkeiten unter gradientenfreien Bedingungen direkt zu messen. Dabei wurden die Benzoleingangskonzentration, die Reaktortemperaturen sowie die modifizierte Verweilzeit über einen weiten Betriebsbereich variiert und somit die Datenbasis für die Anpassung eines kinetischen Modells gelegt.

Die Besonderheit der Gasphasenhydrierung von Benzol liegt darin, dass es unter den gewählten Reaktionsbedingungen, durch den Einfluss des der Reaktion vorgelagerten Sorptionsgleichgewichts der Edukte, zum Auftreten eines Umsatzmaximums kommt. Dieses reaktionsspezifische Verhalten musste bei der Modellierung der Reaktionskinetik berücksichtigt werden, stellte für die polytropen Messreihen jedoch keine Beeinträchtigung dar. Da die Mullit-geträgerten Katalysatoren, im Vergleich zu den α - Al_2O_3 -geträgerten, leichte Unterschiede in ihrer Aktivität aufwiesen, wurde für jeden der beiden Katalysatortypen eine eigene Parameteranpassung auf Basis des identischen kinetischen Ansatzes durchgeführt.

Messungen im polytrop betriebenen Rohrreaktor

Den Kern der experimentellen Arbeit stellten die Untersuchungen der Wärmetransporteigenschaften von Schwamm- und Kugelpackungen mit unterschiedlicher Charakteristik im polytrop betriebenen Rohrreaktor dar. Dieser war so konzipiert, dass die räumliche Temperaturverteilung unter stationären Bedingungen an 108 Positionen innerhalb der Katalysatorpackung gemessen werden konnte. Um sicherzustellen, dass der dominierende Widerstand für den radialen Wärmetransport innerhalb der Katalysatorpackungen lag, wurde eine hocheffiziente externe Kühlung installiert. Durch die Variation der Benzoleingangskonzentration sowie der Gesamtvolumenströme war es möglich, die sich entlang der Reaktionszone einstellenden Temperaturprofile in ihrer Lage und Ausdehnung zu variieren. Um Packungen mit unterschiedlichen Material- bzw. Struktureigenschaften miteinander zu vergleichen, wurde stets darauf geachtet, dass die freigesetzte Reaktionswärme der Betriebspunkte identisch war.

Durch den Vergleich von Schwammpackungen mit unterschiedlicher Porendichte (ppi-Zahl) wurde der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf das Wärmetransportverhalten untersucht. Hieraus ergab sich, dass eine Vergrößerung der Oberfläche zwischen Gas und Feststoff keinen wesentlichen Effekt auf die Temperaturverteilung innerhalb der Packungen hat. Da die Strömungsgeschwindigkeiten für alle Messreihen vergleichsweise niedrig gewählt waren ($Re < 100$), konnte durch eine Variation der spezifischen Austauschoberfläche keine Veränderung an den konvektiven Beiträgen zum Wärmetransport nachgewiesen werden.

Einen deutlich größeren Einfluss auf die Temperaturverteilung haben jene Schwammeigenschaften, die sich auf den konduktiven Wärmetransport innerhalb der Feststoffstruktur auswirken. Diese sind zum einen die Porosität der Schwammträger,

zum anderen die Feststoffwärmeleitfähigkeit des Materials. Schwämme mit höherem Feststoffanteil weisen dickere Stege auf, welche einen verbesserten Wärmetransport ermöglichen. Folglich war es durch die Verwendung von Schwammpackungen mit niedrigerer Porosität möglich, die räumlichen Temperaturprofile innerhalb der Reaktionszone bei gleicher Wärmefreisetzung entscheidend abzusenken. Um den Einfluss der Feststoffwärmeleitfähigkeit zu untersuchen, wurden Mullit-geträgerte ($\lambda_S = 4,4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Schwammkatalysatoren ($\lambda_S = 25,9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) bei gleicher Porosität miteinander verglichen. Hieraus ging hervor, dass die Feststoffwärmeleitfähigkeit der Trägermaterialien den größten Einfluss auf das Wärmetransportvermögen katalytischer Schwammpackungen hat. Durch die Verwendung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Gegensatz zu Mullit als Trägermaterial war eine signifikante Verminderung der Packungs- sowie Hot-Spot-Temperaturen möglich. Darüber hinaus wurde deutlich, dass eine Variation der Packungseigenschaften, die den konduktiven Wärmetransport betreffen, nicht nur Auswirkung auf den radialen Wärmetransport hin zur Reaktorwand hat, sondern auch den axialen Wärmetransport entlang der Katalysatorpackung beeinflusst.

Im Vergleich zu den Punktkontakten einer konventionellen Kugelschüttung weisen Schwämme eine durchgehende Feststoffstruktur auf. Deshalb wurde für deren Einsatz als alternative Katalysatorträger eine Verbesserung des Wärmetransports, insbesondere durch die konduktiven Beiträge, erwartet. Für Packungen mit gleicher spezifischer Oberfläche und Feststoffwärmeleitfähigkeit lagen die gemessenen Temperaturprofile für Schwämme stets niedriger als die entsprechender Kugelpackungen. Folglich wurden die Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum durch die Verwendung von Schwammkatalysatoren verbessert und die genannten Vorteile bestätigt. Die dabei ermittelten Temperaturunterschiede waren jedoch weniger stark ausgeprägt als aufgrund der morphologischen Unterschiede angenommen. Dies könnte an einer erhöhten Wärmeleitung zwischen den Partikeln gelegen haben, die durch den hohen Nickelgehalt in der Randschicht der Kugelkatalysatoren hervorgerufen wurde.

Modellierung des Wärmetransports in katalytischen Schwammpackungen

Auf Basis der experimentellen Messdaten aus dem polytrop betriebenen Rohrreaktor war eine numerische Beschreibung des Wärmetransports in katalytischen Schwämmen vorgesehen. Dafür wurde ein pseudohomogenes 2D-Reaktormodell verwendet, mit dem die axialen und radialen Temperatur- und Konzentrationsprofile im Reaktionsraum simuliert werden konnten. Der pseudohomogene Ansatz beruht darauf, dass Feststoff und Fluid als eine gemeinsame Phase mit effektiven Eigenschaften betrachtet werden kann. Zur Beschreibung des Wärmetransports wurden Korrelationen verwendet, die sich aus der effektiven 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit und einem strömungsabhängigen Beitrag zusammensetzen. Um eine exakte Berechnung der

Reaktionsgeschwindigkeit zu ermöglichen, wurde das zuvor entwickelte Kinetikmodell implementiert.

Durch den Vergleich der räumlichen Temperaturverteilung aus den Modellrechnungen mit den Ergebnissen aus den experimentellen Messreihen wurde erfolgreich gezeigt, dass es mithilfe des 2D-Reaktormodells möglich war, den Wärmetransport in katalytischen Schwammpackungen zu beschreiben. Dafür war es essentiell, den axialen und radialen Wärmetransport individuell zu betrachten, um eine exakte Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Temperaturprofilen zu erzielen. Für die Anpassung der Korrelationen für die effektive 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit wurden die effektive 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit sowie die axialen und radialen Dispersionskoeffizienten variiert. Letztere tragen dazu bei, den konvektiven Beitrag des Wärmetransports exakt abbilden zu können. Mithilfe der Simulationsrechnungen war es möglich, spezifische Werte dieser Kenngrößen in Abhängigkeit des Trägermaterials und der Packungsporosität zu bestimmen.

Simulation katalytischer Schwammpackungen mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit

Die experimentellen Untersuchungen ergaben, dass der Wärmetransport in katalytischen Schwämmen wesentlich durch die konduktive Wärmeleitung innerhalb des Feststoffs bestimmt wird. Um das Anwendungspotential von Trägermaterialien mit höherer Feststoffwärmeleitfähigkeit zu bewerten, wurden Simulationsrechnungen für Packungen aus Siliciumcarbid und einer Aluminiumlegierung durchgeführt. Diese demonstrieren, wie es durch den Einsatz von keramischen und metallischen Werkstoffen mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit möglich ist, die Temperaturprofile signifikant abzusenken. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Vorteile von Schwammträgern mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit nur dann vollständig zum Tragen kommen, wenn auch der Feststoffanteil entsprechend hoch gewählt wird. Die bislang verfügbaren metallischen Schwammträger weisen überwiegend einen sehr geringen Feststoffanteil auf. Um das gesamte Potenzial dieser Packungen als alternative Katalysatorträger für Reaktionen mit starker Wärmetönung auszuschöpfen, ist es notwendig, die Herstellungsverfahren für Zielporositäten von 0,8 bis 0,9 zu optimieren.

Projektergebnis und weiterführende Untersuchungen

Auf Basis der polytropen Messungen war es möglich, Wärmetransportkorrelationen zu entwickeln, mithilfe derer ein mit katalytischen Schwammpackungen bestückter Rohrreaktor ausgelegt werden kann. Weiterhin konnte unter betriebsnahen Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden, dass Schwammpackungen im Vergleich zu konventionellen Partikelschüttungen zu einer verbesserten Temperaturkontrolle im Reaktionsraum beitragen können und dadurch eine Steigerung der Prozessleistung möglich wird. Die Ergebnisse für Partikelschüttungen deuten jedoch darauf hin, dass die Katalysatorbeschichtung für Träger mit verhältnismäßig geringer Feststoffwärmeleitfähig-

keit einen wesentlich größeren Einfluss auf die Temperaturverteilung in der Packung hat als bislang angenommen. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, wären weiterführende Messungen an Partikelschüttungen interessant, bei denen die Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorbeschichtung gezielt verändert werden kann.

Die herstellungsbedingten Schwankungen der Packungseigenschaften (Porosität und Feststoffwärmeleitfähigkeit) erschweren die Verwendung fester Schwämme als alternative Katalysatorträger bis heute. Eine verlässliche Vorhersage der Wärmetransporteigenschaften katalytischer Schwämme auf Basis der entwickelten Transportkorrelationen ist nur mit einer gleichbleibenden Materialqualität möglich. In diesem Zusammenhang wäre die Erprobung neuartiger Herstellungsmethoden mit geringeren Fertigungstoleranzen, wie sie beispielsweise mit additiven Fertigungsverfahren bzw. dem 3D-Druck möglich sind, eine interessante Alternative. Darüber hinaus wäre es mit solchen Verfahren möglich, Trägerstrukturen mit durchgehender Feststoffphase, aber anderer Morphologie herzustellen. Da gezeigt werden konnte, dass der konduktive Wärmetransport innerhalb des Feststoffs wesentlichen Einfluss auf die Temperaturverteilung innerhalb der Packungen hat, könnte sich die Verwendung alternativer Strukturen ebenfalls vorteilhaft auf den Wärmetransport in katalytischen Packungen auswirken. Bei der Fertigung solcher Strukturen ist es wichtig, auf einen ausreichenden Feststoffanteil innerhalb der Packungen zu achten sowie Materialien mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit zu verwenden. Darüber hinaus sind für eine kommerzielle Nutzung fester Schwämme, aber auch alternativer Trägerstrukturen, vertiefende Untersuchungen im Zusammenhang mit dem spaltfreien Einbau der Packungen in konventionellen Rohrbündelreaktoren zwingend erforderlich.

9 Summary and Outlook

Background and project approach

For the execution of highly exothermic reactions in catalytic fixed bed processes, often multi-tubular reactors are chosen. This type of reactor consists of numerous parallel tubes, each loaded with a packed bed of particles. The temperature in the reaction zone is controlled by a heat transfer medium, circulating on the external side of the tubes. Usually, the performance of such tubular reactors is limited by insufficient removal of the heat of reaction released inside the catalytic packing. Numerous studies proposed the application of solid sponges as alternative catalyst supports to overcome the heat transport limitation in the packed bed [5, 6, 14, 15, 60, 66]. It is expected that the continuous network of struts in sponges enables an enhanced heat conduction towards the reactor wall [4-7]. Furthermore, the open, tortuous void structure is supposed to increase turbulence and therewith the convective heat transport [5, 13-15]. Previously published work allows a qualitative comparison of the heat transfer properties of solid sponges with different characteristics. However, a quantitative description of the heat transport in catalytic sponge packings has not been presented yet.

In order to investigate the heat transfer properties of catalytic sponges, measurements were performed in a tubular reactor operated under process-like (polytropic) conditions. The spatial temperature profiles inside the packings as well as the inlet and outlet composition of the fluid were recorded under stationary reactor operation. Additionally, sponge packings were compared to a conventional packed bed of particles. The experimental approach permitted closing the energy balance of the reactor system using the set of measured parameters. By means of a model-based evaluation of the spatial temperature distribution, the determinant heat transport parameters of catalytic sponge packings were quantified.

Requirements for experiments and modeling

For polytropic reactor operation, an exothermic reaction with sufficient heat production was required. The Ni-catalyzed gas-phase hydrogenation of benzene was chosen for this purpose ($\Delta_R H^\theta = -213$ kJ/mol). In addition, it was necessary to develop a preparation method for coating particles and sponge carriers with active material. For reactor design, it was crucial to assure that the heat transport limiting resistance was located inside the packings. Moreover, it was important to choose reaction conditions that lead to distinctive temperature profiles arising in the reaction zone. Based on the location and extent of the spatial temperature distribution, the dependency of the heat transport properties on the packing characteristics was evaluated.

It was intended to develop a numerical description of the heat transport in catalytic sponges by comparing experimental temperature profiles with simulation results from a 2D pseudo-homogeneous reactor model. For this purpose, the refinement of correlations for the effective 2-phase thermal conductivity of sponge packings was necessary. Prior to this, a kinetic model of the hydrogenation of benzene over catalytic sponges had to be adapted. This was necessary for a precise calculation of the reactant concentration as well as the released heat of reaction along the catalytic zone.

To investigate catalytic packings with different heat transport properties, ceramic sponge carriers composed of α -Al₂O₃ and mullite were chosen with porosities of $\epsilon_n = 0.80 - 0.85$ and pore densities between 10 and 30 ppi. For a comparison to conventional fixed beds, spheres made of α -Al₂O₃ were used.

Catalyst system and reaction kinetics

Metallic nickel was employed as the catalytically active material. Since the sponge bodies were sintered ceramics with low specific surface area, a *washcoat* of γ -Al₂O₃-nanoparticles was applied. Subsequently, this porous layer was impregnated with an aqueous solution of nickel nitrate. Furthermore, an activation and regeneration method was developed to provide a high catalytic activity and satisfactory stability. The performance of the catalysts was retained over several consecutive days of measurement. By careful adjustment of specific preparation parameters, it was possible to apply the coating method to all catalyst supports. An advantage of the two-step coating procedure was the possibility to adjust the catalyst activity by changing the nickel/*washcoat* ratio ($D_{Ni/WC}$). This allowed varying the released heat of reaction for different packings under polytropic reactor operation.

The experimental data for the kinetic modeling was collected using a second test plant equipped with a Berty reactor. This ideal back-mixed reaction unit enabled the determination of reaction rates of benzene hydrogenation under gradient-free conditions. For this purpose, temperature, benzene feed concentration, and modified residence time were varied over a wide range.

While performing the gas-phase hydrogenation of benzene under chosen conditions, a maximum of conversion occurs. This is caused by the adsorption-desorption equilibrium of reactants on the catalyst surface. This conversion maximum, which is characteristic for the hydrogenation of aromatic compounds, had no negative effects on the experiments under polytropic conditions. However, it was necessary to consider this effect for the kinetic model in order to precisely predict the reaction rates. By numerical refinement of the fitting parameters it was possible to successfully describe the temperature-dependent effects on the reaction rate. Individual models were adapted for mullite and α -Al₂O₃ catalysts, since slight differences in the catalyst activity were

found. Both models enabled a satisfactory description of the reaction rate over the whole range of reaction conditions.

Test series under polytropic reactor operation

The core of the experimental work was the investigation of the heat transfer properties of sponge and conventional packings with different characteristics in the polytropic operated tubular reactor. This reactor unit was designed to monitor the spatial temperature distribution at up to 108 positions inside the reaction zone at steady state. It was equipped with an external cooling jacket to assure that the limiting resistance for radial heat transfer was located within the catalyst packing. While performing the experiments, the technical challenge was the spatial detection of the temperature distribution in the fixed bed. By adjusting the benzene feed concentration and total volume flow, the location and extent of the arising temperature profiles could be varied. Furthermore, identical operation conditions and overall heat production were necessary to compare catalytic packings of different material and structural characteristics.

The effect of the specific surface area on the heat transport was studied by comparing sponge packings with different pore densities (ppi numbers). The results showed no significant effect on the temperature distribution inside the reaction zone for increased gas-solid interface areas. Since the flow rates for all experiments were comparatively low ($Re < 100$), a variation of the specific surface area had no effect on the convective heat transport inside the packings.

Strong effects on the temperature distribution were found for sponge parameters, which influence the conductive heat transport inside the solid network. These are the porosity of the packings and the solid thermal conductivity of the catalyst supports. Sponges with higher material content can enhance heat conduction because they exhibit thicker struts. Hence, it was possible to reduce the temperature profiles for packings with lower porosities at identical heat of reaction released. In order to study the influence of the solid thermal conductivity, sponge packings made of mullite ($\lambda_S = 4.4 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\lambda_S = 25.9 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) were compared at similar porosity. These experiments revealed the strongest influence on the heat transfer in catalytic sponge packings has the solid thermal conductivity. It was possible to significantly reduce the spatial temperature distribution as well as the hot-spot temperatures by using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ instead of mullite. It is worth mentioning that the variation of the conductive parameters affects not only the radial but also the axial heat transport.

Solid sponges exhibit a continuous solid structure. Accordingly, lower temperature profiles were found for sponge packings as compared to packed beds of particles with same specific surface area and solid thermal conductivity. This confirmed an improved conductive heat transport and therewith better heat removal from the reaction zone by using sponge catalysts. However, the temperature differences were less pro-

nounced than expected due to different packing morphologies. This might be explained by an enhanced thermal conduction between the particles as a consequence of the high nickel content in the outer shell of the spherical catalysts.

Heat transfer modeling of catalytic sponge packings

The aim of this work was the numerical description of the heat transport in catalytic sponge packings based on the data obtained from the polytropic experiments. For this purpose, a pseudo-homogeneous 2D reactor model was adapted to simulate axial and radial temperatures as well as concentration profiles in the reaction zone. The pseudo-homogeneous approach considers the solid and fluid as one continuous single phase with effective properties. The heat transfer was described by lumped correlations consisting of the effective two-phase thermal conductivity without forced convection and a flow-dependent contribution. Furthermore, the kinetic model for benzene hydrogenation was implemented for a precise calculation of the reaction rate.

Similar results were achieved in the spatial temperature distributions for the experimental and the simulated data. This confirmed a successful description of the heat transfer inside catalytic sponge packings by using the 2D reactor model. Therefore, it was important to consider the axial and radial heat transport individually. Two main parameters were identified as determinant for the description of the heat transport: the effective two-phase thermal conductivity without forced convection and the axial and radial dispersion coefficients. The latter enable a precise description of the convective contribution in the correlations for the effective two-phases thermal conductivity. Based on the results of the 2D reactor model, specific values of the above mentioned parameters were determined as a function of the packing material and porosity.

Simulation of catalytic sponge packings with high solid thermal conductivity

The experimental investigations revealed that the heat transfer in catalytic sponges is primarily affected by heat conduction within the solid structure. Additional simulations for packings composed of SiC and aluminum alloy were carried out to evaluate the potential of support materials with higher solid thermal conductivity. The results confirmed that it is possible to significantly reduce the temperature profiles in the reaction zone by using ceramic and metallic materials with higher solid thermal conductivity. In order to take full advantage of the material properties, an appropriate solid content in the packings is essential. However, currently available metallic sponge packings exhibit typically high porosities. To exploit the full potential of these sponges as an alternative catalyst support for highly exo- and endothermic reactions, it is necessary to optimize the fabrication process to produce sponge packings with higher solid content.

Project results and further investigations

The main achievement of this work was the development of heat transport correlations, which are essential for the design of tubular reactors loaded with catalytic sponges. In comparison to conventional packed beds of spherical shell-catalysts, sponge packings demonstrated an improved temperature control in the reaction zone at process-like conditions. Surprisingly, the results for packed beds of particles indicate that the temperature distribution inside the reaction zone is considerably influenced by heat conduction in the catalytic shell. In order to get a deeper insight, further investigations on packed beds with coatings of different thermal conductivities are required.

Until today, variations in the manufacturing process lead to deviations in the properties of solid sponges, such as porosity and solid thermal conductivity. This is one of the limiting factors for the application of sponges as alternative catalyst supports. Only if it is possible to assure consistent material properties, a reliable prediction of the heat transfer properties of catalytic sponges is possible by using the developed heat transport correlations. In this context, new technologies with minor fabrication tolerances, like additive manufacturing or 3D-printing, are an interesting alternative. In addition, this technique enables the creation of continuous solid structures with novel morphologies that can be used as catalyst supports. Since it was shown that heat conduction in the solid structure is dominant, these alternative structures might be beneficial for the heat transfer in catalytic reactors. For this, it is important to ensure an adequate solid content within the packings and to use materials with high solid thermal conductivity. Moreover, further investigations on the gap-free loading of alternative packings in tubular reactors are necessary for industrial application.

10 Literaturverzeichnis

1. Adler J., Standke G., *Offenzellige Schaumkeramik, Teil 1*, Keram. Z. 55, 9 (2003), 694-703.
2. Studart A. R., Gonzenbach U. T., Tervoort E., Gauckler L. J., *Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review*, J. Am. Ceram. Soc. 89, 6 (2006), 1771-1789.
3. Gibson L. J., *Mechanical behavior of metallic foams*, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 1 (2000), 191-227.
4. Edouard D., Lacroix M., Huu C. P., Luck F., *Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation*, Chem. Eng. J. 144, 2 (2008), 299-311.
5. Reitzmann A., Patcas F. C., Kraushaar-Czarnetzki B., *Keramische Schwämme - Anwendungspotenzial monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen*, Chem. Ing. Tech. 78, 7 (2006), 885-898.
6. Bianchi E., Heidig T., Visconti C. G., Groppi G., Freund H., Tronconi E., *An appraisal of the heat transfer properties of metallic open-cell foams for strongly exo-/endo-thermic catalytic processes in tubular reactors*, Chem. Eng. J. 198, (2012), 512-528.
7. Groppi G., Tronconi E., *Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange*, Chem. Eng. Sci. 55, 12 (2000), 2161-2171.
8. Twigg M. V., Richardson J. T., *Theory and applications of ceramic foam catalysts*, Chem. Eng. Res. Des. 80, A2 (2002), 183-189.
9. Dietrich B., *Pressure drop correlation for ceramic and metal sponges*, Chem. Eng. Sci. 74, (2012), 192-199.
10. Dietrich B., Schabel W., Kind M., Martin H., *Pressure drop measurements of ceramic sponges—Determining the hydraulic diameter*, Chem. Eng. Sci. 64, 16 (2009), 3633-3640.
11. Patcas F. C., Incera Garrido G., Kraushaar-Czarnetzki B., *CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads*, Chem. Eng. Sci. 62, 15 (2007), 3984-3990.
12. Richardson J. T., Peng Y., Remue D., *Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop*, Appl. Catal., A 204, 1 (2000), 19-32.
13. Giani L., Groppi G., Tronconi E., *Heat Transfer Characterization of Metallic Foams*, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 24 (2005), 9078-9085.
14. Richardson J. T., Remue D., Hung J. K., *Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer*, Appl. Catal., A 250, 2 (2003), 319-329.
15. Twigg M. V., Richardson J. T., *Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res. 46, 12 (2007), 4166-4177.

-
16. Mülheims P., Kraushaar-Czarnetzki B., *Temperature Profiles and Process Performances of Sponge Packings As Compared to Spherical Catalysts in the Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride*, Ind. Eng. Chem. Res. 50, 17 (2011), 9925-9935.
 17. Liu H., Yang D., Gao R., Chen L., Zhang S., Wang X., *A novel Na₂WO₄-Mn/SiC monolithic foam catalyst with improved thermal properties for the oxidative coupling of methane*, Catal. Commun. 9, 6 (2008), 1302-1306.
 18. Ciambelli P., Palma V., Palo E., *Comparison of ceramic honeycomb monolith and foam as Ni catalyst carrier for methane autothermal reforming*, Catal. Today 155, 1-2 (2010), 92-100.
 19. Lacroix M., Dreibine L., de Tymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégin D., Nguyen P., Pham C., Savin-Poncet S., Luck F., Ledoux M.-J., Pham-Huu C., *Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer–Tropsch synthesis catalyst*, Appl. Catal., A 397, 1-2 (2011), 62-72.
 20. Schildhauer T. J., Pangarkar K., van Ommen J. R., Nijenhuis J., Moulijn J. A., Kapteijn F., *Heat transport in structured packings with two-phase co-current downflow*, Chem. Eng. J. 185, (2012), 250-266.
 21. Peng Y., Richardson J. T., *Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations*, Appl. Catal., A 266, 2 (2004), 235-244.
 22. Edouard D., Huu T. T., Huu C. P., Luck F., Schweich D., *The effective thermal properties of solid foam beds: Experimental and estimated temperature profiles*, Int. J. Heat Mass Transfer 53, 19-20 (2010), 3807-3816.
 23. Dietrich B., Kind M., Martin H., *Axial two-phase thermal conductivity of ceramic sponges – Experimental results and correlation*, Int. J. Heat Mass Transfer 54, 11-12 (2011), 2276-2282.
 24. Brandstädter W. M., Kraushaar-Czarnetzki B., *Maleic Anhydride from Mixtures of n-Butenes and n-Butane: Simulation of a Production-Scale Nonisothermal Fixed-Bed Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 46, 5 (2007), 1475-1484.
 25. Brandstädter W. M., *Partial Oxidation of Raffinate II and other Mixtures of n-Butane and n-Butenes to Maleic Anhydride in a Fixed-Bed Reactor*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
 26. Grosse J., Dietrich B., Incera Garrido G., Habisreuther P., Zarzalis N., Martin H., Kind M., Kraushaar-Czarnetzki B., *Morphological Characterization of Ceramic Sponges for Applications in Chemical Engineering*, Ind. Eng. Chem. Res. 48, 23 (2009), 10395-10401.
 27. Incera Garrido G., Patcas F. C., Upper G., Türk M., Yilmaz S., Kraushaar-Czarnetzki B., *Supercritical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃*

- foams: Phase behaviour and catalytic performance*, Appl. Catal., A 338, 1-2 (2008), 58-65.
28. Mülheims P., Ritter A., Reitzmann A., Kraushaar-Czarnetzki B., *Performance and Kinetics of Flame-Made Vanadia/Titania Catalyst Nanoparticles in the Partial Oxidation of o-Xylene*, Ind. Eng. Chem. Res. 51, 43 (2012), 13980-13992.
 29. Horn R., Williams K., Degenstein N., Bitschlarsen A., Dallenogare D., Tupy S., Schmidt L., *Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium*, J. Catal. 249, 2 (2007), 380-393.
 30. Große J. F., *Über keramische Schwämme als Kolonneneinbauten - Grundlegende Untersuchungen zu Morphologie, Fluidynamik und Stoffübergang bei der mehrphasigen Durchströmung im Gegenstrom*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011.
 31. Zuercher S., Hackel M., Schaub G., *Kinetics of selective catalytic NO_x reduction in a novel gas-particle filter reactor (catalytic filter element and sponge insert)*, Ind. Eng. Chem. Res. 47, 5 (2008), 1435-1442.
 32. Zuercher S., Pabst K., Schaub G., *Ceramic foams as structured catalyst inserts in gas-particle filters for gas reactions—Effect of backmixing*, Appl. Catal., A 357, 1 (2009), 85-92.
 33. Durst F., Pickenäcker K., Trimis D., *Porenbrenner - Kompakte, emissionsarme Brenner mit großem Leistungsmodulationsbereich*, Gas Erdgas 138, 2 (1997), 116-123.
 34. Djordjevic N., Habisreuther P., Zarzalis N., *Flame Stabilization and Emissions of a Natural Gas/Air Ceramic Porous Burner*, Adv. Mat. Res. 47-50, (2008), 105-108.
 35. Djordjevic N., Habisreuther P., Zarzalis N., *A numerical investigation of the flame stability in porous burners employing various ceramic sponge-like structures*, Chem. Eng. Sci. 66, 4 (2011), 682-688.
 36. Djordjevic N., Habisreuther P., Zarzalis N., *Experimental Study on the Basic Phenomena of Flame Stabilization Mechanism in a Porous Burner for Premixed Combustion Application*, Energy Fuels 26, 11 (2012), 6705-6719.
 37. Djordjevic N., Habisreuther P., Zarzalis N., *Porous burner for application in stationary gas turbines: An experimental investigation of the flame stability, emissions and temperature boundary condition*, Flow Turbul. Combust. 89, 2 (2012), 261-274.
 38. Bucharsky E. C., Schell K. G., Oberacker R., Hoffmann M. J., *Preparation of Transparent Glass Sponges via Replica Method using High-Purity Silica*, J. Am. Ceram. Soc. 93, 1 (2010), 111-114.
 39. Bucharsky E. C., Schell K. G., Habisreuther P., Oberacker R., Zarzalis N., Hoffmann M. J., *Preparation of Optically Transparent Open-Celled*

-
- Foams and its Morphological Characterization Employing Volume Image Analysis*, Adv. Eng. Mater. 13, 11 (2011), 1060-1065.
40. Jacobi A., Bucharsky E. C., Schell K. G., Habisreuther P., Oberacker R., Hoffmann M. J., Zarzalis N., Posten C., *The application of transparent glass sponges for improvement of light distribution in photobioreactors*, J. Bioproc. Biotechniq. 2, 1 (2012), 113.
 41. Moreira E. A., Innocentini M. D. M., Coury J. R., *Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow*, J. Eur. Ceram. Soc. 24, 10-11 (2004), 3209-3218.
 42. Incera Garrido G., Patcas F. C., Lang S., Kraushaar-Czarnetzki B., *Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities*, Chem. Eng. Sci. 63, 21 (2008), 5202-5217.
 43. Gibson L. J., Ashby M. F., *Cellular Solids: Structure and Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
 44. Buciuman F. C., Kraushaar-Czarnetzki B., *Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. I. Adjustment and Description of the Morphology*, Ind. Eng. Chem. Res. 42, 9 (2003), 1863-1869.
 45. Inayat A., Freund H., Zeiser T., Schwieger W., *Determining the specific surface area of ceramic foams: The tetrakaidehedra model revisited*, Chem. Eng. Sci. 66, 6 (2011), 1179-1188.
 46. Weaire D., Phelan R., *A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces*, Philos. Mag. Lett. 69, 2 (1994), 107-110.
 47. Krishnan S., Garimella S. V., Murthy J. Y., *Simulation of Thermal Transport in Open-Cell Metal Foams: Effect of Periodic Unit-Cell Structure*, J. Heat Transfer 130, 2 (2008), 024503.
 48. Huu T. T., Lacroix M., Pham Huu C., Schweich D., Edouard D., *Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry*, Chem. Eng. Sci. 64, 24 (2009), 5131-5142.
 49. Kozeschnik E., *Treatment of heterogeneous nucleation*, Bildnachweis für die Tetrakaidekaeder-Struktur. Abgerufen am 19.06.2014; Webadresse: http://matcalc.tuwien.ac.at/wiki/doku.php?id=techpapers:nucleation:het_nucl_sites.
 50. Große J., Dietrich B., Martin H., Kind M., Vicente J., Hardy E. H., *Volume Image Analysis of Ceramic Sponges*, Chem. Eng. Technol. 31, 2 (2008), 307-314.
 51. Lacroix M., Nguyen P., Schweich D., Pham Huu C., Savin-Poncet S., Edouard D., *Pressure drop measurements and modeling on SiC foams*, Chem. Eng. Sci. 62, 12 (2007), 3259-3267.
 52. Giani L., Groppi G., Tronconi E., *Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 14 (2005), 4993-5002.
 53. Schwartzwalder K., Somers A. V., *Method of Making Porous Ceramic Articles*, Patent US Pat. No. 3090094, May 21, 1963.

54. Salvini V. R., Innocentini M. D. M., Pandolfelli V. C., *Optimizing permeability, mechanical strength of ceramic foams*, Am. Ceram. Soc. Bull. 79, 5 (2000), 49-54.
55. Zhu X. W., Jiang D. L., Tan S. H., *The control of slurry rheology in the processing of reticulated porous ceramics*, Mater. Res. Bull. 37, 3 (2002), 541-553.
56. Fourie J. G., Du Plessis J. P., *Pressure drop modelling in cellular metallic foams*, Chem. Eng. Sci. 57, 14 (2002), 2781-2789.
57. Inayat A., Schwerdtfeger J., Freund H., Körner C., Singer R. F., Schwieger W., *Periodic open-cell foams: Pressure drop measurements and modeling of an ideal tetrakaidecahedra packing*, Chem. Eng. Sci. 66, 12 (2011), 2758-2763.
58. Mancin S., Zilio C., Cavallini A., Rossetto L., *Pressure drop during air flow in aluminum foams*, Int. J. Heat Mass Transfer 53, 15-16 (2010), 3121-3130.
59. Liu J. F., Wu W. T., Chiu W. C., Hsieh W. H., *Measurement and correlation of friction characteristic of flow through foam matrixes*, Exp. Therm. Fluid Sci. 30, 4 (2006), 329-336.
60. Edouard D., Ivanova S., Lacroix M., Vanhaecke E., Pham C., Pham-Huu C., *Pressure drop measurements and hydrodynamic model description of SiC foam composites decorated with SiC nanofiber*, Catal. Today 141, 3-4 (2009), 403-408.
61. Innocentini M. D. M., Salvini V. R., Pandolfelli V. C., Coury J. R., *The permeability of ceramic foams*, Am. Ceram. Soc. Bull. 78, 9 (1999), 78-84.
62. Schlegel A., Benz P., Buser S., *Wärmeübertragung und Druckabfall in keramischen Schaumstrukturen bei erzwungener Strömung*, Wärme- und Stoffübertragung 28, 5 (1993), 259-266.
63. Innocentini M. D. M., Salvini V. R., Macedo A., Pandolfelli V. C., *Prediction of ceramic foams permeability using Ergun's equation*, Materials Research 2, 4 (1999), 283-289.
64. Dietrich B., *Thermische Charakterisierung von keramischen Schwammstrukturen für verfahrenstechnische Apparate*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2010.
65. Ergun S., *Fluid flow through packed columns*, Chem. Eng. Prog. 48, (1952), 89-94.
66. Groppi G., Giani L., Tronconi E., *Generalized Correlation for Gas/Solid Mass-Transfer Coefficients in Metallic and Ceramic Foams*, Ind. Eng. Chem. Res. 46, 12 (2007), 3955-3958.
67. Incera Garrido G., Kraushaar-Czarnetzki B., *A general correlation for mass transfer in isotropic and anisotropic solid foams*, Chem. Eng. Sci. 65, 6 (2010), 2255-2257.

-
68. Adler R., *Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren — Teil 1*, Chem. Ing. Tech. 72, 6 (2000), 555-564.
 69. Calmidi V. V., Mahajan R. L., *Forced Convection in High Porosity Metal Foams*, J. Heat Transfer 122, 3 (2000), 557.
 70. Younis L. B., Viskanta R., *Experimental determination of the volumetric heat transfer coefficient between stream of air and ceramic foam*, Int. J. Heat Mass Transfer 36, 6 (1993), 1425-1434.
 71. Tsotsas E., *Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen*, in *VDI Wärmeatlas*, Abschnitt Mh, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Springer, Berlin, 2006.
 72. Decker S., Durst F., Trimis D., Nemoda S., Stamatov V., Steven M., Becker M., Fend T., Hoffschmidt B., Reutter O., *Thermisch beaufschlagte Porenkörper und deren Durchströmungs- und Wärmeübertragungseigenschaften*, Abschlussbericht DFG Projekt DU 101/55-1, 2002.
 73. Dietrich B., Schell G., Bucharsky E. C., Oberacker R., Hoffmann M. J., Schabel W., Kind M., Martin H., *Determination of the thermal properties of ceramic sponges*, Int. J. Heat Mass Transfer 53, 1-3 (2010), 198-205.
 74. Coquard R., Loretz M., Baillis D., *Conductive Heat Transfer in Metallic/Ceramic Open-Cell Foams*, Adv. Eng. Mater. 10, 4 (2008), 323-337.
 75. Boomsma K., Poulikakos D., *On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam*, Int. J. Heat Mass Transfer 44, 4 (2001), 827-836.
 76. Paek J. W., Kang B. H., Kim S. Y., Hyun J. M., *Effective thermal conductivity and permeability of aluminum foam materials*, Int. J. Thermophys. 21, 2 (2000), 453-464.
 77. Abramenko A. N., Kalinichenko A. S., Burtser Y., Kalinichenko V. A., Tanaeva S. A., Vasilenko I. P., *Determination of the thermal conductivity of foam aluminum*, Journal of Engineering Physics and Thermophysics 72, 3 (1999), 369-373.
 78. Singh R., Kasana H. S., *Computational aspects of effective thermal conductivity of highly porous metal foams*, Appl. Therm. Eng. 24, 13 (2004), 1841-1849.
 79. Tsotsas E., *Wärmeleitfähigkeit von Schüttschichten*, in *VDI Wärmeatlas*, Abschnitt Dee, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Springer, Berlin, 2006.
 80. Edouard D., *The Effective Thermal Conductivity for "Slim" and "Fat" Foams*, AIChE J. 57, 6 (2011), 1646-1651.
 81. Bhattacharya A., Calmidi V. V., Mahajan R. L., *Thermophysical properties of high porosity metal foams*, Int. J. Heat Mass Transfer 45, 5 (2002), 1017-1031.

82. Calmidi V. V., Mahajan R. L., *The effective thermal conductivity of high porosity fibrous metal foams*, J. Heat Transfer 121, 2 (1999), 466-471.
83. Pereira J. C. F., Malico I., Hayashi T. C., Raposo J., *Experimental and numerical characterization of the transverse dispersion at the exit of a short ceramic foam inside a pipe*, Int. J. Heat Mass Transfer 48, (2005), 1-14.
84. Benz P., Hütter P., Schlegel A., *Radiale Stoffdispersionskoeffizienten in durchströmten keramischen Schäumen*, Wärme-und Stoffübertragung 29, (1993), 125-127.
85. Hackert C. L., Ellzey J. L., Ezekoye O. A., Hall M. J., *Transverse dispersion at high Peclet numbers in short porous media*, Exp. Fluids 21, 4 (1996),
86. Brenner G., Zeiser T., Durst F., *Simulation komplexer fluider Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, Chem. Ing. Tech. 74, 11 (2002), 1533–1542.
87. Djordjevic N., *Flammenstabilisierung durch Verbrennung in festen Schwämmen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011.
88. Koch D. L., Brady J. F., *Dispersion in fixed beds*, J. Fluid Mech. 154, (1985), 399-427.
89. Parthasarathy P., Habisreuther P., Zarzalis N., *Evaluation of longitudinal dispersion coefficient in open-cell foams using transient direct pore level simulation*, Chem. Eng. Sci. 90, (2013), 242-249.
90. Universität Stuttgart, *Bildnachweis für extrudierte Wabenkörper*, Onlineartikel des Instituts für Kunststofftechnik. Abgerufen am 06.12.14; Webadresse: www.k-zeitung.de.
91. Horn R., Degenstein N. J., Williams K. A., Schmidt L. D., *Spatial and temporal profiles in millisecond partial oxidation processes*, Catal. Lett. 110, 3-4 (2006), 169-178.
92. Farrauto R. J., Bartholomew C. H., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, London, 1997.
93. Keane M. A., Patterson P. M., *The Role of Hydrogen Partial Pressure in the Gas-Phase Hydrogenation of Aromatics over Supported Nickel*, Ind. Eng. Chem. Res. 38, 4 (1999), 1295-1305.
94. Franco H., Phillips M. J., *Gas Phase Hydrogenation of Benzene on Supported Nickel Catalyst*, J. Catal. 63, 2 (1980), 346-354.
95. Sica A., *Kinetic data from a pulse microcatalytic reactor-hydrogenation of benzene on a nickel catalyst*, J. Catal. 51, 1 (1978), 115-125.
96. Molina R., Poncelet G., *Hydrogenation of Benzene over Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Ni(II) Acetylacetonate*, J. Catal. 199, 2 (2001), 162-170.

-
97. Weissermel K., Arpe H.-J., *Industrielle Organische Chemie: bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
 98. Lakshmanan R., Rouleau D., *Kinetics of the vapour-phase hydrogenation of benzene over a supported nickel catalyst in a stirred-vessel reactor*, J. App. Chem. 20, 10 (1970), 312-319.
 99. Van Meerten R. Z. C., Coenen J. W. E., *Gas phase benzene hydrogenation on a nickel-silica catalyst. I. Experimental data and phenomenological description*, J. Catal. 37, 1 (1975), 37-43.
 100. Smeds S., Murzin D., Salmi T., *Kinetics of ethylbenzene hydrogenation on Ni/Al₂O₃*, Appl. Catal., A 125, 2 (1995), 271-291.
 101. Parmaliana A., Sawi M. E. L., Mento G., Fedele U., Giordano N., *A kinetic study of the hydrogenation of benzene over monolithic-supported platinum catalyst*, Appl. Catal. 7, 2 (1983), 221-232.
 102. Pushkarev V. V., An K. J., Alayoglu S., Beaumont S. K., Somorjai G. A., *Hydrogenation of benzene and toluene over size controlled Pt/SBA-15 catalysts: Elucidation of the Pt particle size effect on reaction kinetics*, J. Catal. 292, (2012), 64-72.
 103. Wang J., Huang L., Li Q., *Influence of different diluents in Pt/Al₂O₃ catalyst on the hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene*, Appl. Catal., A 175, 1-2 (1998), 191-199.
 104. Chou P., *Benzene hydrogenation over supported and unsupported palladium I. Kinetic behavior*, J. Catal. 107, 1 (1987), 129-139.
 105. Ali A.-G. A., Ali L. I., Aboul-Fotouh S. M., Aboul-Gheit A. K., *Hydrogenation of aromatics on modified platinum-alumina catalysts*, Appl. Catal., A 170, 2 (1998), 285-296.
 106. Poondi D., Albert Vannice M., *Competitive Hydrogenation of Benzene and Toluene on Palladium and Platinum Catalysts*, J. Catal. 161, 2 (1996), 742-751.
 107. Rousset J., *Hydrogenation of Toluene over γ -Al₂O₃-Supported Pt, Pd, and Pd-Pt Model Catalysts Obtained by Laser Vaporization of Bulk Metals*, J. Catal. 197, 2 (2001), 335-343.
 108. Slioor R. I., Kanervo J. M., Krause A. O. I., *Temperature Programmed Hydrogenation of Toluene*, Catal. Lett. 121, 1-2 (2007), 24-32.
 109. Cavani F., Trifiró F., *Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry*, Catal. Today 34, 3-4 (1997), 269-279.
 110. Motard R. L., Burke R. F., Canjar L. N., Beckmann R. B., *Kinetics of the catalytic hydrogenation of benzene on supported nickel and nickel oxide catalysts*, J. App. Chem. 7, (1957), 1-14.
 111. Canjar L. N., Manning F. S., *Note on the kinetics of the catalytic hydrogenation of benzene on a supported nickel catalyst*, J. App. Chem. 12, 4 (1962), 73-75.

112. Van Meerten R. Z. C., Coenen J. W. E., *Gas phase benzene hydrogenation on a nickel-silica catalyst IV. Rate equations and curve fitting*, J. Catal. 46, 1 (1977), 13-24.
113. Jiráček F., Pašek J., Horák J., *Hydrierungskinetik von benzol an nickelkatalysator auf aluminiumoxid*, Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 10 (1968), 3266-3279.
114. Parmaliana A., Mezzapica A., Crisafulli C., Galvagno S., Maggiore R., Giordano N., *Benzene hydrogenation on nickel/honeycomb catalysts*, React. Kinet. Catal. Lett. 19, 1-2 (1982), 155-160.
115. Barin I., *Thermochemical Data of Pure Substances, Part I*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993.
116. Thoméo J. C., Rouiller C. O., Freire J. T., *Experimental Analysis of Heat Transfer in Packed Beds with Air Flow*, Ind. Eng. Chem. Res. 43, 15 (2004), 4140-4148.
117. Mongkhonsi T., Lopez-Isunza H. F., Kershenbaum L. S., *The distortion of measured temperature profiles in fixed-bed reactors*, Chem. Eng. Res. Des. 70, (1992), 255-64.
118. Kuczynski M., Oyevaar M. H., Pieters R. T., Westerterp K. R., *Methanol synthesis in a countercurrent gas-solid-solid trickle flow reactor. An experimental study*, Chem. Eng. Sci. 42, 8 (1987), 1887-1898.
119. Jorge L. M., Jorge R. M., Giudici R., *Experimental and numerical investigation of dynamic heat transfer parameters in packed bed*, Heat Mass Transfer 46, 11-12 (2010), 1355-1365.
120. Berty J. M., *Reactor for Vapor-Phase Catalytic Studies*, Chem. Eng. Prog. 70, 5 (1974), 78-85.
121. Mülheims P., Marz S., Müller S. P., Kraushaar-Czarnetzki B., *Fitting Solid Sponges into a Reactor Tube Concerning the Partial Oxidation of o-Xylene as an Example*, Chem. Ing. Tech. 83, 3 (2011), 286-294.
122. Park D., Moon D. J., Kim T., *Steam-CO₂ reforming of methane on Ni/ γ -Al₂O₃-deposited metallic foam catalyst for GTL-FPSO process*, Fuel Process. Technol. 112, (2013), 28-34.
123. Giani L., Cristiani C., Groppi G., Tronconi E., *Washcoating method for Pd/ γ -Al₂O₃ deposition on metallic foams*, Appl. Catal., B 62, 1-2 (2006), 121-131.
124. Lang S., Türk M., Kraushaar-Czarnetzki B., *Novel PtCuO/CeO₂/ α -Al₂O₃ sponge catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX) prepared by means of supercritical fluid reactive deposition (SFRD)*, J. Catal. 286, (2012), 78-87.
125. Kotter M., *Herstellung von Tränkkatalysatoren als verfahrenstechnische Aufgabe*, Chem. Ing. Tech. 55, 3 (1983), 179-185.
126. Bartholomew C., *Chemistry of nickel-alumina catalysts*, J. Catal. 45, 1 (1976), 41-53.

-
127. Li C., Chen Y.-W., *Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method*, *Thermochim. Acta* 256, 2 (1995), 457-465.
 128. Salagre P., Fierro J. L. G., Medina F., Sueiras J. E., *Characterization of nickel species on several γ -alumina supported nickel samples*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 106, 1-2 (1996), 125-134.
 129. Loviat F., Czekaj I., Wambach J., Wokaun A., *Nickel deposition on γ - Al_2O_3 model catalysts: An experimental and theoretical investigation*, *Surf. Sci.* 603, 14 (2009), 2210-2217.
 130. Molina R., Poncelet G., *α -Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study*, *J. Catal.* 173, 2 (1998), 257-267.
 131. Richardson J. T., Lei M., Turk B., Forster K., Twigg M. V., *Reduction of model steam reforming catalysts: NiO/ α - Al_2O_3* , *Appl. Catal., A* 110, 2 (1994), 217-237.
 132. Mărginean P., Olariu A., *Effect of heat treatment on the properties of nickel/chromia and nickel/alumina catalysts*, *Appl. Catal., A* 140, 1 (1996), 59-72.
 133. Savva P. G., Goundani K., Vakros J., Bourikas K., Fountzoula C., Vattis D., Lycourghiotis A., Kordulis C., *Benzene hydrogenation over Ni/ Al_2O_3 catalysts prepared by conventional and sol-gel techniques*, *Appl. Catal., B* 79, 3 (2008), 199-207.
 134. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2 (1938), 309-319.
 135. Linsmeier K.-D., *Technische Keramik*, Die Bibliothek der Technik 208, Süddeutscher Verlag onpact GmbH, München, 2010.
 136. Boudart M., *Catalysis by Supported Metals*, *Adv. Catal.* 20, (1969), 153-166.
 137. Gates B. C., *Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis*, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 95, 3 (1995), 511-522.
 138. Jiracek F., Pasek J., Horak J., *Hydrierungskinetik von Benzol an Nickelkatalysator auf Aluminiumoxid*, *Collection Czechoslov. Chem. Common.* 33, (1968),
 139. Waters G., *Single Stage Aldol Condensation and Hydrogenation of Acetone to MIBK in the Gas Phase*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
 140. Orozco J. M., Webb G., *The adsorption and hydrogenation of benzene and toluene on alumina- and silica- supported palladium and platinum catalysts*, *Appl. Catal.* 6, 1 (1983), 67-84.
 141. Metaxas K. C., Papayannakos N. G., *Kinetics and Mass Transfer of Benzene Hydrogenation in a Trickle-Bed Reactor*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 21 (2006), 7110-7119.

142. Winterberg M., Tsotsas E., Krischke A., Vortmeyer D., *A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres*, Chem. Eng. Sci. 55, 5 (2000), 967-979.
143. Vortmeyer D., *Die mathematische Modellierung von Reaktions- und Austauschprozessen in durchströmten Festbetten unter Berücksichtigung von ungleichmäßigen Strömungsverteilungen*, Wärme- und Stoffübertragung 21, (1987), 247-257.
144. Yaws C. L., *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental Transport, Safety & Health Related Properties for Organic & Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, New York, 1999.
145. Kleiber M., Joh R., *Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften*, in *VDI Wärmeatlas*, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Springer, Berlin, 2006.
146. Span R., *Stoffwerte von Luft*, in *VDI Wärmeatlas*, Abschnitt DbB, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Springer, Berlin, 2006.
147. Coquard R., Rochais D., Baillis D., *Experimental investigations of the coupled conductive and radiative heat transfer in metallic/ceramic foams*, Int. J. Heat Mass Transfer 52, 21–22 (2009), 4907-4918.
148. Bianchi E., Heidig T., Visconti C. G., Groppi G., Freund H., Tronconi E., *Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient*, Catal. Today 216, (2013), 121-134.
149. Wallenstein M., Kind M., Dietrich B., *Radial two-phase thermal conductivity and wall heat transfer coefficient of ceramic sponges – Experimental results and correlation*, Int. J. Heat Mass Transfer 79, (2014), 486-495.
150. CeramTec, *Datenblatt: Keramische Werkstoffe*, abgerufen am 14.05.2014 von: www.ceramtec.com.
151. Alu-Verkauf.de, *Datenblatt verschiedener Aluminiumlegierungen*, abgerufen am 14.05.2014 von: www.alu-verkauf.de/Werkstoffe.
152. Ackman R. G., *Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons*, J. Gas Chromatogr. (1964), 173-179.
153. Emig G., Klemm E., *Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer, Berlin, 2005.
154. Weisz P. B., *Diffusivity of Porous Particles I. Measurements and significance for internal reaction velocities*, Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.) 11, (1957), 1-15.
155. Wen C. Y., Fan L. T., *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*, Chemical Processing and Engineering 3, Marcel Decker Inc., New York, 1975.

-
156. Mears D. E., *Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*, Ind. Eng. Chem. Proc. D. D. 10, 4 (1971), 541-547.
 157. Mears D. E., *On Criteria for Axial Dispersion in Nonisothermal Packed-Bed Catalytic Reactors*, Ind. Eng. Chem. Fund. 15, 1 (1976), 20-23.
 158. Ladenburger G., *2D-Simulation von Temperatur- und Konzentrationsprofilen für die Benzolhydrierung in einem mit katalytischen Schwämmen beaufschlagten PFR*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012.
 159. Gnielinski V., *Wärmeübertragung bei Queranströmung*, in *VDI Wärmeatlas*, Abschnitt Gf, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Springer, Berlin, 2006.
 160. DIN IEC 60584-1, *Thermoelemente - Teil 1: EMF Spezifikationen und Grenzabweichungen*, 2010.
 161. DIN EN 61515, *Mantelthermoelement-Leitungen und Mantelthermoelemente*, 1996.
 162. Wilke C. R., *A Viscosity Equation for Gas Mixtures*, J. Chem. Phys. 18, 4 (1950), 517.
 163. Mason E. A., Saxena S. C., *Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures*, Phys. Fluids 1, 5 (1958), 361.
 164. Hsu H.-W., Bird R. B., *Multicomponent diffusion problems*, AIChE J. 6, 3 (1960), 516-524.

11 Symbolverzeichnis

11.1 Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
a, b, c	m	Porenlänge
A_{BET}	m ² /g	(massenbezogene) spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller
A_{WC}	m ² /g	spezifische Oberfläche des <i>Washcoats</i>
A_B, A_C, A_H	l/bar	Anpassungsterm für Benzol, Cyclohexan und Wasserstoff
B_{Ni}	Gew.-%	Gewichtsbeladung metallisches Nickel in %
c_A	mol/m ³	Konzentration der Komponente A
$c_{B,0}$	Vol.-%	Benzoleingangskonzentration
c_B	Vol.-%	Benzolkonzentration
Δ_{RC_P}	kJ/(mol·K)	Differenz der molaren Wärmekapazitäten der Produkte und Reaktanden
$c_{p,f}$	kJ/(kg·K)	massenbezogene Wärmekapazität des Fluids
$\tilde{c}_{p,f}$	kJ/(mol·K)	molare Wärmekapazität des Fluids
$\tilde{c}_{p,i}$	kJ/(mol·K)	molare Wärmekapazität der Komponente i
d_c	mm	Zelldurchmesser
d_f	mm	Fensterdurchmesser
d_h	m	hydraulischer Durchmesser
d_P	mm	Kugel-/Partikeldurchmesser
d_{Pore}	mm	Porendurchmesser
d_R	mm	Reaktorinnendurchmesser
d_S	mm	Durchmesser Schwammkerze
d_{TC}	mm	Durchmesser Thermoelement
$D(r)$	-	Dämpfungsfaktor
$D_{ax,i}$	m ² /s	effektiver axialer Dispersionskoeffizient der Komponente i
$D_{Ni/WC}$	g/g, -	Massenverhältnis Nickel zu <i>Washcoat</i>

Lateinische Buchstaben

$D_{rad,i}(r)$	m^2/s	effektiver radialer Dispersionskoeffizient der Komponente i als $f(r)$
E	-	Anzahl aller experimentellen Werte
E_A	kJ/mol	Aktivierungsenergie der Reaktion
$E_{A,i}$	kJ/mol	Aktivierungsenergien der Reaktion ($i = Reak$; an der Katalysatoroberfläche), der Adsorption ($i = Ads$) und Desorption ($i = Des$) sowie für die Gesamtreaktion ($i = ges$)
$f_{i,Ethan}$	-	Korrekturfaktor der Komponente i bezüglich Ethan
$f_{i,n-Oktan}$	-	Korrekturfaktor der Komponente i bezüglich n-Oktan
f_M	-	Faktor zur Berechnung der 2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit
F	bar	mittlerer Fehler
F_{Ethan}	-	Fläche von Ethan im Chromatogramm
F_i	-	Fläche der Komponente i im Chromatogramm
$\Delta_R G^0$	J/mol	Änderung der Gibbs-Energie bei Standardbedingungen
$\Delta_R H$	kJ/mol	Reaktionsenthalpie bei Reaktionsbedingungen
$\Delta_R H^\theta$	kJ/mol	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen
\dot{H}	kJ/s	Enthalpiestrom
HV	V	Beschleunigungsspannung (REM-Analysen)
k	$mol/(kg \cdot s)$	Geschwindigkeitskoeffizient
k_i	$1/s$	Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion ($i = Reak$; an der Katalysatoroberfläche), der Adsorption ($i = Ads$) und Desorption ($i = Des$) sowie für die Gesamtreaktion ($i = ges$)
k_∞	$mol/(kg \cdot s)$	Frequenzfaktor
$k_{\infty,i}$	$1/s$	Frequenzfaktoren der Reaktion ($i = Reak$; an der Katalysatoroberfläche) sowie für die Adsorption ($i = Ads$) und Desorption ($i = Des$)
K	-	Gleichgewichtskonstante (allgemein)
K_p	-	Gleichgewichtskonstante (bezogen auf Partialdrücke), Einheit abhängig von der Stöchiometrie

K_{ax}	-	axialer Dispersionskoeffizient
K_{rad}	-	radialer Dispersionskoeffizient
$K_{M,ax}$	-	axialer (Massen-) Dispersionskoeffizient
K_1	m ²	Permeabilitätskoeffizient (viskoser Anteil)
K_2	m	Permeabilitätskoeffizient (Trägheitsanteil)
K_S	-	Steigungsparameter
l	mm	Steglänge
l_R	mm	Reaktorlänge
l_S	mm	Länge einer Schwammkerze
L	m	Gesamtlänge des Reaktors
m_{ges}	g	Gesamtmasse Träger, <i>Washcoat</i> und Nickelbeschichtung
m_{Ni}	g	Masse metallisches Nickel
m_T	g	Masse unbeschichteter Träger
$m_{T,WC}$	g	Gesamtmasse Träger und <i>Washcoat</i>
m_{WC}	g	Masse <i>Washcoat</i>
m_{AK}	kg	Masse an Aktivkomponente pro Schwammkerze
Δm_{AK}	Ma.-%	Faktor zur Anpassung der Masse an Aktivkomponente im Reaktor
M_{Ni}	g/mol	molare Masse Nickel
$M_{Ni-Nitrat}$	g/mol	molare Masse Nickelnitrat, Ni(NO ₃) ₂ · 2 H ₂ O
M_i, M_j	kg/mol	molare Massen der Komponenten i, j
n_B	mol	Stoffmenge Benzol
$\Delta \dot{n}_B$	mol/min	integral umgesetzter Stoffmengenstrom Benzol
\dot{n}_B	mol/min	Stoffmengenstrom Benzol
\dot{n}_C	mol/min	Stoffmengenstrom Cyclohexan
\dot{n}_i	mol/min	Stoffmengenstrom der Komponente i
p	bar	Druck
$p_{B,0}$	bar	Partialdruck Benzol am Reaktoreingang
p_B	bar	Partialdruck Benzol
p_C	bar	Partialdruck Cyclohexan

Lateinische Buchstaben

p_H	bar	Partialdruck Wasserstoff
$p_{i,fit}$	bar	berechnete (modellierte) Partialdrücke
$p_{i,exp}$	bar	experimentelle Partialdrücke
p_R	bar	Reaktordruck
p_0	bar	Referenzdruck
\dot{Q}_R	W und kW	(integral) freigesetzter Reaktionswärmestrom
\dot{Q}_{Wand}	W und kW	über die Reaktorwand abgegebener Wärmestrom
\dot{Q}	W und kW	Wärmestrom
r_B	mol/(kg·s)	massebezogene Reaktionsgeschwindigkeit von Benzol
r_C	mol/(kg·s)	massebezogene Reaktionsgeschwindigkeit von Cyclohexan
r_H	mol/(kg·s)	massebezogene Reaktionsgeschwindigkeit von Wasserstoff
r_i	mol/(kg·s)	massebezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i
r_P	mol/(m ³ ·s)	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente P
r	m	Laufvariable für die Reaktorsimulation in radiale Richtung
R	J/(mol·K)	ideale Gaskonstante
$RMR_{n-Oktan,Ethan}$	-	relativ molar response Faktor von n-Oktan bezüglich Ethan
s_{WC}	µm	Schichtdicke <i>Washcoat</i>
$S_{C,B}$	-	Reaktorselektivität zu Cyclohexan bezogen auf Benzol
S_V	m ² /m ³	volumenspezifische Oberfläche
S_M	m ² /g	massenspezifische Oberfläche
t	mm	Stegdurchmesser
t_R	min	Retentionszeit
T	°C und K	Temperatur
T_0	K	Eintrittstemperatur
T_{HS}	°C	Temperatur am Hot-Spot
ΔT_{HS}	°C	Temperaturdifferenz am Hot-Spot

T_{MB}	°C	mittlere Betttemperatur
T_N	°C	Temperatur bei Normbedingungen
T_R	°C	Reaktortemperatur
T_{SP}	°C	Siedetemperatur
T_W	K	Temperatur an der Innenseite der Reaktorwand
u_0	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
\bar{u}_0	m/s	gemittelte Leerrohrgeschwindigkeit
$u_0(r)$	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit am Eintritt als $f(r)$
$u_{0,M}$	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit an der Reaktormittelachse
U	1/min	Rotationsgeschwindigkeit
V	cm ³	Volumen
V_S	cm ³ und m ³	äußeres, geometrisches Volumen einer Schwammprobe/-Kerze
\dot{V}	ml/min	Volumenstrom
\dot{V}_0	ml/min	Eingangsvolumenstrom
\dot{V}_N	ml/min	Volumenstrom bei Normbedingungen
X	-	Umsatz
X_B	-	Benzolumsatz
x_i, x_j	-	Stoffmengenanteil der Komponenten i, j
y_0	-	Massenanteil am Reaktoreingang
$y_{B,0}$	-	Massenanteil Benzol am Reaktoreingang
y_i	-	Massenanteil der Komponente i
$Y_{1,B}, Y_{1,C}, Y_{1,H}$	1/bar	Modellparameter 1 für Benzol, Cyclohexan und Wasserstoff
$Y_{2,B}, Y_{2,C}, Y_{2,H}$	K	Modellparameter 2 für Benzol, Cyclohexan und Wasserstoff
z	m	Laufvariable für die Reaktorsimulation in axiale Richtung
Z	-	Zielfunktion

11.2 Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
$\delta_{bed,i}$	m ² /s	effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i im Bett
$\delta_{eff,i}$	m ² /s	effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i
δ_{ij}	m ² /s	binärer Diffusionskoeffizient (nach Fuller)
ε	-	Porosität
ε_B	-	relative Volumenänderung
ε_h	-	hydrodynamische Porosität der Packung
ε_n	-	Nennporosität (Herstellerangabe)
ε_t	-	totale Porosität des Schwamms
η_f	Pa·s	dynamische Viskosität des Fluids
η_{eff}	Pa·s	effektive dynamische Viskosität in der Randschicht
η_i, η_j	Pa·s	dynamische Reinstoff-Viskositäten der Komponenten i, j
τ_{mod}	kg·s/m ³	modifizierte Verweilzeit
θ	°	Beugungswinkel
λ_S	W/(m·K)	Feststoffwärmeleitfähigkeit
λ_f	W/(m·K)	Fluidwärmeleitfähigkeit
λ_i	W/(m·K)	Fluidwärmeleitfähigkeit der Komponente i
$\lambda_{2Ph,0}$	W/(m·K)	2-Phasen Ruhewärmeleitfähigkeit
$\lambda_{2Ph,ax}$	W/(m·K)	effektive axiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{2Ph,rad}$	W/(m·K)	effektive radiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{2Ph,eff}$	W/(m·K)	effektive 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{eff,0}$	W/(m·K)	effektive Wärmeleitfähigkeit ohne Durchströmung
Δv_i	-	Änderung der stöchiometrischen Koeffizienten der Komponenten $i, -$
ρ_f	kg/m ³	Fluiddichte

ρ_{WC}	g/cm^3	Dichte <i>Washcoat</i>
ρ_{SD}	g/cm^3	Scheindichte der Schwammprobe
ρ_{BD}	g/cm^3	bulk density, Messgröße der Quecksilberporosimetrie
ρ_{ASD}	g/cm^3	apparent skeletal density, Messgröße der Quecksilberporosimetrie

11.3 Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Einheit	Bedeutung
Bo	-	Bodenstein-Zahl
Nu	-	Nusselt-Zahl
Pe	-	Péclet-Zahl
Pe_0	-	molekulare Péclet-Zahl
Pr	-	Prantl-Zahl
Re	-	Reynolds-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
Sc	-	Schmidt-Zahl

11.4 Indizes und Abkürzungen

Index	Bedeutung
<i>aus</i>	am Rektorausgang bzw. austretend
<i>Ads</i>	<i>adsorbiert</i>
<i>ein, 0</i>	am Reaktoreingang bzw. eintretend
<i>exp</i>	experimentell
GGW	Gleichgewicht
<i>Max</i>	Maximalwert
<i>Reak</i>	Reaktion
<i>sim</i>	simuliert

Abkürzung	Bedeutung
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
BSE	Back Scattered Electrons (Detektor)
CFD	Computational Fluid Dynamics
CSTR	Continously Stirred Tank Reactor
CT	Computertomographie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
IR	Infrarot
KE	Katalysatorentwicklung
KNV	katalytischer Nachverbrenner
KB	Kugelbatch
MFC	Massendurchflussregler
MRI	Magnetic Resonance Imaging
ppi	pores per (linear) inch
PDF	Power Diffraction Files
PFR	Plug Flow Reactor
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Reg.	Regeneration
syn. Luft	synthetische Luft
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TR	Temperatur im inneren des Reaktors
TW	Temperatur in der Reaktorwand
TC	Thermocouple (Thermoelement)
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
XRD	Röntgendiffraktion (Analysemmethode)

12 Anhang

12.1 Angaben zu den Versuchsanlagen

12.1.1 Versuchsanlage mit Berty-Reaktor

Reaktoreinheit und katalytischer Nachverbrenner

Tabelle 12.1: Zusatzangaben einzelner Anlagenkomponenten.

Berty-Reaktor		Katalytischer Nachverbrenner	
Reaktorvolumen	120 ml	Katalysator	0,25 Gew.-% Pt auf γ -Al ₂ O ₃ ($dp = 6$ mm)
Vol. Katalysatorkorb	20 ml	Katalysatormasse	1,5 kg
max. Betriebstemperatur	450 °C	Betriebstemperatur	425 °C
max. Betriebsdruck	50 bar		

Reduktionsprogramm

Im Verlauf der Katalysatorentwicklung war es notwendig die *in situ* Aktivierungsmethode zu verändern. Abbildung 12.1 fasst beide Reduktionssequenzen zusammen.

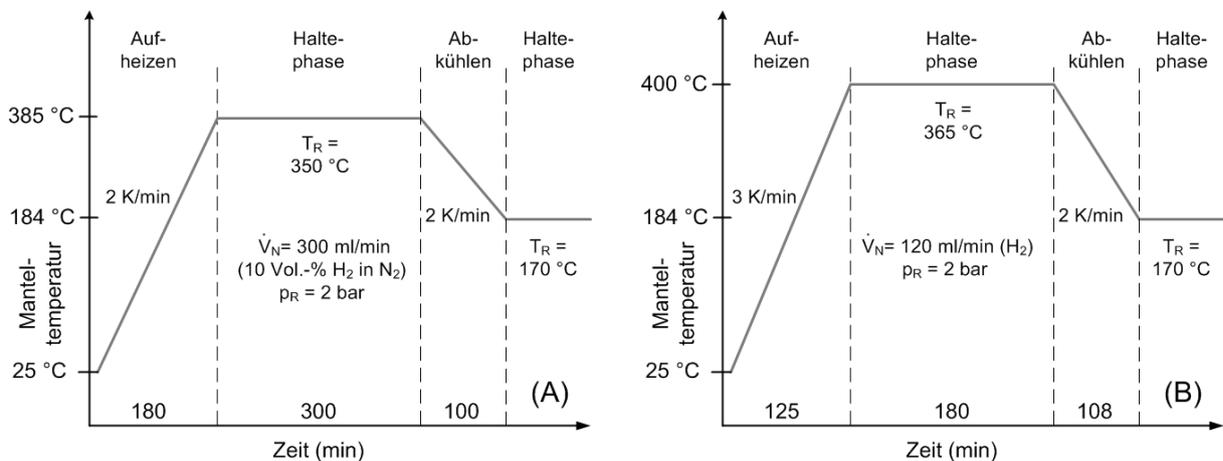


Abbildung 12.1: Reduktionsprogramm für die *in situ* Aktivierung im Berty-Reaktor.

(A) Abfolge vor der Weiterentwicklung; (B) endgültige Reduktionsmethodik.

Überprüfung des Reaktorverhaltens und der Kohlenstoffbilanz

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Benzolhydrierung wurde der Berty-Reaktor als kontinuierlich betriebener, ideal rückvermischter Rührkessel bilanziert (vgl. Kapitel 3.4). Um diese Annahme zu überprüfen, wurden in Vorgängerarbeiten Untersuchungen zur Verweilzeitverteilung mithilfe von Tracer-Experimenten durchgeführt

[139]. Dazu wurde der Reaktor zunächst mit Stickstoff durchströmt und zu einem definierten Zeitpunkt ($t = 0$) die Eduktdosierung auf CO_2 umgestellt. Die Systemantwort wurde durch das Messen der CO_2 -Konzentration am Reaktorausgang ermittelt. Durch Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem theoretischen Verweilzeitverhalten eines ideal rückvermischten Rührkessels war es möglich, die Idealität des Berty-Reaktors zu überprüfen. Die Versuche ergaben, dass für eine Reaktortemperatur von 350 °C und einem Druck von 10 bar bereits bei einer Rotordrehzahl von 2500 min^{-1} eine ideale Rückvermischung im Reaktionsraum sichergestellt ist. Zusätzlich wurde für die vorliegende Arbeit der Einfluss der Rotordrehzahl auf das Umsatzverhalten bei der Benzolhydrierung untersucht. Wie anhand Abbildung 12.2 (A) zu erkennen ist, kam es ab einer Rotordrehzahl von 2500 min^{-1} zu keiner weiteren Steigerung des Benzolumsatzes. Folglich konnte für die kinetischen Untersuchungen zur Benzolhydrierung, die durchweg bei einer Rotordrehzahl von $2800 - 3000\text{ min}^{-1}$ durchgeführt wurden, von einer idealen Rückvermischung im Reaktionsraum ausgegangen werden.

Die Ergebnisse zur Überprüfung des Reaktorverhaltens ohne Reaktion sind in Abbildung 12.2 (B) dargestellt. Grundsätzlich war eine pulsationsfreie, stationäre Verdampfung des Benzols möglich. Nach dem Umschalten vom Bypass- in den Reaktorbetrieb ist kein Rückgang des Stoffmengenstromes an Benzol bzw. Einbruch des CO_2 -Signals (nach dem KNV) zu erkennen. Weiterhin ergaben die Analysen der Gaszusammensetzung am Reaktoraustritt, dass keine Produkte im Reaktor gebildet wurden. Somit konnte eine Blindaktivität des Reaktors bzw. eine Auskondensation von Benzol im Bereich der Rotorkühlung ausgeschlossen werden.

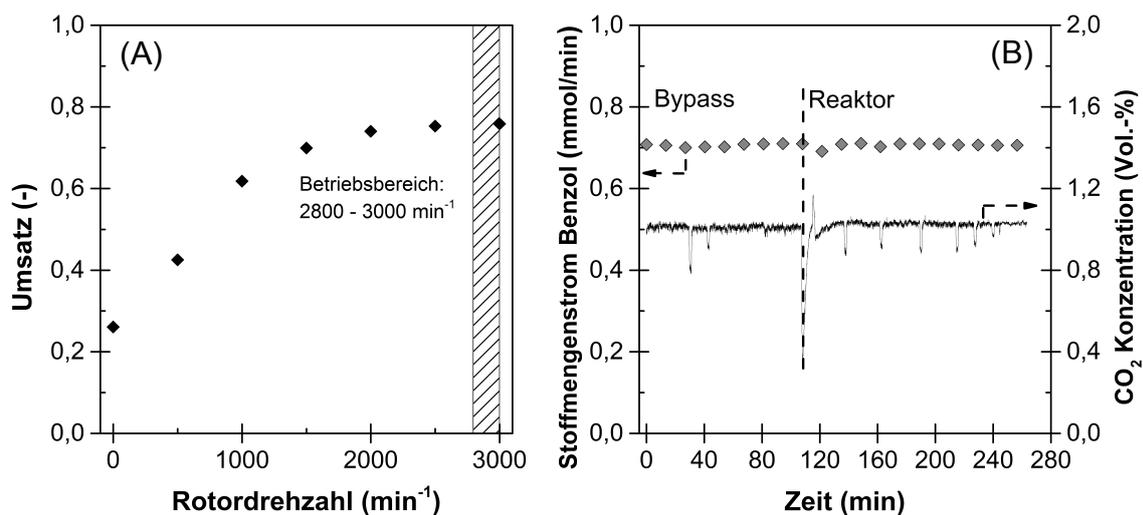


Abbildung 12.2: Überprüfung des Berty-Reaktors: (A) Einfluss der Rotordrehzahl auf den Umsatz, $\tau_{mod} = 18,1\text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$, $c_{B,0} = 5\text{ Vol.-%}$, $p_R = 4\text{ bar}$; (B) Blindversuch ohne Katalysator, $\dot{V}_N = 160\text{ ml/min}$; $c_{B,0} = 10\text{ Vol.-%}$, $p_R = 6\text{ bar}$.

12.1.2 Versuchsanlage mit polytropem Reaktor

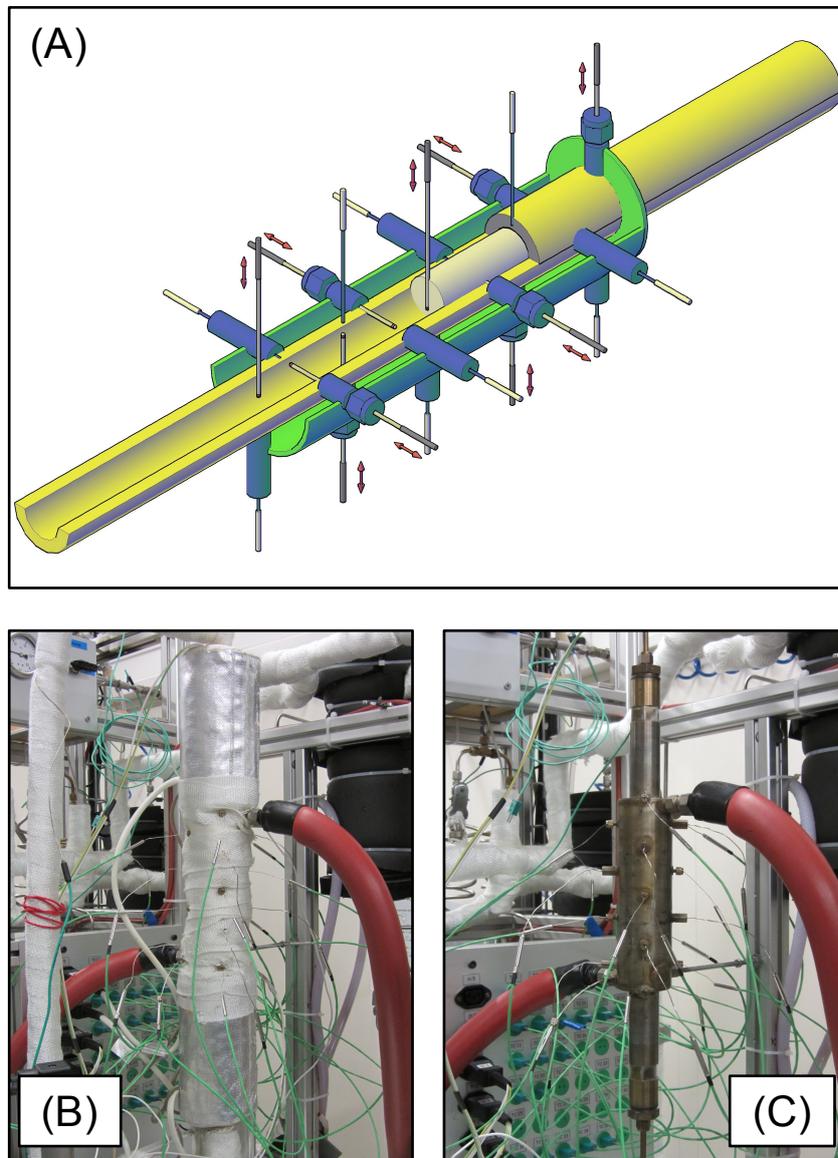
Reaktoreinheit

Abbildung 12.3: Polytroper Reaktor: (A) 3D-Schnittzeichnung, Darstellung der radial beweglichen Thermoelemente; (B) Abbildung mit Isolation, Heizmanschetten am Vor- und Nachlauf sowie Anschlussleitungen des Wärmeträgers; (C) ohne Isolation mit Thermoelementen zur Messung der Wand- und Reaktorinnentemperatur.

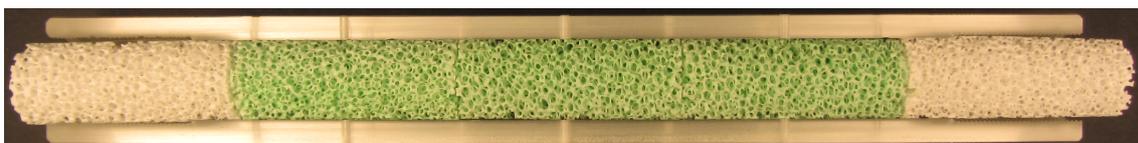
Anordnung der Schwammkerzen im polytropen Reaktor

Abbildung 12.4: α -Al₂O₃-Schwammpackung (20 ppi, $\epsilon_n = 0,80$) bestehend aus 3 Schwammkerzen mit Ein- und Auslaufzone. Träger mit Nickelnitrat beschichtet (vor Kalzinierung).

Durchführung der Regeneration

Die für die Regenerationssequenz verwendeten Betriebsbedingungen werden in Abbildung 12.5 zusammengefasst. Bevor diese automatisiert über Nacht durchgeführt werden konnte, musste die Reaktoreinheit wie folgt umgerüstet werden:

Vorbereitung der Reaktoreinheit

- Entfernen aller Thermoelemente und Teflondichtungen vom Reaktor
- Setzen der Platzhalter und Blindstopfen für die Thermoelemente und Verschließen der Reaktoreinheit, anschließender Drucktest
- Entleeren des Silikonöls und Spülen des Reaktormantels (Essigsäureethylester)
- Test und Aktivierung der elektrischen Beheizung am Reaktormantel
- Programmierung und Start der automatisierten Regeneration (über Nacht)

Vorbereitungen für den Messbetrieb

- Deaktivierung der el. Mantelheizung und Entfernen der Platzhalter und Blindstopfen
- Bestücken des Reaktors mit Thermoelementen mit Teflondichtungen
- Drucktest der Reaktoreinheit, anschließend Aufprägen des Reaktordrucks mit N₂
- Anschluss der Leitungen des Wärmeträgeröls und Aufheizen auf Betriebstemperatur
- Start der Versuchsreihen

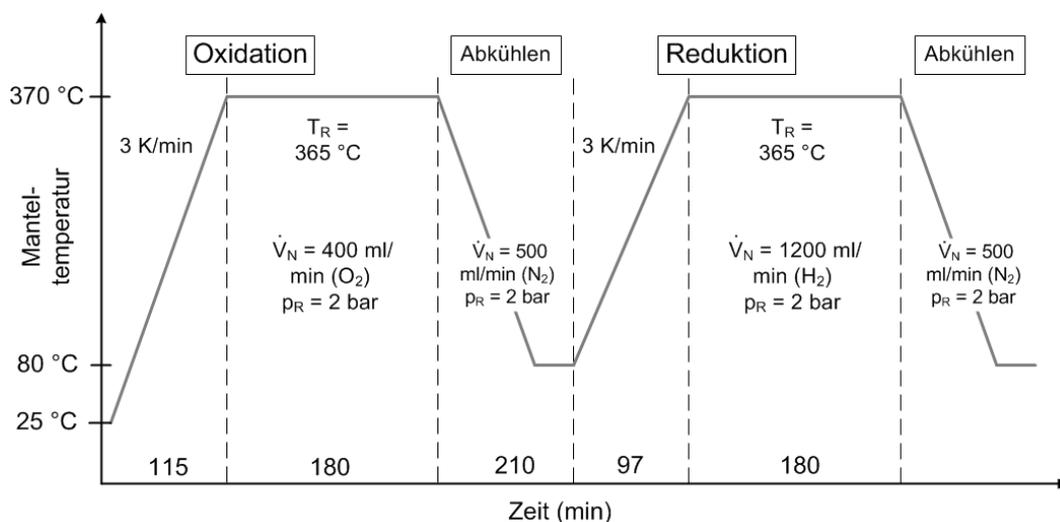


Abbildung 12.5: *In situ* Regenerationssequenz für den polytropen Reaktor.

12.1.3 Geräte und Methoden der Gasdosierung und –Analyse

GC-Analyse

Die quantitative Analyse der organischen Bestandteile des Edukt- und Produktgasstroms erfolgte mithilfe eines Gaschromatographen (GC) der von beiden Versuchsanlagen angesteuert werden konnte. Dies hatte den Vorteil, dass es zu keinen Abweichungen innerhalb der Messergebnisse aufgrund unterschiedlicher Analysege-

räte kommen konnte. In Tabelle 12.2 sind die Spezifikationen des GCs sowie die verwendete Analysenmethode zusammengefasst. Zu Beginn einer Messung wird mithilfe einer Ventilbox die gewünschte Versuchsanlage angewählt und die nachgeschaltete Probenschleife (6-Port Ventil) mit dem Gemisch aus Gasprobe und internem Standard (Ethan) durchströmt. Anschließend wird das Probenvolumen mit Helium in den Injektor geleitet und auf die Trennsäule gegeben. Durch unterschiedlich starke Wechselwirkung der Gaskomponenten mit dem Säulenmaterial wird die Probe in ihre Bestandteile aufgetrennt. Diese erreichen zu spezifischen Retentionszeiten (t_R) den Flammenionisationsdetektor (FID) und werden in einem Gemisch aus Wasserstoff und synthetischer Luft verbrannt und detektiert. Aus dem für jede Analyse erhaltenen Chromatogramm können die Stoffmengenströme in der jeweiligen Versuchsanlage berechnet werden (s. folgender Abschnitt).

Tabelle 12.2: Spezifikationen zum Gaschromatographen und der Analysenmethode.

Typ	Agilent, 6890N	Trägergas	Helium
Trennsäule	HP Plot/Q, 30m x 320 μ m x 20 μ m	Detektorgase	syn. Luft, 450 ml/min H ₂ , 40 ml/min He (Makeup), 45 ml/min
Detektor	FID	<i>Trennmethode (Gesamtdauer 13,5 min)</i>	
Temperatur Detektor	250 °C		
Temperatur Injektor	250 °C	Starttemperatur	120 °C
Splittverhältnis	1: 40	Heizrate	60 K/min auf 230 °C
Säulenvordruck	0,52 bar	Haltezeit	7,2 min
Säulenfluss	1 ml/min		

GC-Kalibrierung und Berechnung der Stoffmengenströme

Die für die Berechnung der Stoffmengenströme notwendigen Korrekturfaktoren sowie Retentionszeiten wurden experimentell ermittelt. Dazu wurden Kalibrierlösungen mit definierten Mengen an Benzol bzw. Cyclohexan und n-Oktan als flüssiger Zwischenstandard sowie Aceton als Lösungsmittel hergestellt und in den GC-Injektor eingespritzt und analysiert. Aus der Auftragung der Peakflächenverhältnisse Substanz i /n-Oktan über dem Stoffmengenverhältnis Substanz i /n-Oktan konnten die Korrekturfaktoren $f_{i,n\text{-Oktan}}$ bestimmt werden. Diese entsprechen der Steigung der Ausgleichsgeraden. Die Umrechnung der Korrekturfaktoren für den Zwischenstandard auf den im Versuchsbetrieb verwendeten GC-Standard Ethan erfolgte nach Ackmann [152] unter Verwendung des RMR -Faktors (relativ molar response). Dieser ergibt sich für die verwendeten Substanzen zu $RMR_{n\text{-Oktan},\text{Ethan}} = 4,21$ und wird wie folgt verrechnet:

$$f_{i,\text{Ethan}} = f_{i,n\text{-Oktan}} \cdot RMR_{n\text{-Oktan},\text{Ethan}} \quad (12.1)$$

Tabelle 12.3: Korrekturfaktoren und Retentionszeiten.

Substanz (i)	Korrekturfaktor ($f_{i,\text{Ethan}}$, -)	Retentionszeit (t_R , min)
Ethan	1	3,7 min
Benzol	3,24	7,9 min
Cyclohexan	3,11	8,2 min

Aus den Peakflächen für die Komponenten F_i und des Standards $F_{Ethanol}$, berechnet aus den Chromatogrammen der GC-Analysen, können unter Verwendung des bekannten Stoffmengenstroms $\dot{n}_{Ethanol}$ die unbekannten Stoffmengenströme in den Versuchsanlagen wie folgt berechnet werden:

$$\dot{n}_i = \frac{F_i \cdot \dot{n}_{Ethanol}}{F_{Ethanol} \cdot f_{i,Ethanol}} \quad (12.2)$$

Kalibrierung der Massendurchflussregler

Alle Massendurchflussregler (MFC) wurden mithilfe eines Seifenblasen Durchflussmessers (Fa. Gilian, Gilibrator 2) kalibriert, mit dem es möglich ist, Gasvolumenströme exakt zu bestimmen. Dazu wurden die MFCs bei definierten Fördermengen (zwischen 0 und 100 % Öffnung) betrieben und der Gasstrom gemessen. Aus der Auftragung der prozentualen Öffnung des MFCs über dem Normvolumenstrom kann eine Kalibriergerade zur späteren Berechnung der Gasfördermenge bestimmt werden.

Kalibrierung der CO₂-Gasanalysatoren

Die CO₂-Gasanalysatoren beider Versuchsanlagen wurden mithilfe von zertifizierten Prüfgasen kalibriert. Dazu wurden Gasgemische unterschiedlicher CO₂-Konzentration durch die Analysenkammer geleitet und der CO₂-Anteil bestimmt. Bei Abweichungen der Messwerte wurden die Analysengeräte durch Anpassung an den Sollwert des Prüfgases nachjustiert.

12.1.4 Spezifikationen der Einsatzstoffe

Tabelle 12.4: Spezifikation der eingesetzten Gase und Chemikalien. Hersteller: Air Liquide.

<i>Versuchsanlagen</i>		<i>Gaschromatograph (H₂ siehe linke Spalte)</i>	
Gas	Spezifikation	Gas	Spezifikation
H ₂	5.0	He	4.6
N ₂	5.0	Synthetische Luft	5.0 (20 ± 1 % Vol.-% O ₂)
O ₂	3.5	20 Vol.-% Ethan in N ₂ (GC Standard 1)	Ethan 2.5; N ₂ 5.0 (20,29 ± 0,41 Vol.-%)
Druckluft (Hausnetz)	öl- und wasserfrei	Ethan (GC Standard 2)	2.5
<i>Analysengeräte</i>		<i>Chemikalien (Edukte und zur GC-Kalibrierung)</i>	
Gas	Spezifikation	Substanz	Reinheit
5 Vol.-% O ₂ in N ₂	O ₂ 5.0 ; N ₂ 5.0 (O ₂ : 5 ± 0,1 % Vol.-%)	Benzol (VWR GmbH, Prolabo)	> 99,7 %
5 Vol.-% H ₂ in Ar	H ₂ 5.0 ; N ₂ 5.0 (H ₂ : 5,05 ± 0,1 % Vol.-%)	Cyclohexan (VWR GmbH, Prolabo)	> 99,5 %
		Aceton (Roth GmbH)	≥ 99,5 %
		n-Oktan (Merck KGaA)	≥ 99 %

12.2 Detailinformationen zu den Charakterisierungsmethoden

Tieftemperatur-Stickstoff-Sorption

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der eingesetzten Katalysatorträger wurden Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff bei 77 K aufgenommen und mittels BET-Methode ausgewertet. Um zuvor physisorbierte Moleküle von der Trägeroberfläche zu entfernen, wurden die Proben bei 350 °C für 9 Stunden im Vakuum ($p = 27$ mbar) ausgeheizt. Da die spezifische Oberfläche der Schwammträger im Vergleich zu üblichen Trägermaterialien gering ist, war es erforderlich, möglichst große Probenmengen zu analysieren, um verlässliche Messergebnisse zu erhalten. Dies machte ein grobes Zerstoßen der Schwammträger im Vorfeld notwendig. Der daraus resultierende Oberflächenzuwachs ist im Verhältnis zur spezifischen Oberfläche der Träger vernachlässigbar.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Vor Beginn der Analysen am Rasterelektronenmikroskop ist es notwendig, die zu untersuchende Probenoberfläche mit einer leitfähigen Beschichtung zu versehen. Hierfür wurde Platin mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht. Um für die Aufnahmen eine repräsentative Auswahl zu gewährleisten, wurden für jede Probe an mehreren Positionen REM-Bilder angefertigt. Hierfür wurde einerseits ein BSE-Detektor (back scattered electrons) eingesetzt, mit dem es möglich ist, Unterschiede in der Elementarzusammensetzung an der Probenoberfläche als Kontrast darzustellen. Atome mit höherer Ordnungszahl (im vorliegenden Fall Nickel) erscheinen dabei heller. Andererseits wurde ein SE-Detektor (secondary electrons) verwendet, der eine topographische Darstellung liefert und ein wesentlich höheres Auflösungsvermögen hat. Mithilfe der EDX-Analyse wurde die Elementzusammensetzung an spezifischen Positionen auf der Probenoberfläche untersucht. Die in Kapitel 4.4.3 und 12.5.4 gezeigten Linescans werden aus mehreren einzelnen EDX-Spektren (abhängig von der zu untersuchenden Distanz, zwischen 20 und 60 Analysen) entlang eines definierten Vektors aufgebaut. Zusätzlich wurden in einem weiteren Rasterelektronenmikroskop (Fa. FEI, Quanta 650 FEG) Aufnahmen von der Katalysatoroberfläche angefertigt. Dieses war ebenfalls mit einem EDX-System (Bruker, QUANTAX) ausgestattet. Die Ergebnisse sind im Kapitel 12.5.4 gezeigt.

Die in Kapitel 4.4.3 und im Anhang 12.5.4 gezeigten Schliffpräparate wurden mit folgendem Verfahren am Institut für Angewandte Materialien, Abteilung Werkstoffkunde (IAM-WK, KIT), hergestellt:

Einbettmittel: Kalteinbettssystem SpeciFix, Fa. Struers

Grobes Aufschleifen (mit Wasser):

- SiC-Schleifpapier: Körnung P320, Fa. Bühler
- Schleifsystem: MD Piano 220 und 600, Fa. Struers

Präparation (in Diamantsuspension):

- Schleifsystem: MD Largo/Allegro plus 9 μ , Fa. Struers
- Schleifsystem: MD DAC plus 3 μ , Fa. Struers

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrie (Analysengerät: Netzsch, STA 409) ermöglicht es, mithilfe einer Mikrowaage die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit zu erfassen. Hierdurch können Umwandlungsprozesse untersucht werden, die aufgrund thermischer Behandlung während der Katalysatorpräparation stattfinden. Auf diese Weise konnten die notwendigen Trocknungs- und Kalzinierungstemperaturen für die Herstellung der *Washcoat*- und Nickelbeschichtung festgelegt werden.

Analysenbedingungen:

Einwaage:	220 - 235 mg
Gasstrom:	16 ml/min synthetische Luft
Temperaturverlauf:	Aufheizen mit 2 K/min bis 550 °C, Haltezeit: 300 min; anschließendes Abkühlen auf Umgebungsbedingungen
Messbereich:	$\pm 12,5$ mg

Temperaturprogrammierte Oxidation und Reduktion (TPO und TPR)

Aufgrund des geringen Innendurchmessers des Quarzglasreaktors ($d_R = 11$ mm) war es für die temperaturprogrammierten Analysen notwendig, die Schwammproben grob zu zerstoßen, bevor sie eingewogen werden konnten. Weiterhin mussten die Massen-zahlen der zu untersuchenden Gaskomponenten für das Quadrupol Massenspektrometer festgelegt werden. Die Analysenbedingungen der automatisiert ablaufenden Mess-routinen waren wie folgt:

Analysenbedingungen TPO (frischer Katalysator):

Einwaage:	1,0 – 2,0 g
Spülen:	25 ml/min für 20 min mit He bei Raumtemperatur
Oxidation:	25 ml/min mit 5 Vol.-% O ₂ in N ₂
Temperaturverlauf:	Aufheizen mit 2 K/min bis 350 °C, Haltezeit: 60 min, weiteres Auf-heizen mit 2 K/min bis 500 °C, Haltezeit: 60 min; anschließendes Abkühlen auf Umgebungsbedingungen

Auswertung: Signalverläufe der Massenzahlen 16 (O₂), 17 (H₂O), 18 (H₂O), 30 (NO), 44 (CO₂), 46 (NO₂)

Analysenbedingungen TPO (verbraucher Katalysator):

Einwaage: ca. 1,0 g
 Spülen: 25 ml/min für 25 min mit He bei Raumtemperatur
 Oxidation: 10 ml/min mit reinem O₂
 Temperaturverlauf: Aufheizen mit 5 K/min bis 600 °C, Haltezeit: 120 min; anschließendes Abkühlen auf Umgebungsbedingungen
 Auswertung: Signalverläufe der Massenzahlen 17 (H₂O), 18 (H₂O), 44 (CO₂)

Analysenbedingungen TPR (frischer Katalysator):

Einwaage: 1,0 – 2,0 g
 Spülen: 25 ml/min bei 120 °C zur Entfernung von adsorbiertem H₂O
 Reduktion: 25 ml/min mit 5 Vol.-% H₂ in Ar
 Temperaturverlauf: Aufheizen mit 2 K/min bis 350 °C, Haltezeit: 300 min, weiteres Aufheizen mit 2 K/min bis 500 °C, Haltezeit: 60 min; anschließendes Abkühlen auf Umgebungsbedingungen
 Auswertung: Signalverläufe der Massenzahlen 2 (H₂), 17 (H₂O), 18 (H₂O)

Analysenbedingungen TPR (verbraucher Katalysator):

Einwaage: ca. 1,0 g
 Spülen: 25 ml/min für 25 min mit He bei Raumtemperatur
 Reduktion: 10 ml/min mit reinem H₂
 Temperaturverlauf: Aufheizen mit 5 K/min bis 750 °C, Haltezeit: 120 min, anschließendes Abkühlen auf Umgebungsbedingungen
 Auswertung: Signalverläufe der Massenzahlen 2 (H₂), 17 (H₂O), 18 (H₂O)

Quecksilberporosimetrie

Zur Bestimmung der Porosität der eingesetzten Schwammträger wurden Messungen mittels Quecksilberporosimetrie durchgeführt. Bei dieser Analysenmethode werden die nicht benetzenden Eigenschaften des Quecksilbers zur Charakterisierung der porösen Struktur genutzt. Erst durch das Aufprägen hoher Drücke ist es möglich, Quecksilber in das Porensystem der Probe zu pressen. Aus dem Zusammenhang des angelegten Drucks und der intrudierten Menge an Quecksilber können die Porenradienverteilung und die Porosität berechnet werden. Zur Bestimmung der hydrodynamischen Porosität ε_h sowie der totalen Porosität ε_t wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$\rho_{SD} = \frac{m_T}{V_S} \quad (12.3)$$

$$\varepsilon_h = 1 - \frac{\rho_{SD}}{\rho_{BD}} \quad (12.4)$$

$$\varepsilon_t = 1 - \frac{\rho_{SD}}{\rho_{ASD}} \quad (12.5)$$

- mit:
- m_T Masse des Schwammträgers, g
 - V_S äußeres, geometrisches Volumen der Schwammprobe, cm³
 - ρ_{SD} Scheindichte der Schwammprobe, g/cm³
 - ρ_{BD} bulk density, g/cm³
Entspricht der Dichte der Schwammstege. Hierbei wird die Trägermasse auf das Volumen der Stege bezogen, die noch nicht mit Quecksilber gefüllt sind.
 - ρ_{ASD} aparent skeletal density, g/cm³
Entspricht der Feststoffdichte. Hierbei wird die Trägermasse auf das Volumen der Keramik bezogen. Alle zugänglichen Poren und Hohlräume sind dabei mit Quecksilber gefüllt.

Pyknometrie

Die He-Pyknometrie (Analysengerät: Micromeritics, AccuPyc 1330) diente der Dichtebestimmung des für die poröse Deckschicht verwendete γ -Al₂O₃. Dafür wurde das eingesetzte Böhmit zunächst durch Kalzinieren in γ -Al₂O₃ Pulver überführt. Durch den Einsatz von Helium als Verdrängungsmedium können bei der Pyknometrie auch hochporöse Materialien analysiert werden.

Röntgendiffraktometrie XRD

Die Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie wurden im Reflexionsmodus unter Verwendung einer Cu-K α Röntgenquelle durchgeführt. Dabei betrug die Beschleunigungsspannung 45 kV, der Röhrenstrom 0,650 mA. Jedes Diffraktogramm wurde bei einem Einfallswinkel von $\theta_1 = \theta_2 = 12^\circ$ begonnen und setzt sich aus 4 Frames á $2\theta = 23^\circ$ zusammen. Die Messzeit für jeden Frame betrug 180 s. Die verwendeten Referenzpattern wurden der Datenbank des International Center for Diffraction Data (ICDD) entnommen und sind in Tabelle 12.5 zusammengefasst.

Tabelle 12.5: Liste der Powder Diffraction Files (PDF).

Verbindung	Kennung Referenzpattern
Mullit	01-079-1456
α -Al ₂ O ₃	01-070-5679
γ -Al ₂ O ₃	00-050-0741
NiO	03-065-6920
Ni ₂ O ₃	00-014-0481
NiAl ₂ O ₄	00-010-0339

12.3 Zusatzinformationen zur Katalysatorbeschichtung

12.3.1 Abbildungen unbeschichteter Schwammträger

In Abbildung 12.6 sind die eingesetzten Schwammträger mit variierender ppi-Zahl und unterschiedlichem Material mit einer Nennporosität von $\varepsilon_n = 0,80$ abgebildet. Auf die Darstellung der Trägerstrukturen höherer Porosität wurde verzichtet, da die Unterschiede in Abbildungen nicht erkennbar sind.

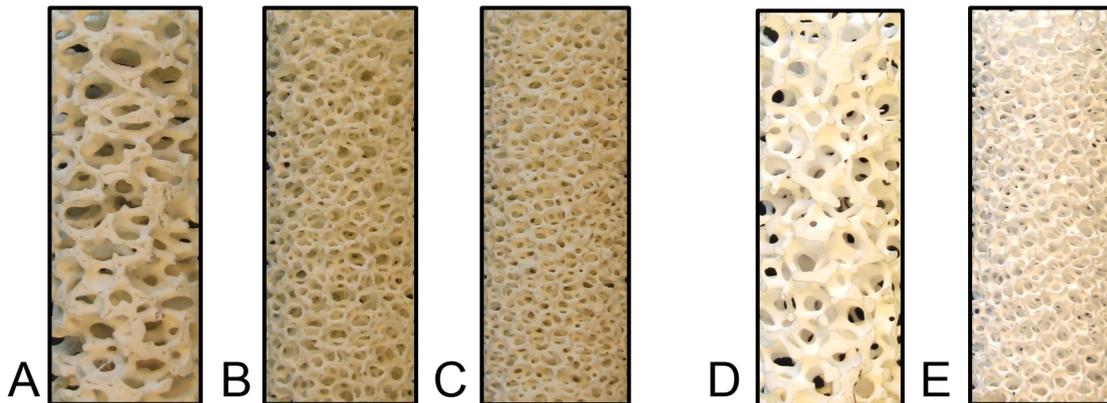


Abbildung 12.6: Eingesetzte Schwammträger vor der Katalysatorbeschichtung ($\varepsilon_n = 0,80$). Mullit: (A) 10 ppi (B) 20 ppi (C) 30 (ppi); α -Al₂O₃: (D) 10 ppi (E) 20 ppi.

12.3.2 Angaben zum Beschichtungsvorgang

In Tabelle 12.6 sind die während der Katalysatorpräparation durchlaufenen Präparationsschritte detailliert zusammengefasst.

Tabelle 12.6: Zusatzangaben zur Katalysatorpräparation.

Präparationsschritt	Vorgang	Detailangaben / Hilfsmittel
Formgebung	Rundscheifen der Schwammkerzen Einbringung radialer Bohrungen und Nuten 2 x Reinigen Trocknen (12 h)	→ Für die Thermoelemente → Ultraschallbad (Aceton/H ₂ O) → Trockenschrank
Washcoat-Beschichtung	Tränken (30 min) Entfernen des überschüssigen Sols Trocknen (2 h) Kalzinierung (3 h bei 550 °C)	→ wäss. Böhmit-Sol (10 – 30 Gew.-%) → definierter Stickstoffstrom → Gebläse mit kalter Luft → Heizrate: 3 °C/min
Imprägnierung der Aktivkomponente	Einlegen in Vorläufer-Lösung (20 h) Entfernen der überschüssigen Lösung Trocknen (30 min) Trocknen (150 h) 1- und 2-fache Kalzinierung (3 h)	→ Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O (0,5 – 2 molar) → definierter Stickstoffstrom → Gebläse mit kalter Luft → Trockenschrank → Heizrate: 3 °C/min

Anmerkungen

Vorbereitung der Schwammproben

- Die Formgebung der Schwammkerze sowie das Fräsen der Nuten erfolgte mithilfe einer Trennschleifmaschine mit Diamantsägeblatt (Fa. Arnold)
- Um eine möglichst exakte Passung der zylindrischen Träger zu gewährleisten, wurde das Außenmaß der Schwammkerzen während des Schleifvorgangs mehrfach mit dem Innendurchmesser des Reaktionsrohres abgeglichen
- Das Bohren der radialen Löcher erfolgte mithilfe einer Glasbohrmaschine mit Diamantbohrkopf (Fa. Effgen, $\varnothing = 1,8$ mm)

Washcoat-Beschichtung

- Die Partikelsuspensionen wurden nach Herstellungsvorschrift angesetzt
- Um Veränderungen der Viskosität durch zu lange Standzeiten zu vermeiden, wurde für jeden Beschichtungsgang eine neues Sol verwendet
- Nach Rühren des Sols für 30 min wurde der pH-Bereich überprüft (pH = 3 – 4)

Kugelbeschichtung

- Zur Herstellung der Kugelkatalysatoren wurde je eine Anzahl an Kugelträger, deren geometrische Oberfläche in Summe der einer Schwammkerze entsprach, gemeinsam beschichtet
- Auf diese Weise war ein Vergleich der Beschichtungsmenge zu Schwammträgern möglich; folglich waren für eine Katalysatorpackung 3 Kugelbatches (KB) notwendig
- Das Anätzen der Trägeroberfläche mit Königswasser erfolgte bei 80 °C mit einer Einwirkdauer von 3 Stunden; anschließend wurde gründlich mit demin. H₂O gespült

Verwendete Substanzen

Tabelle 12.7: Spezifikationen der Substanzen für die Katalysatorherstellung.

Substanz	Hersteller	Spezifikation/Reinheit
Aceton	Roth GmbH	$\geq 99,5$ %
Disperal	Sasol Germany GmbH	AlO(OH), Pseudoböhmit
Salpetersäure	Merck KGaA	65 Gew.-%, zur Analyse
Salzsäure	VWR GmbH, Prolabo	37 Gew.-%, zur Analyse
Ni(NO ₃) ₂ x 6 H ₂ O	Merck KGaA	zur Analyse
demin. H ₂ O	Hausnetz	Leitfähigkeit: 4,8 μ S/cm

12.3.3 Einspannvorrichtungen für die Katalysatorherstellung

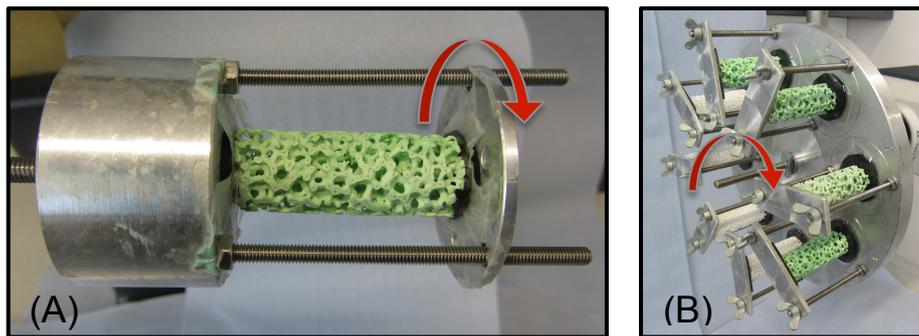


Abbildung 12.7: (A) Zur Entfernung der Restlösungen mit definiertem Stickstoffstrom ($U = 60 \text{ min}^{-1}$); (B) Drehteller zum anschließenden Trocknen ($U = 30 \text{ min}^{-1}$).

12.3.4 Kalzinierungsprogramme

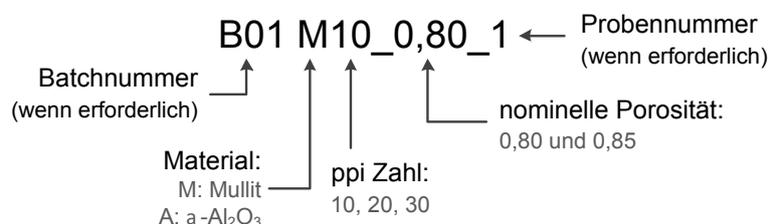
Tabelle 12.8: Programme für die Kalzinierung im Muffelofen unter Luftatmosphäre.

<i>Washcoat Kalzinierung</i>		<i>Nickelnitrat Kalzinierung (Katalysatorentwicklung)</i>	
Heizrate	3 K/min auf 550 °C	Heizrate	3 K/min auf 350 °C
Haltezeit	180 min	Haltezeit	200 min
<i>Nickelnitrat Kalzinierung Schritt 1 (Erweiterte Methode)</i>		<i>Zweiter Kalzinierungsschritt (Erweiterte Methode)</i>	
Heizrate	3 K/min auf 350 °C	Heizrate	3 K/min auf 450 °C
Haltezeit	200 min	Haltezeit	200 min

12.4 Übersicht der eingesetzten Katalysatoren

12.4.1 Auswahl und Bezeichnung der Katalysatoren

In den folgenden Übersichtstabellen sind die für die vorliegende Arbeit verwendeten Beschichtungsproben und Katalysatoren zusammengefasst. Um eine bessere Unterscheidung der strukturellen Merkmale der Träger zu ermöglichen, wird darin die folgende Nomenklatur verwendet:



Weiterhin wird für die Proben die für die Katalysatorentwicklung hergestellt wurden das Kürzel KE verwendet. Bei sphärischen Trägern steht das Kürzel KB für Kugelbatch. Ferner werden $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit einem Partikeldurchmesser von $d_p = 6 \text{ mm}$ mit A6, solche mit $d_p = 3 \text{ mm}$ mit A3 bezeichnet.

12.4.2 Proben für die Katalysatorentwicklung (Kapitel 4)

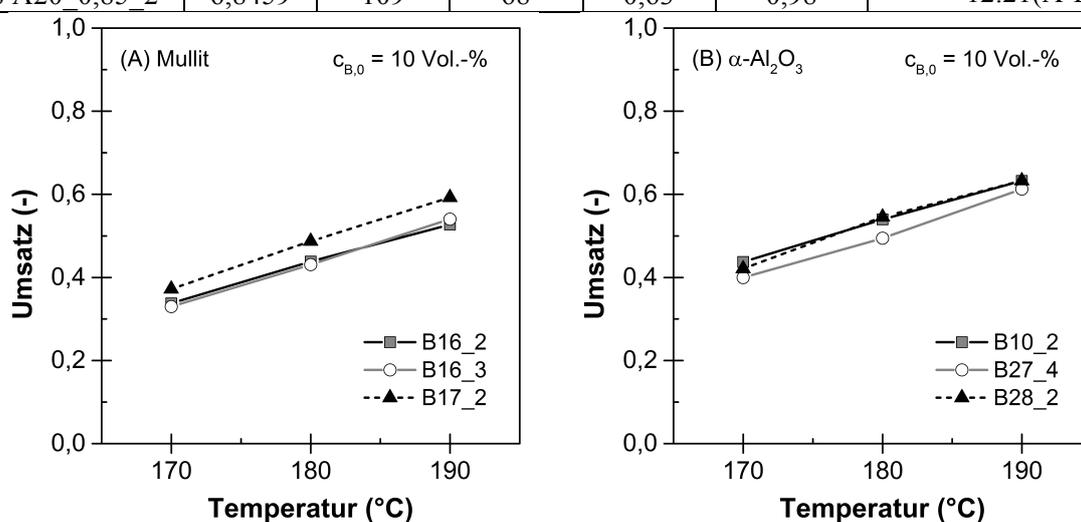
Tabelle 12.9: Katalysator- und Beschichtungsproben für die Katalysatorentwicklung.
Zur besseren Lesbarkeit sind die abgeschiedenen Massen hier in mg angegeben.

Bezeichnung	Leergewicht (g)	Masse γ -Al ₂ O ₃ (mg)	Masse Nickel (mg)	$D_{Ni/WC}$ (-)	Verwendung
<i>Katalysatordeaktivierung und -Stabilisierung</i>					
B03 M10_0,80_1	8,02	61,6	37,7	0,61	Abb. 4.3 (A)
B03 M10_0,80_2	8,19	60,9	39,9	0,65	Abb. 4.3 (A)
B03 M10_0,80_4	8,54	70,7	40,0	0,57	Abb. 4.3 (A)
B05 M10_0,80_5	8,97	64,6	68,9	1,07	Abb. 4.3 (A)
B05 M10_0,80_7	9,91	67,4	77,1	1,14	Abb. 4.3 (A)
B05 M10_0,80_8	10,92	71,1	86,6	1,22	Abb. 4.3 (A)
B01 M10_0,80_5	7,90	65,9	54,8	0,83	Abb. 4.3 (B + C)
B01 M10_0,80_7	9,39	72,1	60,7	0,84	Abb. 4.3 (B + C)
B01 M10_0,80_8	9,60	71,2	58,7	0,82	Abb. 4.3 (B + C)
B02 M10_0,80_1	7,57	54,5	53,4	0,98	Abb. 12.11 (B)
B02 M10_0,80_6	8,64	59,0	56,4	0,96	Abb. 4.4, 12.11 (B)
B02 M10_0,80_8	9,05	63,8	60,6	0,95	Abb. 12.11 (B)
B04 M10_0,80_5	8,15	55,9	57,6	1,03	Abb. 12.12
B04 M10_0,80_6	8,56	59,0	63,0	1,07	Abb. 12.12
B04 M10_0,80_7	8,80	56,7	60,7	1,07	Abb. 12.12
KE17 M10_0,80	9,67	111,0	96,4	0,87	Abb. 12.11 (A)
<i>REM- und EDX-Analysen</i>					
B08 M20_0,80_5	8,12	76,2	105,8	1,39	Abb. 4.6 (A), 12.13, 12.14 (A)
B30 M10_0,80_1	8,25	86,9	70,5	0,81	Abb. 4.6(B), 12.14(B)
B21 A10_0,80_4	9,47	108,1	58,2	0,54	Abb. 4.6(C), 12.14(C)
<i>XRD-Analysen</i>					
B27 A10_0,85_1	6,89	97,7	58,6	0,60	Abb. 4.7 (A)
B30 M10_0,80_1	8,25	86,9	70,5	0,81	Abb. 4.7 (B)
B24 M30_0,80_1	7,23	124,2	-	-	Abb. 12.15
B26 M10_0,80_4	9,62	126,5	70,6	0,56	Abb. 12.16
<i>Einfluss Massenverhältnis $D_{Ni/WC}$</i>					
KE04 M10_0,80	3,68	33,8	27,8	0,82	Abb. 4.5
KE05 M10_0,80	4,26	36,3	7,8	0,22	Abb. 4.5
KE06 M10_0,80	3,57	37,4	16,5	0,44	Abb. 4.5
KE07 M10_0,80	3,64	26,9	18,4	0,69	Abb. 4.5
KE08 M10_0,80	3,54	14,1	13,7	0,97	Abb. 4.5
KE09 M10_0,80	3,59	14,0	15,2	1,09	Abb. 4.5
<i>Festlegung der Aktivierungsbedingungen, Trocknungsversuche und weitere Testmessungen</i>					
KE10 M10_0,80	1,41	12,2	9,8	0,80	Abb. 12.2 (A)
KE11 M10_0,80	3,63	38,1	50,5	1,33	Abb. 12.9 (A)
KE12 M10_0,80	4,05	37,4	41,8	1,12	Abb. 12.9 (B)
KE13 M10_0,80	3,64	38,4	30,7	0,80	Abb. 12.9 (B)
KE14 M10_0,80	4,48	49,0	48,6	0,99	Abb. 12.9 (B)
KE15 M10_0,80	3,36	10,1	63,2	6,26	Abb. 12.10 (A)
KE16 M10_0,80	3,68	33,8	27,8	0,82	Abb. 12.10 (B)

12.4.3 Katalysatoren für die isothermen Messungen (Kapitel 5)

Tabelle 12.10: Katalysatorproben für die Messung zur Bestimmung der Reaktionskinetik. Zur besseren Lesbarkeit sind die abgeschiedenen Massen hier in mg angegeben.

Bezeichnung	Leergewicht (g)	Masse γ -Al ₂ O ₃ (mg)	Masse Nickel (mg)	$D_{Ni/WC}$ (-)	B_{Ni} (Gew.-%)	Verwendung
<i>Mullit-Katalysatoren</i>						
B16 M10 0,80 2	7,5734	99	65	0,65	0,84	5.1, 5.2 (A+B), 5.4 (A-D), 5.6 (A), 12.8 (A), 12.19 (A-F), 12.20
B16 M20 0,80 3	7,6832	101	71	0,70	0,91	
B17 M20 0,85 2	6,1153	104	69	0,66	1,11	
<i>Al₂O₃-Katalysatoren</i>						
B10 A20 0,80 2	8,0896	108	74	0,68	0,90	5.2 (A+B), 5.5 (A-D), 5.6 (B), 12.8 (B), 12.21(A-D)
B27 A10 0,85 4	7,5219	91	59	0,65	0,78	
B28 A20 0,85 2	6,8459	109	68	0,63	0,98	

Abbildung 12.8: Überprüfung der Vergleichbarkeit der Katalysatoraktivität vor Durchführung der kinetischen Untersuchungen: (A) Mullit-Katalysatoren, $\tau_{mod} = 11,1 - 11,6 \text{ kg s/m}^3$, $p_R = 6 \text{ bar}$; (B) α -Al₂O₃-Katalysatoren, $\tau_{mod} = 11,3 - 12,3 \text{ kg s/m}^3$, $p_R = 6 \text{ bar}$.

12.4.4 Katalysatoren für die polytropen Messungen (Kapitel 6 und 7)

Tabelle 12.11: Übersicht der Mullit-Katalysatoren für Kapitel 6 und Anhang 12.8.

Kennung	Leermasse Träger (g)	Leermasse Packung (g)	Washcoat Masse pro Kerze (mg)	Washcoat Masse pro Packung (mg)	Nickel Masse pro Kerze (mg)	Nickel Masse pro Packung (mg)	Massenverhältnis Ni/WC $D_{Ni/WC}$ (-)
B19 M10 0,80	8,45/8,30/8,17	24,92	97/112/106	315	70/62/72	204	0,65
B26/30 M10 0,80	8,81/8,89/8,68	26,37	104/101/106	311	76/71/72	219	0,70
B30/37 M10 0,80	8,46/8,93/8,93	26,32	114/101/105	320	90/91/100	281	0,88
B20 M10 0,85	6,45/6,68/6,43	19,55	100/105/105	311	64/64/63	191	0,62
B16 M20 0,80	6,87/7,68/8,53	23,09	95/101/109	305	60/71/71	202	0,66
B17 M20 0,85	5,81/5,89/6,12	17,81	110/109/104	323	68/66/69	203	0,63
B14 M30 0,80	7,95/7,96/7,83	23,74	87/88/84	258	59/60/56	175	0,68
B18 M30 0,85	6,05/5,98/6,06	18,08	97/91/101	289	71/63/70	204	0,70

Übersicht der eingesetzten Katalysatoren

Tabelle 12.12: Übersicht der α -Al₂O₃-Katalysatoren für Kapitel 6 und Anhang 12.8.

Kennung	Leermasse Träger (g)	Leermasse Packung (g)	Washcoat Masse pro Kerze (mg)	Washcoat Masse pro Packung (mg)	Nickel Masse pro Kerze (mg)	Nickel Masse pro Packung (mg)	Massenverhältnis Ni/WC $D_{Ni/WC}$ (-)
<i>Schwammkatalysatoren</i>							
B21 A10_0,80	9,47/9,05/9,09	27,61	108/106/101	316	58/59/62	179	0,58
B31 A10_0,80	9,52/9,20/10,22	29,94	116/119/115	350	77/84/76	237	0,68
B31_2 A10_0,80	9,07/9,32/9,63	28,03	115/119/116	350	124/119/121	364	1,04
B27 A110_0,85	7,14/7,40/7,52	22,06	103/103/91	296	60/59/59	178	0,6
B10/12 A120_0,80	7,90/8,81/7,94	24,65	97/98/79	274	61/67/57	185	0,68
B33 A120_0,80	8,33/8,41/8,71	25,53	131/128/125	384	65/68/70	203	0,53
B28 A120_0,85	6,85/6,86/6,96	20,67	109/106/104	319	68/66/67	201	0,63
<i>Kugelnkatalysatoren</i>							
KB1 A6	-	74,34	-	324	-	186	0,58
KB2 A3	-	79,93	-	325	-	203	0,62

Tabelle 12.13: Zuordnung der Packungen zu den Abbildungen aus Kapitel 6 und Anhang 12.8.

Kennung	Verwendung in Abbildung	Kennung	Verwendung in Abbildung
<i>Mullit-Katalysatoren</i>		<i>α-Al₂O₃-Schwammkatalysatoren</i>	
B19 M10_0,80	6.9	B21 A10_0,80	6.9; 6.10; 6.12; 6.14; 12.24
B26/30 M10_0,80	6.4; 6.6; 6.9; 6.14	B31 A10_0,80	6.9; 6.10; 6.11; 6.12; 6.14; 12.24; 12.27
B30/37 M10_0,80	6.6; 6.7; 6.14; 12.25	B31_2 A10_0,80	6.7; 6.9; 6.13; 6.14; 12.24; 12.25
B20 M10_0,85	6.1; 6.6; 6.14	B27 A110_0,85	6.14; 12.24
B16 M20_0,80	6.4; 6.5; 6.6; 6.14; 12.23	B10/12 A120_0,80	6.14; 12.24; 12.27
B17 M20_0,85	6.5; 6.6; 6.8; 6.14; 12.23; 12.26	B33 A120_0,80	12.22
B14 M30_0,80	6.4; 6.6; 6.14	B28 A120_0,85	6.2; 6.8; 6.14; 12.24; 12.26
B18 M30_0,85	6.6; 6.14	<i>α-Al₂O₃-Kugelnkatalysatoren</i>	
		KB1 A6	6.10; 6.11
		KB2 A3	6.11

Tabelle 12.14: Übersicht der Katalysatoren für Kapitel 7.

Kennung	Leermasse Packung (g)	Washcoat Masse pro Packung (mg)	Nickel Masse pro Packung (mg)	Nickel Masse pro Kerze (mg)	Nickel Schüttdichte pro Kerze (kg/m ³)	Verwendung in Abbildung
<i>Mullit-Katalysatoren</i>						
B39 M10_0,80	25,57	295	169	55/59/55	3,8/4,1/3,8	Abb. 7.5 (A)
B18 M30_0,85	18,08	298	204	71/63/70	4,9/4,4/4,8	Abb. 7.5 (B)
<i>α-Al₂O₃-Katalysatoren</i>						
B31 A10_0,80	29,94	350	237	77/84/76	5,3/5,8/5,2	Abb. 7.6 (A+B), 12.31 (A+B)
B28 A20_0,85	20,67	319	201	68/71/67	4,7/4,9/4,6	Abb. 7.7 (A+B)

12.5 Ergänzende Ergebnisse zur Katalysatorentwicklung

12.5.1 Bestimmung der abgeschiedenen Nickelmasse

Zur exakten Bestimmung der auf der Trägeroberfläche abgeschiedenen Nickelmasse war es notwendig, eine geeignete Wägemethode zu entwickeln. Bei Umgebungsbedingungen liegt reines Nickel(II)-nitrat als Hexahydrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$) vor. Durch Erhitzen bildet sich ab ca. 45 °C das Tetrahydrat, ab ca. 80 °C das Dihydrat und zwischen 120 und 145 °C basisches Nickelnitrat. Diese Umwandlungsschritte sind für mit Nickelnitrat beschichtete Schwammträger zu etwas höheren Temperaturen verschoben, wie anhand von TPO-Analysen nachvollzogen werden kann (s. Abbildung 12.9 (A)). Mit steigender Temperatur kommt es zunächst zur Freisetzung des Hydratwassers (Maxima bei 58 und 82 °C). Ab einer Temperatur von über 132 °C wird weiteres Hydratwasser abgeben, anschließend beginnt die Zersetzung des Nitrats unter Freisetzung von NO und NO₂. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde 120 °C als geeignete Trocknungstemperatur für die Aufbewahrung der Katalysatorproben festgelegt. Bei diesen Bedingungen ist die Umwandlung zum $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ vollständig, und Beeinträchtigungen durch an der Probenoberfläche adsorbiertes Wasser können bei der Wägung ausgeschlossen werden. Weiterhin war es nach der nasschemischen Beschichtung notwendig, die Katalysatorproben über einen langen Zeitraum zu trocknen. Wie anhand von Abbildung 12.9 (B) zu erkennen ist, wurden erst nach einer Trocknungsdauer von ca. 100 Stunden ausreichend stabile Wägeregebnisse erzielt. Deshalb wurde für die Bestimmung der Nickelmasse eine vorherige Trocknungsperiode von 6 Tagen (144 Stunden) festgelegt.

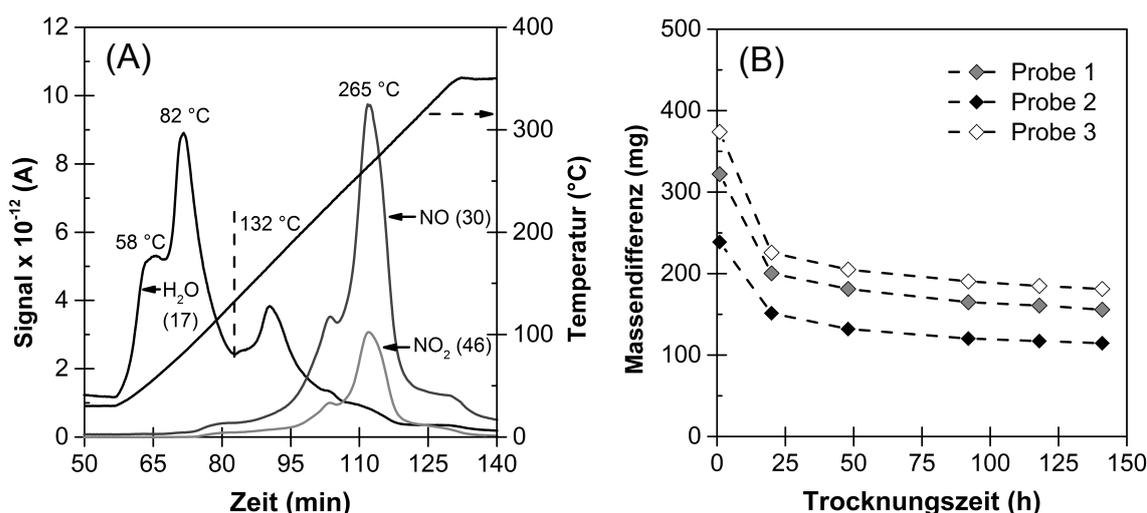


Abbildung 12.9: Festlegung der Trocknungsbedingungen für die Bestimmung der Nickelmasse. (A) TPO-Analyse von mit Nickelnitrat beschichteter Mullit-Schwammträger. (B) Verlauf der Massendifferenz zwischen beschichteter Probe und Leermasse des Trägers bei Aufbewahrung im Trockenschrank bei 120 °C.

12.5.2 Festlegung der Bedingungen für die Katalysatoraktivierung

Zur Festlegung der für die Umwandlung des Nickelnitrats in das Oxid benötigten Bedingungen wurden TG-Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 12.10 dargestellt sind. Wie bereits für Abbildung 12.9 (A) diskutiert, kommt es mit steigender Temperatur (Maxima bei 57 °C und 90 °C) zunächst zur Abspaltung des Hydratwassers der auf der Trägeroberfläche befindlichen Nickelnitratkristallite. Im Anschluss daran wird die weitere Dehydratisierung durch die beginnende Zersetzung des Nickelnitrats überlagert. Dabei werden gasförmiges NO und NO₂ freigesetzt, Nickel verbleibt als Oxid auf der Trägeroberfläche. Der hauptsächliche Nitraterfall findet bei 280 °C statt und ist oberhalb von ca. 320 °C weitestgehend abgeschlossen. Deshalb wurde in der ersten Phase des Projektes eine Temperatur von 350 °C mit einer Haltezeit von 180 min für die Kalzinierung der Katalysatoren im Muffelofen festgelegt. Dadurch sollte eine vollständige Umwandlung des Nickelnitrats gewährleistet und dennoch einer Verkleinerung der Nickeloberfläche durch Sintern und somit einer Verringerung der Katalysatoraktivität vorgebeugt werden.

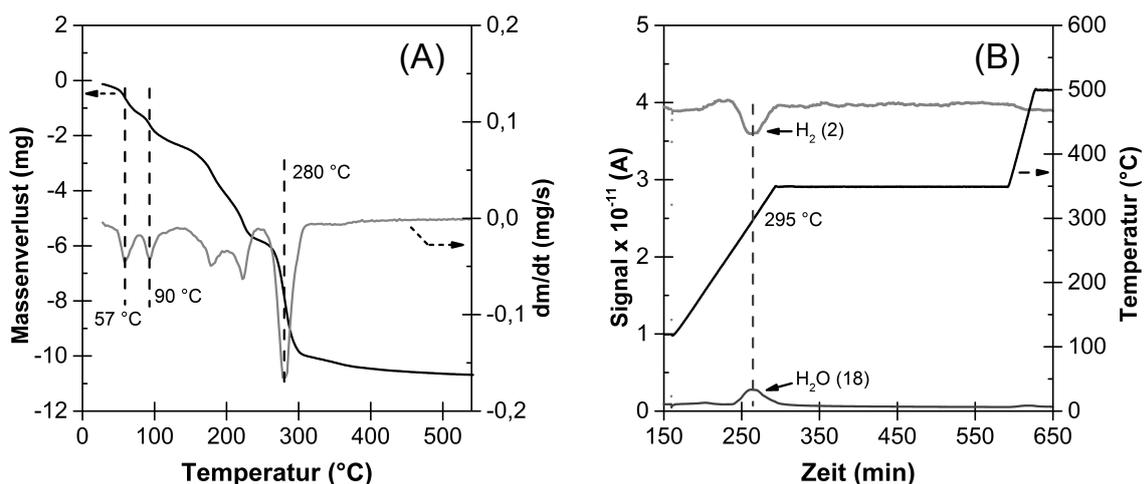


Abbildung 12.10: Festlegung der Aktivierungsbedingungen: (A) TG-Analyse von geträgertem Nickelnitrat mit syn. Luft. (B) TPR-Analyse von geträgertem Nickeloxid: 5 Vol.-% H₂ in Ar.

Zur Festlegung der für die Aktivierung der Katalysatoren notwendigen Reduktionsparameter wurden TPR-Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 12.10 (B) gezeigt sind. Die relativ geringen Ausschläge des verbrauchten Wasserstoffs bzw. des bei der Reduktion freiwerdenden Wassers ist der begrenzten Katalysatoreinwaage im Analysenreaktor geschuldet. Dennoch wird deutlich, dass das Reduktionsmaximum bei 295 °C erreicht wurde. Nach einer Halteperiode bei 350 °C wurde die Temperatur weiter gesteigert um zu überprüfen ob die Reduktion vollständig abgelaufen ist. Das im Anschluss detektierte H₂O-Signal ist nur sehr schwach ausgeprägt und lässt auf einen hohen Reduktionsgrad für Temperaturen bis 350 °C schließen. Die dargestellte TPR-Analyse wurde mit einem H₂-Anteil von 5 Vol.-% durchgeführt. Um eine vollständige Reduktion des Nickeloxids sicherzustellen, wurde für die

in situ Aktivierung die Verwendung eines Gasgemisches mit einem H_2 -Anteil von 10 Vol.-% (Rest N_2) bei einer Reaktortemperatur von $350\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Haltezeit von 300 min für beide Versuchsanlagen festgelegt.

12.5.3 Deaktivierungsverhalten der Katalysatoren

In wissenschaftlichen Studien zur Benzolhydrierung wird selten von Deaktivierungsvorgängen berichtet. Im Vergleich zu den meisten dieser Untersuchungen wurden für die vorliegende Arbeit verhältnismäßig hohe Benzoleingangskonzentrationen gewählt. Als Ursache für die Deaktivierung konnte die Verkokung der Aktivzentren identifiziert werden (s. Kapitel 4.4.1). Folglich lag die Vermutung nahe, dass die bei der Koksbildung ablaufenden Prozesse durch erhöhte Feedkonzentrationen zusätzlich beschleunigt wurden. In Abbildung 12.11 (A) sind Aktivitätsmessungen für Katalysatoren, die mit der ursprünglichen Aktivierungs- und Reduktionsmethode aktiviert wurden, für unterschiedliche, isotherme Reaktortemperaturen gezeigt. Hieraus geht hervor, dass der Aktivitätsrückgang durch höhere Reaktionstemperaturen verstärkt wurde. Diese Ergebnisse aus der Anfangsphase des Projektes unterstreichen zusätzlich die Notwendigkeit der durchgeführten Untersuchungen zur Stabilisierung der Katalysatoraktivität, da für die polytropen Messungen deutlich höhere als die hier verwendeten Temperaturen innerhalb der Reaktionszone vorgesehen waren. Die in Abbildung 12.11 (B) gezeigten Messreihen aus dem polytropen Betrieb wurden ebenfalls an Katalysatoren vor den Veränderungen an der Aktivierungsmethode durchgeführt und zeigen exemplarisch den Temperaturrückgang am Hot-Spot im Verlauf eines Messtages. Untersuchungen zum Wärmetransportverhalten im polytropen Betrieb wären auf Basis eines solchen Aktivitätsverhaltens nur schwer zu realisieren gewesen.

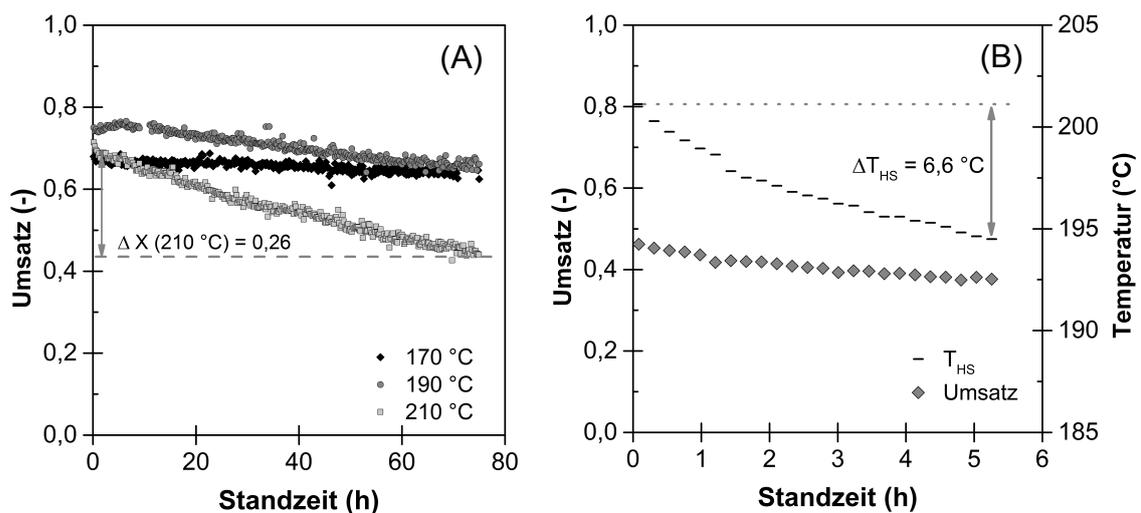


Abbildung 12.11: Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung mit längerer Standzeit: (A) Isotherme Messungen im Berty-Reaktor bei $\tau_{\text{mod}} = 9,6\text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$, $c_{B,0} = 10\text{ Vol.-%}$, $p_R = 4\text{ bar}$; (B) Messungen im polytropen Betrieb bei $\dot{V}_N = 6000\text{ ml}/\text{min}$; $c_{B,0} = 5\text{ Vol.-%}$, $p_R = 6\text{ bar}$.

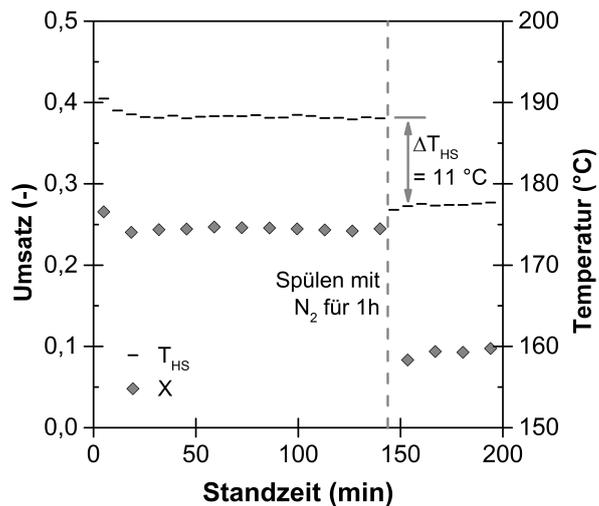


Abbildung 12.12: Einfluss der Unterbrechung der Benzolzufuhr auf die Katalysatoraktivität im polytropen Betrieb: $\dot{V}_N = 6000 \text{ ml/min}$; $c_{B,0} = 5 \text{ Vol.-%}$, $p_R = 6 \text{ bar}$.

12.5.4 Ergänzende REM- und EDX-Analysen

Aufnahmen von der Katalysatoroberfläche

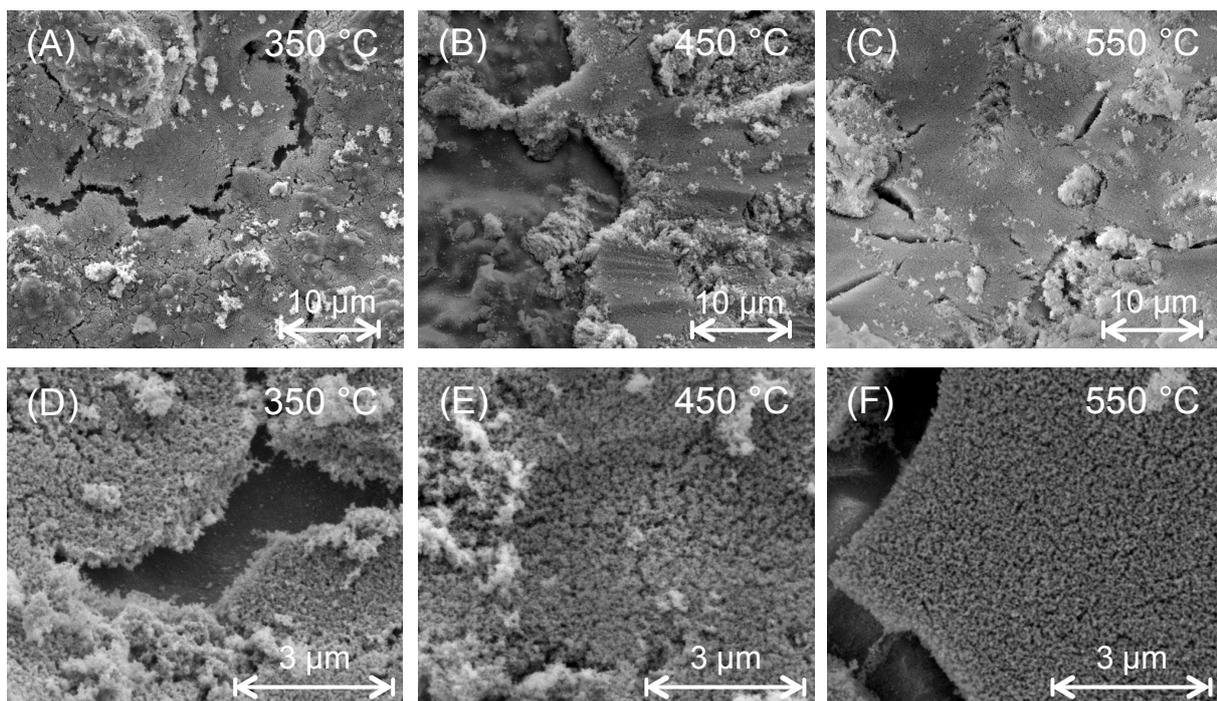


Abbildung 12.13: REM-Aufnahmen von der Katalysatoroberfläche (BSE-Detektor). Gleiche Katalysatorprobe (B08 M20_0,80_5) 2-fach Kalz. bei 350/350 °C, 350/450 °C und 350/550 °C. (A-C) Magn.: $7,5 \times 10^3$, $HV = 10 \times 10^3 \text{ V}$; (D-F) Magn.: $4,0 \times 10^4$, $HV = 5 \times 10^3 \text{ V}$.

Die in Abbildung 12.13 gezeigten REM-Aufnahmen von der Katalysatoroberfläche sollen einen Eindruck von der Katalysatorbeschichtung vermitteln. Wie bei den Schliffpräparaten (Kapitel 4.4.3), sind hier ebenfalls deutliche Risse in der Beschichtung zu erkennen. Diese sind auf Schrumpfungsvorgänge bei der Trocknung und

Kalzinierung zurückzuführen. Bei dem gezeigten Katalysator handelt es sich um die gleiche Probe mit hoher Nickelbeladung, die bei den Schliffaufnahmen (Abbildung 4.6 (A) und 12.14 (A)) zu sehen ist. EDX-Analysen von der Oberfläche der hier gezeigten Proben (12.13 A, B, C) bestätigten die nahezu vollständige Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit Nickeloxid. Lediglich im Riss der Abbildung 12.13 (D, Bildmitte) konnte das darunter liegende Al_2O_3 der *Washcoat*-Beschichtung nachgewiesen werden. Weiterhin sollte der Einfluss unterschiedlicher Kalzinierungstemperaturen auf die sich ausbildende Oberflächenstruktur untersucht werden. Vergleicht man die Aufnahmen, so sind keine wesentlichen Unterschiede aufgrund der Kalzinierungstemperatur zu erkennen.

Ergänzende Schliffbilder und EDX-Analysen

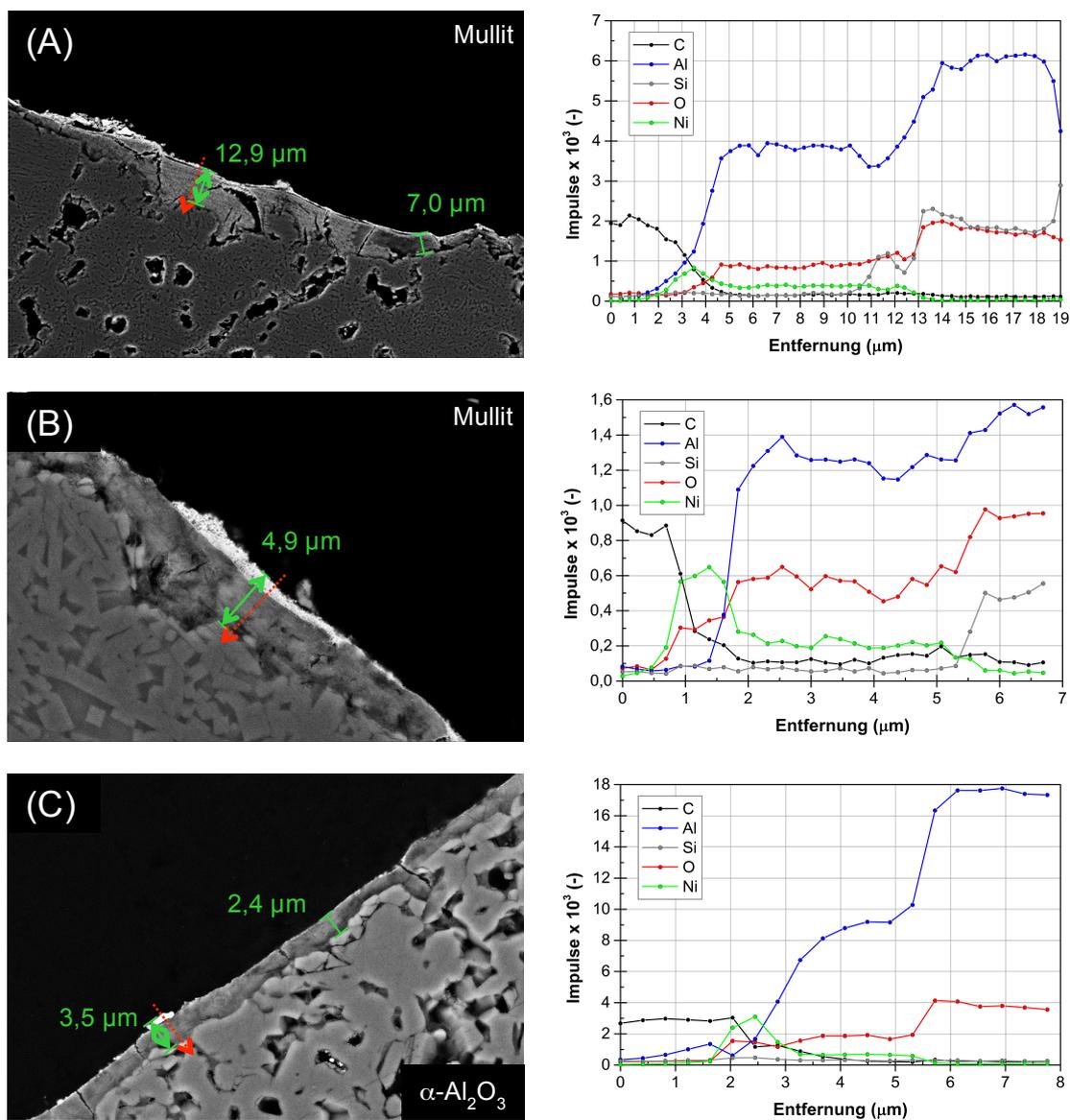


Abbildung 12.14: REM-Aufnahmen (links) und EDX-Analysen (rechts) von Schliffpräparaten verschiedener Schwammkatalysatoren. REM-Darstellung: BSE-Detektor, Vergrößerung $5,0 \times 10^3$, $HV = 15 \times 10^3$ V. EDX-Linescans entlang des roten Pfeils.

12.5.5 Berechnung der Schichtdicke des *Washcoats*

Neben der Bestimmung der Dicke s_{WC} der porösen γ -Al₂O₃-Schichten mittels REM-Analysen, kann diese auch aus der abgeschiedenen Masse an *Washcoat* berechnet werden. Hierfür wurde von Giani et al. Gleichung 12.6 entwickelt [123]:

$$s_{WC} = \frac{m_{WC} \cdot 10^{-6}}{\rho_{WC} \cdot S_V \cdot V_S} \quad (12.6)$$

mit: s_{WC} Schichtdicke *Washcoat*, μm
 m_{WC} Masse *Washcoat*, g
 ρ_{WC} Dichte *Washcoat*, g/cm³
 S_V volumenspezifische Oberfläche, m²/m³
 V_S äußeres, geometrisches Volumen einer Schwammprobe, cm³

Für die Berechnung der Schichtdicke s_{WC} des *Washcoats* auf den Schwammträgern musste zunächst dessen Feststoffdichte ρ_{WC} bestimmt werden. Dazu wurde pulverförmiges γ -Al₂O₃ aus Pseudoböhmit (Fa. Sasol, Disperal) durch Kalzinierung bei 550 °C für 3 Stunden hergestellt. Die Bestimmung der Dichte erfolgte auf Basis von 4 unabhängigen Einzelmessungen mittels He-Pyknometrie (s. Kap. 12.2). Aufgrund gleicher Probenmaße ($l_S = 50$ mm, $d_S = 19,2$ mm) war das geometrische Volumen der untersuchten Schwammkerzen identisch.

In Tabelle 12.15 sind die berechneten Schichtdicken s_{WC} für die in Abb. 4.6 und 12.14 gezeigten REM-Aufnahmen von Mullit- und α -Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren (10 ppi, $\epsilon_n = 0,80$) gegenübergestellt. Es ergibt sich eine theoretische Schichtdicke von 1,9 bis 3,4 μm . Wie anhand der REM-Aufnahmen zu erkennen ist, bewegen sich die gezeigten Schichtdicken in etwa zwischen 2 und 8 μm . Somit liegen die berechneten Werte im Bereich des tatsächlichen Beschichtungsergebnisses. Unterschiede zwischen realen und theoretischen Werten sind darin begründet, dass die Gleichung unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung über die gesamte Trägeroberfläche entwickelt wurde. Tatsächlich sind die auf der Trägeroberfläche abgeschiedenen Schichten jedoch nicht vollständig homogen.

Tabelle 12.15: Berechnungsergebnisse der Dicke der *Washcoat*-Beschichtung.

Kennung	m_{WC} (g)	ρ_{WC} (g/cm ³)	V_S (cm ³)	S_V (m ² /m ³)	s_{WC} (μm)
B08 M20_0,80_5	0,1058	3,2324	14,469	675	3,35
B30 M10_0,80_1	0,0705	3,2324	14,469	675	2,23
B21 A10_0,80_4	0,0582	3,2324	14,469	664	1,87

12.5.6 Bestimmung der spezifischen Trägeroberfläche

In Tabelle 12.16 sind die nach Gleichung 4.5 berechneten spezifischen Oberflächen der *Washcoat*-Beschichtung unterschiedlicher Träger zusammengefasst. Um einen Vergleichswert zu erhalten ohne das Trägermaterial berücksichtigen zu müssen, wurde das verwendete Sol getrocknet, kalziniert und die spezifische Oberfläche bestimmt.

Tabelle 12.16: Übersicht der BET-Analysen von mit *Washcoat* beschichteter Träger.

Bezeichnung	m_T (g)	$m_{T,WC}$ (g)	m_{WC} (mg)	A_{BET}	A_{WC}
KE01 M10_0,80	3,7169	3,7538	36,9	1,886	191,9
KE02 M10_0,80	3,4023	3,4158	13,5	0,723	182,9
B24 M_30_0,80_4	7,6181	7,7557	137,7	3,109	175,2
B25 A_20_0,85_1	6,7598	6,9119	152,1	3,862	175,5
KE03 A6	5,0824	5,0976	15,2	0,563	188,7
10 Gew.-% Sol, kalziniert	0,5390 (Einwaage)			178,6	

12.5.7 Leermassen der eingesetzten Packungen

Tabelle 12.17: Leermassen und Schwankungsbreite der in Kap. 6 und 12.8 gezeigten Packungen.

Träger	Durchschnittliche Leermasse einer Schwammkerze (g)	Relative Standardabweichung, einzelne Kerze (%)	Durchschnittliche Leermasse einer Packung (g)	Relative Standardabweichung, Packung (%)
Mullit, $\varepsilon_n=0,80$	8,30	6,6	24,89	5,3
Mullit, $\varepsilon_n=0,80$	6,16	4,5	18,48	4,1
α -Al ₂ O ₃ , $\varepsilon_n=0,80$	8,98	6,9	26,95	6,0
α -Al ₂ O ₃ , $\varepsilon_n=0,85$	7,12	3,6	21,36	3,2

12.5.8 Ergänzende XRD-Analysen

Abbildung 12.15 (A) zeigt die XRD-Analyse eines mit *Washcoat* beschichteten α -Al₂O₃-Schwammträgers. In Abbildung 12.15 (B) ist der γ -Al₂O₃-*Washcoat* als durchsichtiger Schleier auf der Trägeroberfläche zu erkennen. Da die Partikeln des *Washcoats* eine sehr geringe Teilchengröße aufweisen, sind im XRD-Spektrum keine charakteristischen γ -Al₂O₃-Beugungsmuster zu erkennen. Der *Washcoat* ist somit röntgenamorph. Abbildung 12.16 zeigt das XRD-Spektrum eines mit NiO beschichteten Schwammträgers aus Mullit.

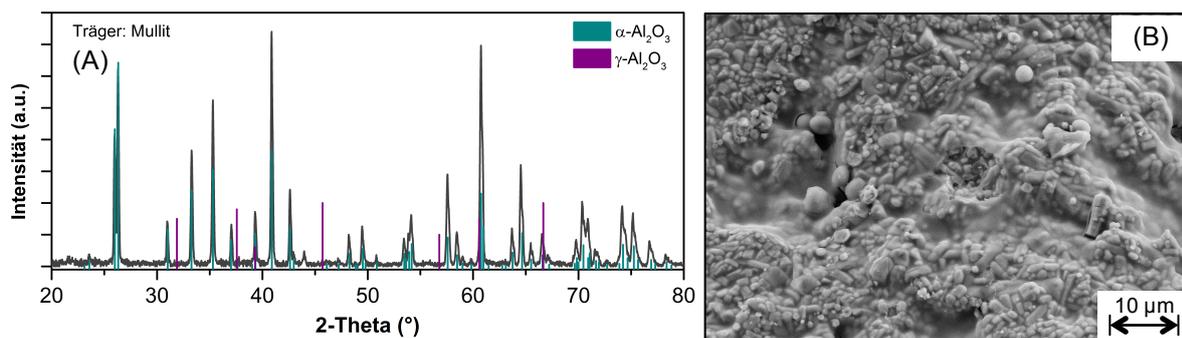


Abbildung 12.15: Analysen zweier nur mit γ -Al₂O₃ beschichteter Mullit-Träger (nach Kalzinierung). (A) XRD-Analyse der Oberfläche. Verwendete Pattern siehe Tabelle 12.5. (B) REM-Aufnahme, Vergrößerung: 5×10^3 , $HV = 10 \times 10^3$ V.

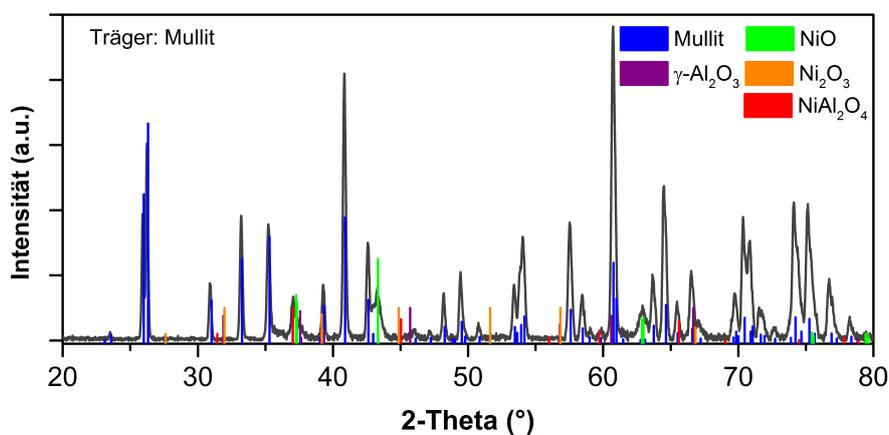


Abbildung 12.16: XRD-Analyse der Oberfläche eines mit Nickeloxid und γ -Al₂O₃ beschichteten Mullit-Trägers (nach Kalzinierung). Verwendete Pattern siehe Tabelle 12.5.

12.6 Theoretische Betrachtungen

12.6.1 Operationsfenster für die Benzolhydrierung

Da vorgesehen war die Gasphasenhydrierung von Benzol unter erhöhten Anlagendrücken durchzuführen, war es im Vorfeld für die Festlegung der Reaktionsbedingungen sowie für die Auslegung des polytrop betriebenen Reaktors notwendig, die untere und obere Temperaturgrenze des späteren Operationsfensters zu berechnen.

Siedepunkt von Benzol

Mithilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung (12.7) wurde die Verschiebung des Siedepunkts von reinem Benzol in Abhängigkeit des vorgesehenen Anlagendrucks berechnet. Auf diese Weise konnte die untere Temperaturgrenze für das mögliche Operationsfenster der Gasphasenhydrierung von Benzol grob festgelegt werden.

$$T_2 = \frac{\Delta_V H_B}{R \cdot \left(\frac{\Delta_V H_B}{R \cdot T_1} - \ln \frac{p_2}{p_1} \right)} \quad (12.7)$$

mit: $\Delta_V H_B$ molare Verdampfungsenthalpie Benzol, kJ/mol
 R universelle Gaskonstante, J/(mol·K)

Gleichgewichtsumsatz

Der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz $X_{k,GGW}$ einer Komponente k kann nach Emig und Klemm mithilfe von Gl. 12.8 ermittelt werden [153]. Dazu werden die Werte des rechten und linken Terms der Gleichung getrennt voneinander berechnet und graphisch ausgewertet. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K wurde anhand von Tabellenwerten für die freie Gibbs-Energie berechnet (Gl. 2.27) [115]. Im vorgesehenen Druckbereich war die Annahme eines idealen Gasverhaltens gerechtfertigt. Folglich konnten die Fugazitätskoeffizienten f_i aller Komponenten gleich 1 gesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.5 (Kapitel 2.2.2) aufgetragen.

$$\sum_i \nu_i \cdot \log \left(\frac{x_{i,0} + \frac{\nu_i}{|\nu_k|} x_{k,0} \cdot X_{k,GGW}}{1 + \frac{\nu_i}{|\nu_k|} x_{k,0} \cdot X_{k,GGW}} \right) = \log K - \sum_i (\nu_i \cdot \log f_i)_{GGW} - (\sum_i \nu_i) \cdot \log \left(\frac{p_R}{p_N} \right) \quad (12.8)$$

$$\Delta_R G^0 = -RT \cdot \ln K \quad (2.27)$$

mit: K Gleichgewichtskonstante (allgemein), -
 $\nu_i; \nu_k$ stöchiometrische Koeffizienten für die Komponenten i und k , -
 $x_{i,0}; x_{k,0}$ Stoffmengenanteile Komponenten i und k am Reaktoreintritt, -
 f_i Fugazitätskoeffizient der Komponente i , -
 $\Delta_R G^0$ Änderung der Gibbs-Energie bei Standardbedingungen, J/(mol)
 p_N Druck bei Normbedingungen, bar
 p_R Reaktordruck, bar

12.6.2 Betrachtung des Strömungszustands im polytropen Reaktor

Die dimensionslose Reynolds-Zahl Re (Gl. 12.9) ermöglicht es, den Strömungszustand in durchströmten Systemen zu bewerten. Für Re -Zahlen < 2300 herrschen laminare Strömungsbedingungen. Zur Berechnung ist die Kenntnis der Leerrohrgeschwindigkeit bei Reaktionsbedingungen (T_R , p_R) erforderlich (Gl. 12.10). Des Weiteren wurde der hydraulische Durchmesser d_h nach Gleichung 2.1 (Kap. 2.1.1) berechnet. Für die verwendeten Schwammpackungen lagen die Werte für d_h zwischen 1,99 (Mullit, 30 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$) und 5,64 mm (Mullit, 10 ppi, $\varepsilon_n = 0,85$).

$$Re = \frac{u_0 \cdot d_h \cdot \rho_f}{\varepsilon_n \cdot \eta_f} \quad (12.9)$$

$$u_0 = \frac{\dot{V}(T_R, p_R)}{A_R} \quad (12.10)$$

Tabelle 12.18: Zusammensetzung und Stoffdaten des Reaktionsgemisches am Reaktoreintritt.

$c_{B,0}$ (Vol.-%)	Zusammensetzung am Reaktoreintritt			Stoffdaten des Gasgemisches		
	$x_{B,0}$ (-)	$x_{B,0}$ (-)	$x_{B,0}$ (-)	$c_{p,f}$ (J/(kg·K))	ρ_f (kg/m ³)	η_f (Pa·s)
5	0,05	0,45	0,5	1810,79	3,065	$2,06 \cdot 10^{-5}$
7,5	0,075	0,675	0,25	2561,14	2,317	$1,79 \cdot 10^{-5}$
10	0,1	0,90	0	4027,95	1,568	$1,34 \cdot 10^{-5}$

Da die Eduktzusammensetzung für die experimentellen Untersuchungen über einen weiten Bereich variiert wurde, waren auch die Stoffdaten des Gasgemisches stark unterschiedlich. In Tabelle 12.18 sind die Fluidwerte der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,f}$, der Dichte ρ_f sowie der dynamischen Viskosität η_f bei Reaktionsbedingungen für unterschiedliche Eduktkonzentrationen zusammengefasst.

Tabelle 12.19: Re -Zahlen der verwendeten Schwammpackungen in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit und Fluidzusammensetzung.

\dot{V}_N (ml/min)	$c_{B,0}$ (Vol.-%)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				Mullit					
		$\varepsilon_n = 0,80$		$\varepsilon_n = 0,85$		$\varepsilon_n = 0,80$			$\varepsilon_n = 0,85$		
		10 ppi	20 ppi	10 ppi	20 ppi	10 ppi	20 ppi	30 ppi	10 ppi	20 ppi	30 ppi
3000	5	42,2	23,9	45,0	25,5	42,6	25,4	17,9	48,7	26,8	19,9
	7,5	36,6	20,7	39,0	22,1	37,0	22,0	15,5	42,3	23,3	17,3
	10	33,1	18,7	35,3	20,0	33,4	19,9	14,0	38,2	21,0	15,6
4500	5	63,3	35,8	67,4	38,3	63,9	38,1	26,8	73,0	40,2	29,1
	7,5	54,9	31,1	58,6	33,2	55,5	33,1	23,3	63,4	34,9	25,9
	10	49,7	28,1	53,0	30,0	50,2	29,9	21,0	57,3	31,6	23,4
6000	5	84,3	47,8	89,9	51,0	85,2	50,8	35,7	97,4	53,6	39,7
	7,5	73,2	41,5	78,1	44,3	74,0	44,1	31,0	84,6	46,5	34,5
	10	66,2	37,5	70,6	40,1	66,9	39,9	28,0	76,5	42,1	31,2

In Tabelle 12.19 sind die berechneten Re -Zahlen für alle durchgeführten Messungen im polytrop betriebenen Rohrreaktor aufgeführt. Die Versuchsbedingungen beziehen sich hierbei auf die Temperatur T_R und die Leerrohrgeschwindigkeit u_0 am Reaktoreintritt. Wie anhand der Re -Zahlen (stets $Re < 100$) zu erkennen ist, liegen die Strömungsbedingungen für alle Messreihen im laminaren Strömungsbereich.

12.6.3 Stofftransport

Äußerer Stofftransport

Um zu überprüfen ob die chemische Reaktion am Katalysator durch eine Hemmung des äußeren Stofftransports beeinflusst ist, wurde eine Abschätzung über das sogenannte Filmmodell durchgeführt (Gl. 12.11). Hierfür wird ein lineares Konzentrationsgefälle innerhalb der Grenzschicht, also vom Kernvolumen der Gasphase ($c_{B,Gas}$) hin zur Katalysatoroberfläche ($c_{B,Kat}$), angenommen. Für die Bilanz um den Katalysator muss im stationären Zustand gelten, dass die Abreaktion des Edukts B (linke Seite) genauso schnell abläuft wie der Stofftransport aus der Gasphase zur Katalysatoroberfläche (rechte Seite). Aus der Umstellung von Gl. 12.11 erhält man einen dimensionslosen Konzentrationsgradienten, welcher sehr kleine Werte aufweisen muss, damit eine Beeinflussung durch den äußeren Stofftransport ausgeschlossen werden kann (Gl. 12.12). Diese Abschätzung wurde für den ungünstigsten Betriebszustand des polytrop betriebenen Rohrreaktors für Mullit-Schwammpackungen mit 10 und 20 ppi durchgeführt. Größen und Ergebnisse sind in Tabelle 12.20 zusammengefasst.

$$k_m \cdot c_{B,Gas} \cdot \rho_{AK} = \beta \cdot S_V \cdot (c_{B,Gas} - c_{B,Kat}) \quad (12.11)$$

$$\frac{(c_{B,Gas} - c_{B,Kat})}{c_{B,Gas}} = \frac{k_m \cdot \rho_{AK}}{\beta \cdot S_V} \quad (12.12)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β kann aus der dimensionslosen Sh -Zahl, dem binären Diffusionskoeffizienten δ_{12} sowie der volumenspezifischen Oberfläche S_V berechnet werden. Der binäre Diffusionskoeffizient δ_{12} wurde mithilfe der Fuller-Gleichung (12.14) berechnet [145]. Die Sh -Zahl kann unter Berücksichtigung der Anisotropie der Schwammpackungen nach Gl. 2.13 berechnet werden [67]. Weiterhin werden die Re -Zahl (Gl. 12.9) und die Sc -Zahl (Gl. 12.15) benötigt.

$$\beta = Sh \cdot D_{12} \cdot S_V \quad (12.13)$$

$$\frac{\delta_{12}}{cm^2/s} = \frac{0,00143 \cdot \left(\frac{T_R}{K}\right)^{1,75} \cdot \left[\left(\frac{M_1}{g/mol}\right)^{-1} + \left(\frac{M_2}{g/mol}\right)^{-1}\right]^{1/2}}{\frac{p_R}{bar} \cdot \sqrt{2} \cdot \left[(\sum \Delta v_{D,1})^{1/3} + (\sum \Delta v_{D,2})^{1/3}\right]^2} \quad (12.14)$$

$$Sh = 0,81 \cdot \left(\frac{a^2}{b \cdot c}\right)^{0,84} \cdot \varepsilon_h^{0,43} \cdot Re^{0,47} \cdot Sc^{1/3} \quad (2.13)$$

$$Sc = \frac{v_f}{\delta_{12}} \quad (12.15)$$

Wie anhand der Ergebnisse für den dimensionslosen Konzentrationsgradienten zu erkennen ist (Tabelle 12.20), kann für die verwendeten Schwammkatalysatoren eine Beeinflussung der chemischen Reaktion aufgrund einer Limitierung des äußeren Stofftransports ausgeschlossen werden.

Tabelle 12.20: Größen und Ergebnisse zum Einfluss des äußeren Stofftransports für den polytrop betriebenen Reaktor.

Größe	Bezeichnung	Wert 10 ppi	Wert 20 ppi	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	443,15	s. links	K
p_R	Reaktordruck	6	"	bar
\dot{V}_N	Volumenstrom bei Normbedingungen	3000	"	ml/min
A_R	Querschnittsfläche Reaktor	$2,99 \cdot 10^{-4}$	"	m ²
M_1	molare Masse H ₂	2,02	"	g/mol
M_2	molare Masse Benzol	78,12	"	g/mol
$\sum \Delta v_{D,1}$	molares Diffusionsvolumen H ₂	6,12	"	-
$\sum \Delta v_{D,2}$	molares Diffusionsvolumen Benzol	90,96	"	-
a	Porenlänge	2394	1620	µm
b	Porenlänge	2111	1436	µm
c	Porenlänge	1288	957	µm
d_h	hydraulischer Durchmesser	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$2,72 \cdot 10^{-3}$	m
ε_h	hydrodynamische Porosität	0,75	0,76	-
S_V	volumenspezifische Oberfläche	675	1118	m ² /m ³
η_f	dynamische Viskosität des Fluids	$1,34 \cdot 10^{-5}$	s. links	Pa·s
ρ_f	Fluiddichte	1,568	"	kg/m ³
ν_f	kinematische Viskosität des Fluids	$8,56 \cdot 10^{-6}$	"	m ² /s
\dot{V}	Volumenstrom (T_R, p_R)	$1,35 \cdot 10^{-5}$	s. links	m ³ /s
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	0,046	"	m/s
δ_{12}	binärer Diffusionskoeffizient	$1,275 \cdot 10^{-1}$	"	cm ² /s
δ_{12}	binärer Diffusionskoeffizient	$1,275 \cdot 10^{-5}$	"	m ² /s
Re	Reynolds-Zahl	33,4	19,9	-
Sc	Schmidt-Zahl	0,67	0,67	-
Sh	Sherwood-Zahl	6,10	4,39	-
β	Stoffübergangskoeffizient	0,0525	0,0625	m/s
$\frac{\Delta c_B}{c_{B,Gas}}$	dimensionsl. Konzentrationsgradient	0,0623	0,0316	-

Innerer Stofftransport

Bei der Verwendung poröser Katalysatoren kann es durch eine Limitierung des inneren Stofftransports zu Konzentrationsgradienten innerhalb des Porensystems und damit zur Beeinflussung des Selektivitäts- und Umsatzverhaltens der Kontakte kommen. Dies tritt auf, wenn die Diffusion der Reaktanten in den Poren im Vergleich zur Reaktion an der Oberfläche des porösen Systems nicht schnell genug ablaufen kann. Mithilfe des Weisz-Prater-Kriterium kann überprüft werden, ob es durch eine Hemmung der Porendiffusion zu einer Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt, ohne dafür die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatorober-

fläche kennen zu müssen. Für Reaktionen erster Ordnung kann eine Limitierung des inneren Stofftransports ausgeschlossen werden, wenn die Weisz-Zahl (s. Gl. 12.16) Werte $< 0,6$ annimmt (für Reaktionen 0-ter Ordnung gilt $Wz < 6$) [154]. Alle für die Berechnung der Weisz-Zahl verwendeten Größen und Ergebnisse sind in Tabelle 12.21 aufgeführt.

$$Wz = l_c^2 \cdot \frac{n+1}{2} \cdot \frac{r_B \cdot \rho_{AK,S}}{\delta_{eff} \cdot c_{B,0}} \quad (12.16)$$

Für die Berechnung der massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_B wurde der in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Ansatz verwendet (Gl. 5.2). Die darin enthaltenen Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten k sowie für die Modellparameter A_H , A_B und A_C sind der Tabelle 5.1 (Kap. 5.3.1) zu entnehmen. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde eine Eduktzusammensetzung von $c_{B,0} = 10$ Vol.-% und ein H_2 zu Benzol Verhältnis von 9:1 zugrunde gelegt.

$$r_B = \frac{k \cdot A_H \cdot A_B \cdot p_B \cdot p_H}{(1 + A_H \cdot p_H + A_B \cdot p_B + A_C \cdot p_C)^2} \quad (5.2)$$

Zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten δ_{eff} wurde die Bruggemann-Gleichung (Gl. 12.17) herangezogen, die den Porendiffusionskoeffizienten δ_{pore} , die Porosität der Katalysatorschicht ε_{Kat} und die Tortuosität τ (Gl. 12.18) berücksichtigt.

$$\delta_{eff} = \delta_{pore} \cdot \frac{\varepsilon_{Kat}}{\tau} \quad (12.17)$$

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon_{Kat}^{0,5}} \quad (12.18)$$

Mithilfe der Bosanquet-Gleichung (Gl. 12.19) kann durch Überlagerung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten $\delta_{K,pore}$ und des binären Diffusionskoeffizienten δ_{12} (Gl. 12.14) der Porendiffusionskoeffizient δ_{pore} berechnet werden.

$$\frac{1}{\delta_{pore}} = \frac{1}{\delta_{K,pore}} + \frac{1}{\delta_{12}} \quad (12.19)$$

Für die Berechnung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten $\delta_{K,pore}$ war der Porendurchmesser $d_{pore,Kat}$ der porösen Katalysatorbeschichtung erforderlich (Gl. 12.20). Hierfür wurde der mithilfe von BET-Analysen ermittelte mittlere Porendurchmesser der Probe KE01 M10_0,80 verwendet.

$$\delta_{K,pore} = 97 \cdot \left(\frac{d_{pore,Kat}}{2} \right) \cdot \sqrt{\frac{T_R}{M_2}} \quad (12.20)$$

Die für die Berechnung der Wz -Zahl verwendeten schwammspezifischen Größen wurden so gewählt, dass auch der ungünstigste Fall für die Diffusionsvorgänge innerhalb des Porensystems abgedeckt ist. Wie Anhand der Wz -Zahl zu erkennen ist, kann eine Limitierung des inneren Stofftransports für die verwendeten Katalysatoren aus-

geschlossen werden. Da die Aktivkomponente nur als sehr dünne Schicht auf der Katalysatoroberfläche aufgebracht wurde und damit die charakteristische Länge vergleichsweise klein ist, fällt auch der berechnete Wert für Weisz-Zahl gering aus.

Tabelle 12.21: Größen und Ergebnisse zur Berechnung des Einflusses des inneren Stofftransports.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	473,15	K
l_C	charak. Länge (Schichtdicke Katalysator)	$1,2 \cdot 10^{-5}$	m
n	Reaktionsordnung (empirisch aus Potenzansatz)	0,7	-
S_V	volumenspezifische Oberfläche (10 ppi, $\varepsilon_n = 0,80$)	675	m^2/m^3
$V_{AK,S}$	Volumen der Katalysatorschicht (je Schwammkerze)	$1,21 \cdot 10^{-7}$	m^3
m_{AK}	Masse der Aktivkomponente (je Schwammkerze)	$7,50 \cdot 10^{-5}$	kg
$\rho_{AK,S}$	Dichte der Katalysatorschicht	$6,20 \cdot 10^2$	kg/m^3
$c_{B,0}$	Eingangskonzentration Benzol (für 10 Vol.-%)	15,45	mol/m^3
p_B	Partialdruck Benzol (am Eingang)	0,6	bar
p_H	Partialdruck H_2 (am Eingang)	5,4	bar
p_C	Partialdruck Cyclohexan (am Eingang)	0	bar
$d_{\text{Pore,Kat}}$	Porendurchmesser der porösen Katalysatorschicht	$6,84 \cdot 10^{-9}$	m
ε_{Kat}	Porosität der Katalysatorschicht (Schätzwert)	0,5	-
r_B	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit Benzol	0,254	$\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s})$
$\delta_{K,\text{Pore}}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$7,94 \cdot 10^{-7}$	m^2/s
δ_{I2}	binärer Diffusionskoeffizient	$1,275 \cdot 10^{-5}$	m^2/s
δ_{Pore}	Porendiffusionskoeffizient	$7,47 \cdot 10^{-7}$	m^2/s
τ	Tortuosität	1,414	-
δ_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$2,64 \cdot 10^{-7}$	m^2/s
	Weisz-Zahl	0,0047	-

12.6.4 Idealität des polytropen Reaktors

Bodenstein-Zahl

Mithilfe der dimensionslosen Bodenstein-Zahl Bo kann der Rückvermischungsgrad und das Verweilzeitverhalten von kontinuierlich durchströmten Rohrreaktoren überprüft werden. Diese berechnet sich aus dem Verhältnis des konvektiven Stofftransports und der axialen Diffusion, welche für die Rückvermischung verantwortlich ist (Gl. 12.21). Radiale Gradienten werden hierbei nicht berücksichtigt. Mit steigender Bo -Zahl wird der Einfluss des konvektiven Transports im Vergleich zur axialen Dispersion größer, was eine engere Verweilzeitverteilung zur Folge hat. Ab einer Bo -Zahl von 100 kann von einer idealen Kolbenströmung ausgegangen werden. Die zur Berechnung von Bo verwendeten Größen und Stoffwerte sind in Tabelle 12.22 aufgeführt. Da die Charakteristik des Festbetts großen Einfluss auf das Ergebnis der Bo -Zahl hat, wurden die am häufigsten verwendeten Packungsstrukturen mit 10 und 20 ppi für die Berechnungen herangezogen. Des Weiteren wurde derjenige Strömungszustand überprüft, für den sich die geringsten Bo -Zahlen ergeben.

$$Bo = \frac{u_0 \cdot L_E}{D_{ax}} = \frac{Pe_{ax,m} \cdot L_E}{d_h} \quad (12.21)$$

Die für die Berechnung der Bo -Zahl benötigte Pe -Zahl (für den Stofftransport) kann für Gasströmungen in Festbetten nach Wen und Fan [155] mithilfe von Gleichung 12.22 berechnet werden. Die darin enthaltenen Re - und Sc -Zahlen wurden nach Gleichung 12.9 und 12.15 bestimmt. Zur Berechnung des hydraulischen Durchmessers fester Schwämme wurde die in Kapitel 2.1.1 vorgestellte Korrelation für d_h (Gl. 2.1) herangezogen. Alle stoffspezifischen Größen wurden für eine Eduktkonzentration von $c_{B,0} = 10$ Vol.-% und mit den Bedingungen (T_R, p_R) am Reaktoreintritt berechnet.

$$\frac{1}{Pe_{ax,m}} = \frac{0,3}{Re \cdot Sc} + \frac{0,5}{\frac{3,8}{Re \cdot Sc}} \quad (12.22)$$

Durch die Bo -Zahl sollte überprüft werden, inwieweit ein ideales Kolbenströmungsprofil am Eintritt in die Reaktionszone ausgebildet war. Deshalb wurde die Länge der Einlaufzone L_E für die Berechnungen herangezogen. Für Schwammträger mit 20 ppi wurden stets Bo -Zahlen > 100 bestimmt. Folglich konnte für diese Strukturen von einer idealen Kolbenströmung ausgegangen werden. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten wurde für 10 ppi Schwämme $Bo \approx 64$ berechnet. Auch wenn hierbei eine ideale Kolbenströmung nicht vollständig gewährleistet war, so überwiegte für diese Fälle der konvektive Stofftransport im Vergleich zur axialen Dispersion. In der 2D-Simulation des polytrop betriebenen Reaktors (Kap. 7) wurden stets die effektiven axialen Dispersionskoeffizienten $D_{ax,i}$ der Komponenten in den Bilanzgleichungen berücksichtigt und nicht vernachlässigt.

Tabelle 12.22: Berechnung der Bodenstein-Zahl für den polytrop betriebenen Reaktor: Größen und Ergebnisse.

Größe	Bezeichnung	Wert 10 ppi	Wert 20 ppi	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	443,15	s. links	K
p_R	Reaktordruck	6	"	bar
\dot{V}_N	Volumenstrom bei Normbedingungen	3000	"	ml/min
L_E	Länge der Einlaufzone	0,125	"	m
A_R	Querschnittsfläche Reaktor	$2,99 \cdot 10^{-4}$	"	m ²
η_f	dynamische Viskosität des Fluids	$1,34 \cdot 10^{-5}$	"	Pa·s
ρ_f	Fluiddichte	1,568	"	kg/m ³
d_h	hydraulischer Durchmesser	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$2,72 \cdot 10^{-3}$	m
\dot{V}	Volumenstrom (T_R, p_R)	$1,35 \cdot 10^{-5}$	s. links	m ³ /s
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	0,046	"	m/s
Re	Reynolds-Zahl	31,8	19,4	-
Sc	Schmidt-Zahl	0,67	0,67	-
$Pe_{ax,m}$	axiale (Massen-) Peclet-Zahl	2,28	2,44	-
Bo	Bodenstein-Zahl	63,9	111,8	-

Mears-Kriterium für nicht-isotherme Festbettprozesse

Um den Einfluss der durch die chemische Reaktion hervorgerufenen Konzentrations- und Temperaturgradienten auf die Strömungsverhältnisse und die axiale Dispersion innerhalb kontinuierlich betriebener Reaktoren zu überprüfen, wurden von Mears Kriterien für isotherme und nicht-isotherme Festbettprozesse entwickelt [156, 157]. Da der verwendete Kolbenstromreaktor polytrop betrieben wurde, musste das Mears-Kriterium für den nicht-isothermen Fall angewendet werden (Gl 12.23). Hierbei kann von einer idealen Kolbenströmung ausgegangen werden, wenn die Reaktionsrate weniger als 5 % durch die axiale Wärme- und Massendispersion beeinflusst wird.

$$\left| \frac{n \cdot Da_I}{Pe_{ax,m}} - \frac{Ar \cdot Da_{III}}{Pe_{ax,h}} \right| < 0,05 \quad (12.23)$$

Für die Berechnung des Mears-Kriteriums werden die Damköhler-Zahlen 1. und 3. Ordnung (Da_I und Da_{III}) benötigt (s. Gl. 12.24 und 12.25). Da_I beschreibt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zum konvektiven Stofftransport, Da_{III} berechnet sich aus dem Quotienten der durch Reaktion freigesetzten Wärmemenge und dem konvektiven Wärmetransport.

$$Da_I = \frac{r_{B,V} \cdot d_h}{u_0 \cdot c_{B,0}} \quad (12.24)$$

$$Da_{III} = \frac{-\Delta_R H \cdot r_{B,V} \cdot d_h}{u_0 \cdot \rho_f \cdot c_{p,f} \cdot T_W} \quad (12.25)$$

Für die Berechnung von Da_I wird die volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit $r_{B,V}$ benötigt, welche aus der massenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeit r_B und der Dichte der Aktivkomponente ρ_{AK} im Reaktor berechnet werden kann (Gl. 12.26).

$$r_{B,V} = r_B \cdot \rho_{AK} \quad (12.26)$$

Weiterhin werden für die Berechnung des Mears-Kriteriums die axiale Pe -Zahl für den Wärmetransport (Gl. 12.27), der auf den Leerrohrquerschnitt bezogene Massenstrom G (Gl. 12.28) sowie die Arrhenius-Zahl Ar (Gl. 12.29) benötigt.

$$Pe_{ax,h} = \frac{G \cdot c_{p,f} \cdot d_h}{\lambda_{2Ph,ax}} \quad (12.27)$$

$$G = \frac{\dot{V} \cdot \rho_f}{A_R} \quad (12.28)$$

$$Ar = \frac{E_A}{R \cdot T_R} \quad (12.29)$$

Für die Berechnung des Mears-Kriteriums für nicht isotherme Festbetten wurden ebenfalls Reaktionsbedingungen gewählt, die zu den größten Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Reaktor geführt haben ($c_{B,0} = 10$ Vol.-%). Der größte Wert, der hierbei berechnet wurde, lag mit 0,020 noch immer unter der Grenze von 0,05.

Folglich konnte davon ausgegangen werden, dass der polytrop betriebene Kolbenstromreaktor nicht durch axiale Dispersion beeinflusst wurde. Dies wurde zusätzlich durch die 2D-Simulationsrechnung bestätigt (Ergebnisse siehe Kap. 12.9.4).

Tabelle 12.23: Größen zur Berechnung des Mears-Kriteriums für nicht-isotherme Festbetten.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	473,15	K
T_W	Wandtemperatur	443,15	K
\dot{V}_N	Volumenstrom bei Normbedingungen	3000	ml/min
\dot{V}	Volumenstrom (T_R, p_R)	$1,44 \cdot 10^{-5}$	m ³ /s
A_R	Querschnittsfläche Reaktor	$2,99 \cdot 10^{-4}$	m ²
L_R	Länge der Reaktionszone	0,15	m
d_h	hydraulischer Durchmesser	$4,46 \cdot 10^{-3}$	m
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	0,046	m/s
$c_{p,f}$	massenbezogene Wärmekapazität des Fluids	4027,95	J/(kg·K)
ρ_f	Fluidichte	1,568	kg/m ³
$c_{B,0}$	Eingangskonzentration Benzol (für 10 Vol.-%)	15,45	mol/m ³
p_B	Partialdruck Benzol (am Eingang)	0,6	bar
p_H	Partialdruck H ₂ (am Eingang)	5,4	bar
p_C	Partialdruck Cyclohexan (am Eingang)	0	bar
ρ_{AK}	Dichte der Aktivkomponente im Reaktor	5,03	kg/m ³
E_A	Aktivierungsenergie der Reaktion	41,2	kJ/mol
n	Reaktionsordnung (empirisch aus Potenzansatz)	0,7	-
$\lambda_{2Ph,ax}$	effektive axiale 2-Phasen Wärmeleitfähigkeit (Mullit)	0,31	W/(m·K)
r_B	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit Benzol	0,254	mol/(kg·s)
$r_{B,V}$	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit Benzol	1,275	mol/(m ³ ·s)
Ar	Arrhenius-Zahl	10,47	-
G	Massenstrom bezogen auf den Leerrohrquerschnitt	0,076	kg/(m ² ·s)
$Pe_{ax,h}$	axiale Péclet-Zahl (für den Wärmetransport)	4,40	-
$Pe_{ax,m}$	axiale Péclet-Zahl (für den Stofftransport)	2,28	-
Da_I	Dammköhler-Zahl erster Ordnung	$8,024 \cdot 10^{-3}$	-
Da_{III}	Dammköhler-Zahl dritter Ordnung	$9,478 \cdot 10^{-3}$	-
	Mears-Kriterium (Ergebnis Betrag-Term)	0,020	-

12.6.5 Temperaturerfassung und –Auswertung

Simulationsrechnungen zur Wärmeleitung in Thermoelementen

Vorversuche im polytropen Reaktor ergaben, dass die im Reaktor gemessenen Temperaturprofile durch Wärmeleitung entlang der Metallhülse der radial in den Reaktionsraum eingeführten Thermoelemente ($d_{TC} = 1,5 \text{ mm}$) fehlerbehaftet waren. Um den auftretenden Messfehler sowie die Einflussgrößen auf die Wärmeleitung in Thermoelementen näher zu untersuchen, wurden Simulationsrechnungen mithilfe von OpenFOAM durchgeführt (Im Rahmen einer Diplomarbeit [158]). Hierbei handelt es sich um eine Open Source CFD-Software, mit der eine Vielzahl kontinuumsmechanischer Systeme simuliert werden können. Im vorliegenden Fall wurde die Temperaturverteilung innerhalb eines Thermoelements durch lösen der Gleichungen für die Wärmeleitung im Festkörper berechnet (s. Abbildung 12.17). Hierfür waren materialspezifische Kenndaten der verwendeten Thermoelemente (Dichte, spez. Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit) notwendig.

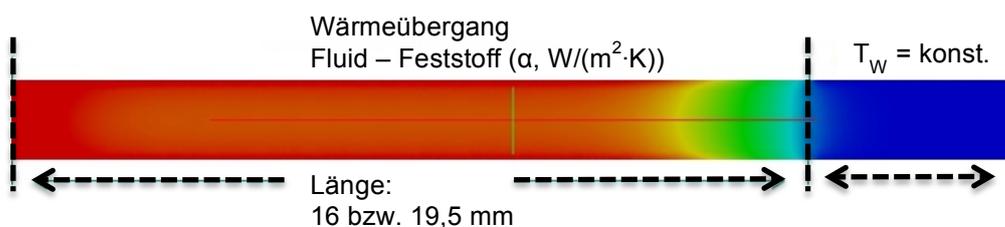


Abbildung 12.17: 2D-Wärmebilddarstellung der Temperaturverteilung innerhalb eines simulierten Thermoelements.

Annahmen für die Simulationsrechnungen

- Das Thermoelement hat näherungsweise eine zylindrische Geometrie, die mit einer definierten Länge in den Reaktor hineinragt (2 Fälle: 16 bzw. 19,5 mm Einstecktiefe)
- Die Randbedingungen an der Außenseite des Körper wurden in 2 Bereiche untergliedert
- Im Bereich des Reaktionsraums wurde der Wärmestrom des Fluids durch den Wärmeübergangskoeffizienten α sowie aus dem Temperaturgradienten zwischen Fluid und Festkörperoberfläche berechnet; dabei wurde das Temperaturprofil im Fluid als parabolisch, mit dem Maximum an der Reaktormittelachse angenommen (s. Abbildung 12.18)
- Für den Wärmeübergangskoeffizienten α wurden 2 Grenzfälle unterschieden:
 - o $\alpha = 140 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$; für den überströmten Zylinder nach VDI-WA Gf1 [159]
 - o $\alpha = 300 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$; der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Fluid und Feststoff ist vergleichbar mit dem der sie umgebenden Schwammstruktur; Abschätzung für Schwammträger aus Mullit nach Dietrich [64]
- Im Bereich des Reaktormantels (2. Bereich, Kühlung durch Wärmeträgeröl) wurde eine konstante Wandtemperatur von 170 °C angenommen

Wie anhand der Simulationsergebnisse in Abbildung 12.18 (A) für beide Grenzfälle des Wärmeübergangskoeffizienten zu erkennen ist, hat der Thermoelementdurchmesser einen wesentlichen Einfluss auf die Temperaturverteilung innerhalb des Messfühlers. Durch die Verwendung von Sensoren mit kleinerem Außendurchmesser, wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben, verringert sich die der Wärmeleitung zur Verfügung stehende Querschnittsfläche. Dies hat geringere Abweichungen zwischen der äußeren Fluidtemperatur und den sich ausbildenden Temperaturen im Inneren des Thermoelements zur Folge. Wichtig für die Bewertung der Ergebnisse ist es, die Temperaturen am linken Ende der simulierten Thermoelemente zu betrachten, da dort bei realen Messfühlern die Messperle lokalisiert ist. Wie aus beiden Abbildung 12.18 (A und B) hervorgeht, kommt es für Thermoelemente die über die Reaktormittelachse hinaus in den Reaktionsraum hineinragen zu einer Überschätzung der gemessenen Temperaturen. Grund hierfür ist die Wärmeleitung entlang des Messfühlers aus der wärmeren Reaktormitte hin zur Thermoelementspitze. Dieses Simulationsergebnis unterstützte zusätzlich die für die Berechnung des radialen Temperaturverlaufs angewendete Auswerte- und Messmethode (s. Kap. 3.2.5).

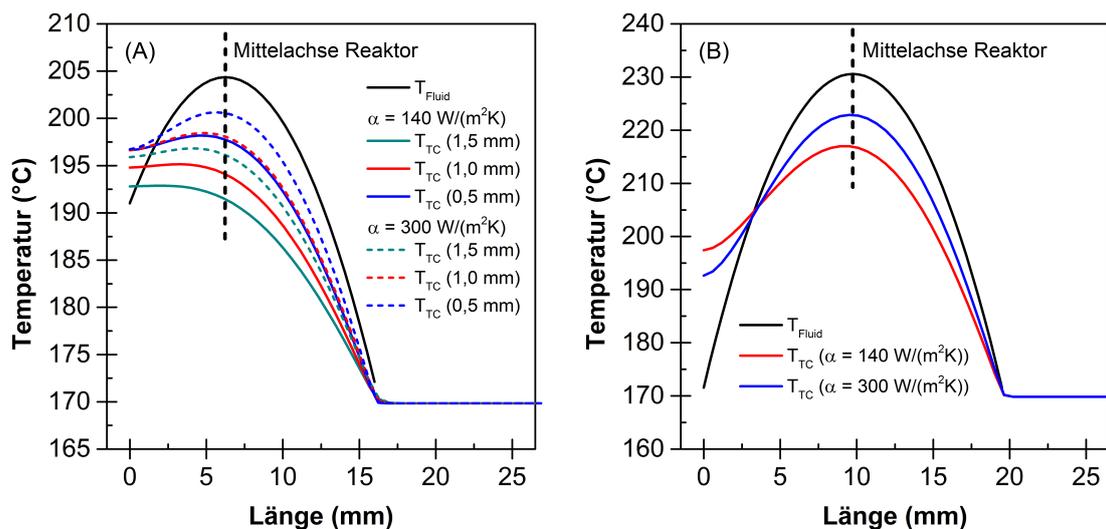


Abbildung 12.18: Simulation des Temperaturverlaufs innerhalb eines Thermoelements (TC). (A) Einfluss des Durchmessers (d_{TC}) bei unterschiedlichen Wärmeübergangskoeffizienten, Länge des TCs in der Reaktionszone: 16 mm. (B) Ergebnisse bei höherer Fluidtemperatur für $d_{\text{TC}} = 0,5 \text{ mm}$, Länge des TCs in der Reaktionszone: 19,5 mm.

Betrachtung der Messabweichung

Durch die Mittelung radialsymmetrischer Messpunkte sowie durch den Einsatz von Thermoelementen mit möglichst dünnem Durchmesser konnte der auftretende Messfehler zufriedenstellend minimiert, nicht aber vollständig verhindert werden. Im Folgenden sollen die wesentlichen Einflussgrößen auf das Messergebnis diskutiert und die verbleibende Messabweichung rechnerisch erfasst werden.

Arithmetischer Mittelwert

Die Temperaturen innerhalb des Reaktors wurden durch Mittelung von mindestens 60 Einzelwerten (n) (Taktrate von 0,5 s) erfasst. Hierbei wurde für jede Position im Reaktionsraum der arithmetische Mittelwert \bar{x} aller radialsymmetrischen Messwerte wie folgt bestimmt:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (12.30)$$

Standardabweichung

Als Maß für die Streuung der einzelnen Temperaturen vom Mittelwert kann die Standardabweichung S wie folgt berechnet werden:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (12.31)$$

Messgenauigkeit der Thermoelemente

Für die vorliegende Arbeit wurden ausschließlich Thermoelemente vom Typ K, Genauigkeitsklasse 1 verwendet, die nach DIN eine Grenzabweichung von maximal $\Delta x_{TC} = \pm 1,5$ °C aufweisen dürfen [160]. Hierbei handelt es sich um einen systematischen Fehler der für alle Messreihen berücksichtigt werden muss. Folglich setzt sich die Gesamtmessabweichung Δx_{Σ} aus der durch die Mittelung der Messwerte resultierenden Standardabweichung S und der maximalen Grenzabweichung Δx_{TC} der Thermoelemente zusammen:

$$\Delta x_{\Sigma} = S + \Delta x_{TC} \quad (12.32)$$

Um daraus die relative Messabweichung Δx_{RM} berechnen zu können, wird die Gesamtmessabweichung (absolute Größe) auf den gemittelten Messwert bezogen:

$$\Delta x_{RM} = \frac{\Delta x_{\Sigma}}{\bar{x}} \quad (12.33)$$

Die relative Messabweichung der Temperaturwerte der für die Entwicklung der Messmethodik durchgeführten Messreihen (Kap. 3.2.5, Abb. 3.6) betrug maximal 5,2 %. Zusätzlich sind in den Abbildungen der Kapitel 6.1 und 12.8.1 exemplarisch die Gesamtmessabweichungen als Fehlerbalken angegeben.

Genauigkeit der Positionierung der Thermoelemente im Reaktor

Für die Herstellung von Thermoelementen gelten Fertigungstoleranzen zur Lage der Messspitze innerhalb der äußeren Hülle des Sensors [161]. Danach kann für die eingesetzten Thermoelemente mit einem Durchmesser von $d_{TC} = 0,5$ mm die Messspitze zwischen 0,075 und 0,75 mm von der eigentlichen Thermoelementspitze entfernt liegen. Da bei der entwickelten Messmethodik radialsymmetrische Messwerte auf

beiden Seiten der Symmetrieachse des Reaktors erfasst und gemittelt wurden, hatte diese herstellungsbedingte Ungenauigkeit der Messspitze keinen Einfluss auf die Güte der Temperaturprofile. Weiterhin war es während der Aufnahme der radialen Temperaturprofile wichtig, auf eine exakte Positionierung der Thermoelemente im Reaktionsraum zu achten. Dazu wurden die Thermoelemente vor Beginn einer Messreihe bis zur gegenüberliegenden Reaktorwand eingeschoben und der Nullpunkt der Messspitze markiert. Anschließend erfolgte die Messung der radialen Temperaturprofile durch schrittweises Verschieben mit definierten Abständen, wobei die korrekte Position der Thermoelemente stets durch Abgleich mit dem Reaktormantel überprüft wurde. Zum Abschluss einer Messreihe wurden die Thermoelemente zurück ins Zentrum der Packung verschoben und ein Vergleichswert zur Kontrolle erfasst.

12.6.6 Energiebilanz um den Reaktionsraum

Wie bereits in Kapitel 1.2 und 3.2.1 beschrieben, war es sowohl für die qualitative Bewertung der Temperaturprofile in Kapitel 6 als auch für die 2D-Reaktormodellierung in Kapitel 7 essentiell, dass es zu keiner Limitierung des Wärmetransports außerhalb der Katalysatorpackung, also am Übergang zur und in der Reaktorwand sowie im äußeren Kühlmantel kommt. Um dies zu überprüfen, wurde für die in Abbildung 6.1 (Kap. 6) dargestellten Messreihen eine integrale Enthalpiebilanz um den Reaktionsraum erstellt (Gl. 12.34) sowie die durch Reaktion freigesetzte Wärmemenge \dot{Q}_R berechnet (s. Tabelle 12.25). Folgende Gleichungen wurden hierfür zu Grunde gelegt:

$$\dot{Q}_{Wand} = \dot{H}_{ein} - \dot{H}_{aus} \quad (12.34)$$

$$\dot{Q}_R = \Delta \dot{n}_B \cdot \Delta_R H \quad (3.11)$$

Eintretender Enthalpiestrom

$$\dot{H}_{ein} = \sum_i \dot{n}_{i,ein} \cdot H_{i,ein} \quad (12.35)$$

$$\dot{n}_{i,ein} = \dot{n}_{i,0} \quad (12.36)$$

$$H_{i,ein} = \Delta_f H_i^\theta + \int_{T_N}^{T_{ein}} \tilde{c}_{p,i} \cdot dT \quad (12.37)$$

Austretender Enthalpiestrom

$$\dot{H}_{aus} = \sum_i \dot{n}_{i,aus} \cdot H_{i,aus} \quad (12.38)$$

$$\dot{n}_{i,aus} = \dot{n}_{i,0} - \nu_i \cdot \Delta \dot{n}_B \quad (12.39)$$

$$H_{i,aus} = \Delta_f H_i^\theta + \int_{T_N}^{T_{aus}} \tilde{c}_{p,i} \cdot dT \quad (12.40)$$

und: $\dot{n}_{N_2,aus} = \dot{n}_{N_2,ein}$ (12.41) bzw.: $\dot{n}_{C_6H_6,aus} = +\Delta \dot{n}_B$ (12.42)

Weitere Angaben zur Berechnung

- Für die Berechnung von $H_{i, \text{ein}}$ und $H_{i, \text{aus}}$ wurde angenommen, dass $\tilde{c}_{p,i}$ im betrachteten Temperaturintervall konstant ist
- Die benötigten Reinstoffwerte für die Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_i^\theta$ sowie für die molare Wärmekapazitäten $\tilde{c}_{p,i}$ aller Komponenten i sind in Tabelle 12.24 aufgeführt
- Die Temperatur am Rektorausgang T_{aus} wurde aus dem Mittelwert des radialen Temperaturverlaufs am Rektorausgang berechnet
- Der ein- und austretende Wärmestrom durch axiale Wärmeleitung innerhalb der Schwammstruktur war vernachlässigbar klein und wurde für die Bilanz nicht berücksichtigt ($< 0,4$ W am Ein- und Austritt)

Tabelle 12.24: Standardbildungsenthalpien und molare Wärmekapazitäten.

Komponente	$\Delta_f H_i^\theta$ (kJ/mol)	$\tilde{c}_{p,i}$ (J/(mol·K))
Benzol (Gas)	83	82
Cyclohexan (Gas)	-123	106
Wasserstoff	0	28,6
Stickstoff	0	29,1

Der über die Reaktorwand abgegebene Wärmestrom \dot{Q}_{Wand} kann aus der Differenz der ein- und austretenden Enthalpieströme ($\dot{H}_{\text{ein}} - \dot{H}_{\text{aus}}$) berechnet werden. Weiterhin wurde die freigesetzte Reaktionswärme \dot{Q}_R aus dem Produkt der integral umgesetzten Benzolstoffmenge und der Reaktionsenthalpie bei Reaktionstemperatur ermittelt (Gl. 3.11). Übereinstimmende Werte von \dot{Q}_{Wand} und \dot{Q}_R weisen darauf hin, dass die freigesetzte Reaktionswärme vollständig über die Reaktorwand aus dem System abgegeben worden ist. Liegt der errechnete Wert für \dot{Q}_{Wand} unter dem für \dot{Q}_R , so zeigt dies, dass ein Teil der freigesetzten Reaktionswärme den Reaktionsraum mit dem austretenden Enthalpiestrom \dot{H}_{aus} verlassen haben muss. Anhand der Ergebnisse in Tabelle 12.25 wird deutlich, dass die berechneten Wärmeströme \dot{Q}_{Wand} weitestgehend mit der freigesetzten Reaktionswärme \dot{Q}_R übereinstimmen. Lediglich bei den Betriebspunkten (4 und 5) mit größerer Wärmeproduktion und höherem Gesamtvolumenstrom ist eine geringe Abweichung zwischen \dot{Q}_{Wand} und \dot{Q}_R zu erkennen.

Die Ergebnisse bestätigen, dass die innerhalb der Schwammpackungen freigesetzte Reaktionswärme hauptsächlich durch radialen Wärmetransport aus dem Reaktionsraum über die Reaktorwand abgegeben worden sein muss. Eine mangelnde Wärmeabfuhr über die Reaktorwand hätte eine Akkumulation der Wärme entlang der Katalysatorpackung und damit im austretenden Enthalpiestrom \dot{H}_{aus} zur Folge gehabt. Anhand der Berechnungen konnte gezeigt werden, dass es durch das gewählte Reaktordesign möglich war, eine effiziente Abfuhr der freigesetzten Reaktionswärme aus dem Reaktionsraum zu gewährleisten.

Tabelle 12.25: Ergebnisse der integralen Enthalpiebilanz um den Reaktionsraum.

Betriebspunkt	$\dot{V}_{N, \text{ein}}$ (ml/min)	$c_{B,0}$ (Vol.-%)	$\Delta \dot{n}_B$ (mmol/min)	T_{aus} (°C)	\dot{H}_{ein} (kJ/s)	\dot{H}_{aus} (kJ/s)	\dot{Q}_{Wand} (W)	\dot{Q}_R (W)
1	3000	5	4,6	174,7	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$4,98 \cdot 10^{-3}$	16,2	16,5
2	3000	7,5	8,2	175,9	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$-2,91 \cdot 10^{-3}$	29,2	29,5
3	3000	10	12,3	174,3	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$-1,26 \cdot 10^{-2}$	43,9	44,2
4	4500	10	15,0	186,3	$4,71 \cdot 10^{-2}$	$-5,48 \cdot 10^{-3}$	52,6	54,1
5	6000	10	13,8	192,7	$6,28 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	46,7	49,7

12.7 Ergänzende Ergebnisse zur Kinetikmodellierung

12.7.1 Anpassung für Mullit-geträgerte Katalysatoren

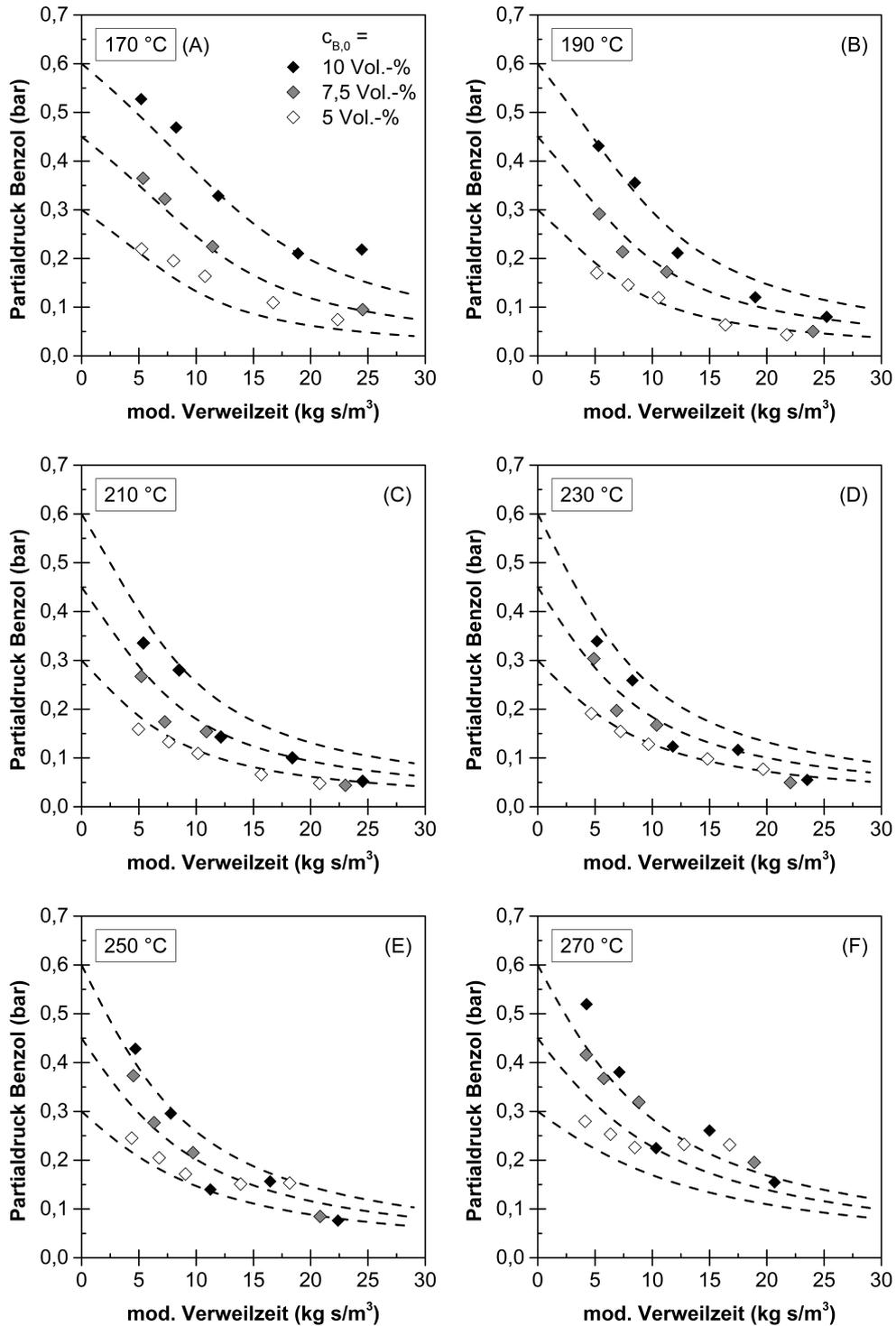


Abbildung 12.19: Vergleich der Messdaten (Symbole) mit Ergebnissen der Kinetikanpassung (gestrichelte Linien) für Mullit-geträgerte Katalysatoren. Auswahl für $T_R = 170, 190, 210, 230, 250, 270$ °C.

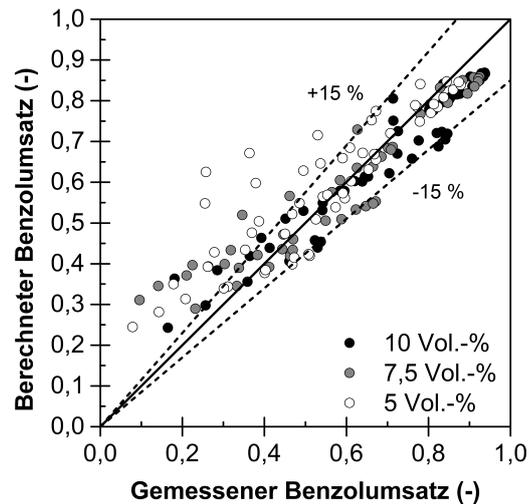


Abbildung 12.20: Paritätsdiagramme für den Vergleich gemessener und modellierter Benzolumsätze für Mullit-geträgerte Katalysatoren ($T_R = 170 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$).

12.7.2 Anpassung für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren

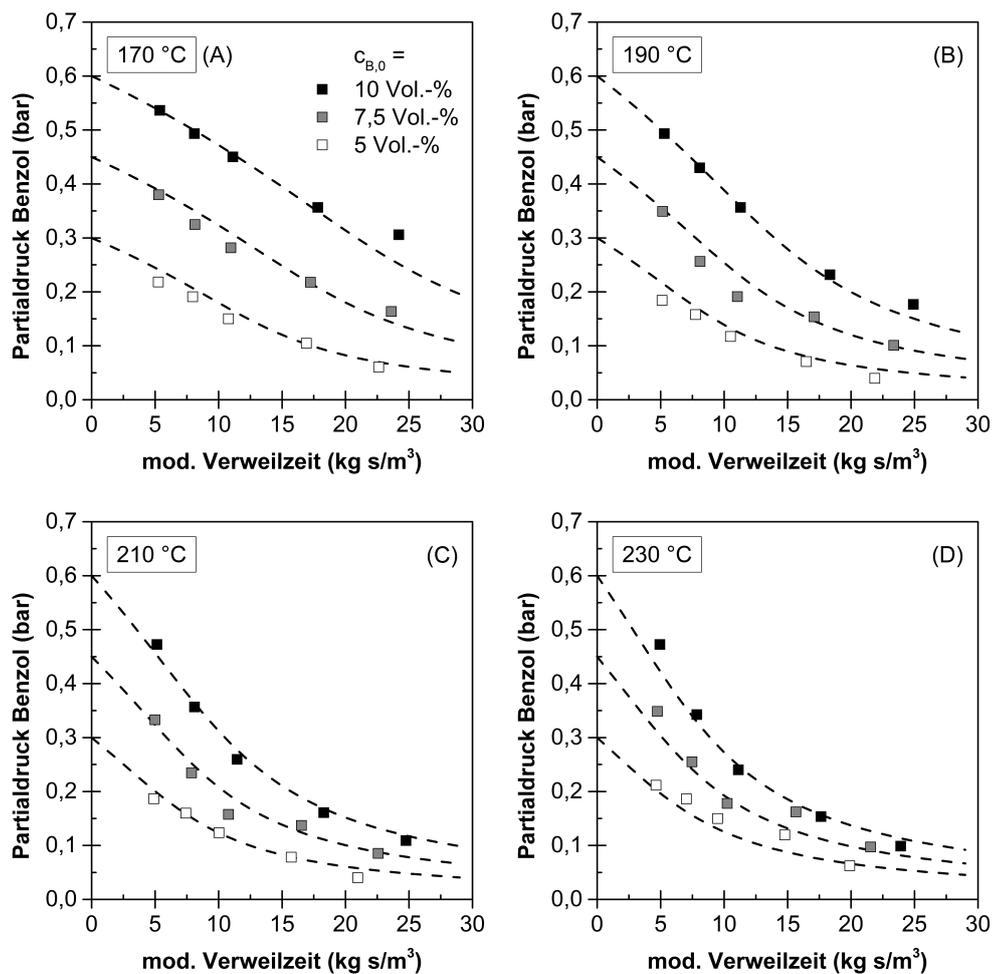


Abbildung 12.21: Vergleich der Messdaten (Symbole) mit Ergebnissen der Kinetikanpassung (gestrichelte Linien) für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren. Auswahl für $T_R = 170, 190, 210, 230 \text{ }^\circ\text{C}$.

12.8 Ergänzende Ergebnisse zu den polytropen Messungen

12.8.1 Einfluss der Reaktionsbedingungen

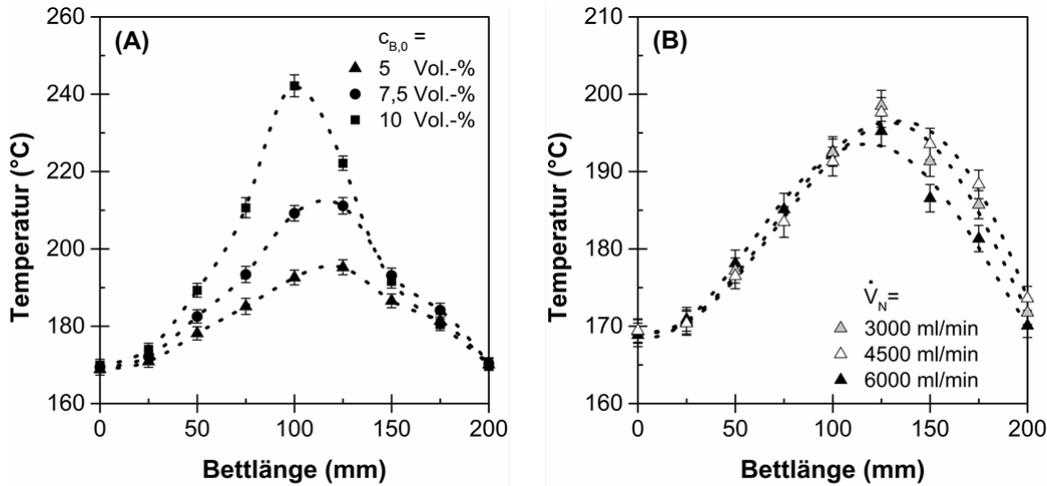


Abbildung 12.22: Axiale T-Profile entlang der Reaktormittelachse für eine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorpackung (20 ppi; $\varepsilon_n = 0,80$) bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen und Gesamtvolumenströmen. (A) $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; $c_{B,0} = 5$ Vol.-% ($\Delta\dot{n}_B = 5,1$ mmol/min), $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-% ($\Delta\dot{n}_B = 8,3$ mmol/min), $c_{B,0} = 10$ Vol.-% ($\Delta\dot{n}_B = 12,9$ mmol/min). (B) $c_{B,0} = 5$ Vol.-%; $\dot{V}_N = 3000$ ml/min ($\Delta\dot{n}_B = 5,1$ mmol/min), $\dot{V}_N = 4500$ ml/min ($\Delta\dot{n}_B = 5,5$ mmol/min), $\dot{V}_N = 6000$ ml/min ($\Delta\dot{n}_B = 6,0$ mmol/min).

12.8.2 Einfluss der Porendichte und Porosität

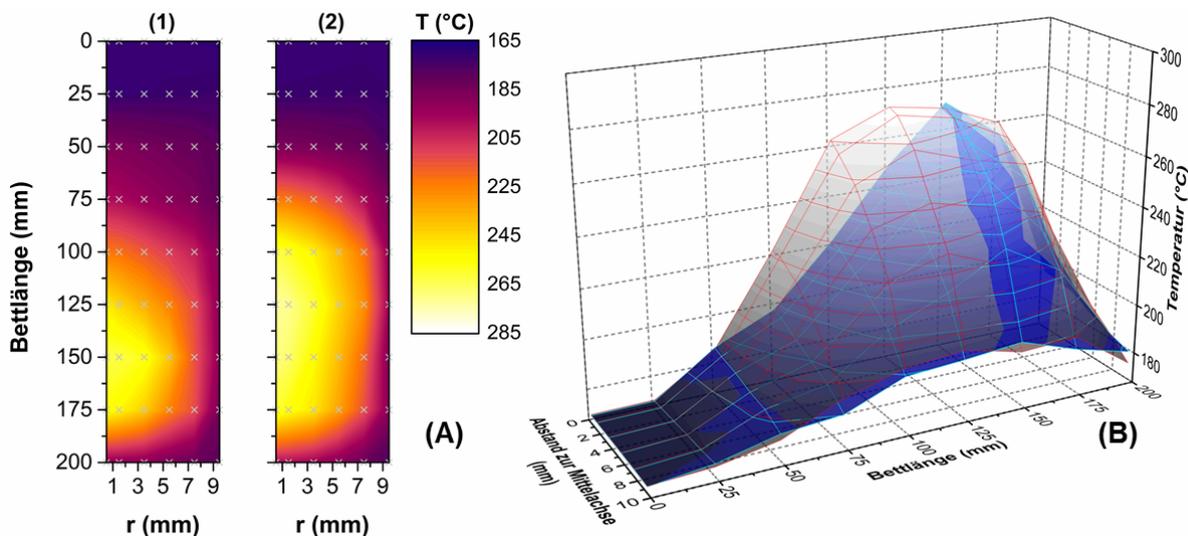


Abbildung 12.23: Einfluss der Porosität auf die Temperaturverteilung in 20 ppi Mullitgeträgerten Katalysatoren. Aufgetragen als (A) 2D-Wärmebilder und (B) in 3D-Darstellung. Porosität: $\varepsilon_n = 0,80$ (Bild (1) oder blaue Fläche) und $0,85$ (Bild (2) oder graue Fläche). $\dot{V}_N = 4500$ ml/min; $c_{B,0} = 10$ Vol.-%. ($\varepsilon_n = 0,80$) $\Delta\dot{n}_B = 16,2$ mmol/min, ($\varepsilon_n = 0,85$) $\Delta\dot{n}_B = 16,5$ mmol/min.

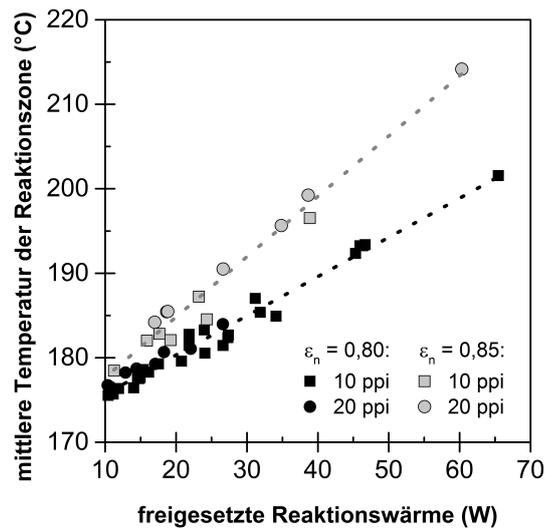


Abbildung 12.24: Mittlere Temperatur der Reaktionszone* als Funktion der freigesetzten Reaktionswärme für α - Al_2O_3 -Katalysatorpackungen verschiedener Porosität ($\epsilon_n = 0,80$ und $0,85$) und ppi-Zahl (10, 20 ppi). *Mittelwert der an 42 Positionen innerhalb der katalytischen Zone gemessenen Temperaturen eines Betriebspunktes im stationären Zustand.

12.8.3 Einfluss des Trägermaterials

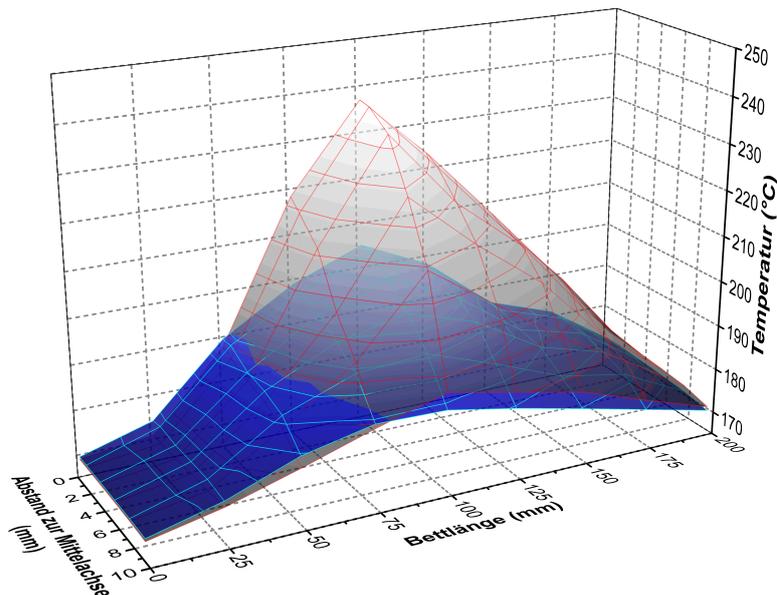


Abbildung 12.25: 3D-Darstellung der Temperaturverteilung für Packungen unterschiedlicher Feststoffwärmeleitfähigkeit bei $c_{B,0} = 7,5$ Vol.-%; $\dot{V}_N = 3000$ ml/min: α - Al_2O_3 (blaue Fläche, $\lambda_S = 25,9$ W/(m·K), $\Delta\dot{n}_B = 8,7$ mmol/min), Mullit (graue Fläche, $\lambda_S = 4,4$ W/(m·K), $\Delta\dot{n}_B = 8,9$ mmol/min). $\epsilon_n = 0,80$; 10 ppi.

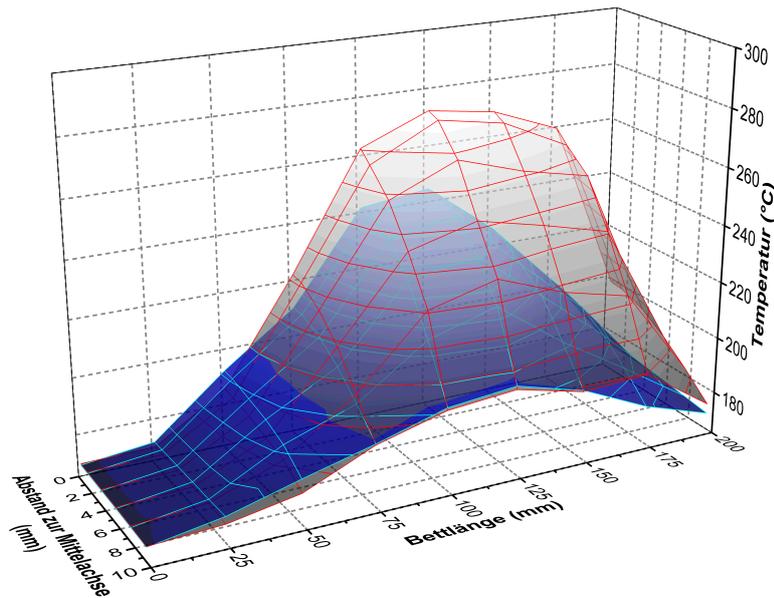


Abbildung 12.26: 3D-Darstellung der Temperaturverteilung für Packungen unterschiedlicher Feststoffwärmeleitfähigkeit bei $c_{B,0} = 10$ Vol.-%; $\dot{V}_N = 4500$ ml/min: α -Al₂O₃ (blaue Fläche, $\lambda_S = 25,9$ W/(m·K), $\Delta\dot{n}_B = 16,8$ mmol/min), Mullit (graue Fläche, $\lambda_S = 4,4$ W/m·K, $\Delta\dot{n}_B = 16,5$ mmol/min). $\epsilon_n = 0,85$; 20 ppi.

12.8.4 Einfluss der Qualität der Schwammträger

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Schwammträger wurden durch die so genannte Replik-Methode hergestellt. Dabei wird ein Polymer-Vorläufer in einen keramischen Schlicker getaucht, ausgewalzt, getrocknet und anschließend kalziniert. Durch ungleichmäßiges Entfernen der Restsuspension kann es bei diesem Verfahren zu Massenabweichungen innerhalb der fertigen Schwammkörper kommen. Eine sorgfältige Auswahl anhand des Leergewichts der eingesetzten Schwammkerzen sowie eine optische Überprüfung auf verschlossene Poren und Fehler in der Porenstruktur waren somit zwingend erforderlich. Wie groß der Einfluss der Massenabweichung auf die räumlichen Temperaturprofile werden kann, ist in Abbildung 12.27 dargestellt. Hierbei handelt es sich um zwei α -Al₂O₃-Packungen mit nominell gleicher Porosität, jedoch unterschiedlicher Porendichte (10 und 20 ppi).

Vergleichsmessungen an α -Al₂O₃-Packungen anderer Porosität sowie an Mullit-Trägern ergaben (siehe Kap. 6.2), dass die Unterschiede in den Temperaturprofilen nicht auf die Variation der Porendichte zurückgeführt werden können. Für die dargestellte Gegenüberstellung ist die 20 ppi Packung mit einem Leergewicht von 24,7 g um 17,7 % leichter als die 29,9 g schwere 10 ppi Packung. Wie bereits in Kapitel 6 gezeigt werden konnte, ist der konduktive Wärmetransport innerhalb der Stegstruktur dominant. Folglich sind die erkennbaren Temperaturunterschiede auf Abweichungen im Feststoffanteil, also auf einen effektiven Porositätsunterschied zwischen den Packungen, zurückzuführen. Es sei angemerkt, dass es sich bei der nominellen Porosität

um eine Herstellerangabe handelt, die eine Überprüfung für jeden eingesetzten Schwammträger erforderlich macht. Darüber hinaus wird deutlich, dass es für einen potentiellen industriellen Einsatz notwendig ist, die Herstellungsqualität der Schwammrohlinge zu verbessern. Nur auf Basis von Schwammträgern mit einheitlichem Leergewicht kann eine verlässliche und prognostizierbare Temperaturkontrolle für den Einsatz in exo- und endothermen Prozessen sichergestellt werden. In Tabelle 12.17 (Kap. 12.5.7) ist die Schwankungsbreite der Leermassen für die eingesetzten Träger gegenüber gestellt.

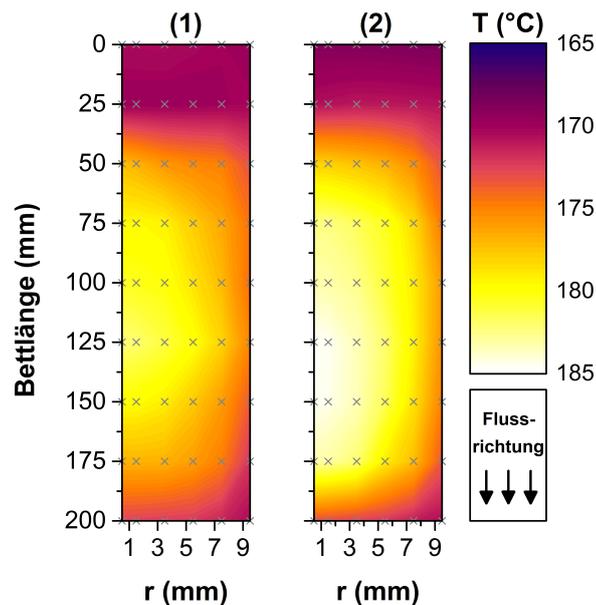


Abbildung 12.27: 2D-Wärmebild darstellung für α -Al₂O₃-Katalysatorpackungen: $\varepsilon_n = 0,80$; $c_{B,0} = 5$ Vol.-%; $\dot{V}_N = 6000$ ml/min. (1) 10 ppi: $\Delta\dot{n}_B = 3,9$ mmol/min, (2) 20 ppi: $\Delta\dot{n}_B = 4,0$ mmol/min.

12.9 2D-Reaktormodellierung

12.9.1 Angaben zur numerischen Berechnung

Für die numerische Lösung der Energie- und Massenbilanzen wurden alle verwendeten Größen, Korrelationen sowie Stoff- und Materialdaten in SI-Einheiten hinterlegt. Um das nichtlineare Gleichungssystem mithilfe des MATLAB-Solvers *pdenonlin* berechnen zu können, mussten die Bilanzen die folgende Gleichungsstruktur aufweisen:

$$-\operatorname{div}(c \cdot \operatorname{grad}(u)) + a \cdot u = f \quad (12.43)$$

Darin enthält der Koeffizient c die Dispersionsterme der Massen- und Energiebilanzen, also die Anteile der axialen und radialen Wärmeleitung sowie die Gleichungen der Dispersionskoeffizienten. Im Koeffizienten f werden die Beiträge der Konvektion sowie der Quellterme zusammengefasst. Für das zu lösende Gleichungssystem findet der Parameter a keine Verwendung. Die Anpassungsvariable u entspricht im Fall der Energiebilanz der Temperatur und für die Massenbilanzen dem Massenbruch der jeweiligen Komponente.

12.9.2 Berechnung der Fluideigenschaften

Aufgrund der sich entlang des Reaktors verändernden Fluideigenschaften war für die 2D-Reaktormodellierung eine Berechnung der Stoffdaten in Abhängigkeit der lokalen Zusammensetzung und Temperatur notwendig. Die dafür implementierten Berechnungsvorschriften wurden dem Chemical Properties Handbook und dem VDI-Wärmeatlas entnommen und sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden [144, 145]. Bei den innerhalb der empirischen Gleichungen enthaltenen Koeffizienten A – E handelt es sich um einen für jede Komponente individuell angepassten Parametersatz. Alle verwendeten Korrelationen besitzen für die gewählten Reaktionsbedingungen Gültigkeit. Die Dichte der Gase wurde mithilfe des idealen Gasgesetzes berechnet. Da die Gasphase überwiegend aus Stickstoff und Wasserstoff bestand und der Betriebsdruck für alle Versuchsreihen maximal $p_R = 6$ bar betrug, ist diese Vereinfachung gerechtfertigt.

Spezifische Wärmekapazität

Für die Berechnung der molaren Reinstoff-Wärmekapazität einer Komponente $\tilde{c}_{p,i}$ wurde Gleichung 12.44 verwendet. Die darin enthaltenen Koeffizienten A – E einer jeden Komponente i wurden dem Tabellenwerk entnommen.

$$\tilde{c}_{p,i} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (12.44)$$

Zur Berechnung der molaren Wärmekapazität des Fluids $\tilde{c}_{p,f}$ wurde angenommen, dass eine ideale Mischung aller Komponenten i vorliegt. Unter Berücksichtigung des Stoffmengenanteils x_i jeder Komponente konnte diese wie folgt bestimmt werden:

$$\tilde{c}_{p,f} = \sum_i x_i \tilde{c}_{p,i} \quad (12.45)$$

Dynamische Viskosität

Die dynamische Reinstoff-Viskosität einer Komponente i kann mithilfe von Gleichung 12.46 bestimmt werden. Zur Berechnung der dynamischen Viskosität des Gasgemisches η_f wurde die in Gleichung 12.47 angegebene Mischungsregel nach Wilke angewendet [162].

$$\eta_i = A + BT + CT^2 \quad (12.46)$$

$$\eta_f = \sum_i \frac{x_i \eta_i}{\sum_j x_j F_{ij}} \quad (12.47)$$

$$\text{und } F_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i/\eta_j)^{0,5} (M_j/M_i)^{0,25}]^2}{\sqrt{8 \cdot (1 + M_i/M_j)}} \quad (12.48)$$

- mit η_i, η_j dynamische Reinstoff-Viskositäten der Komponenten i, j ; Pa·s
 M_i, M_j molare Massen der Komponenten i, j ; g/mol
 x_i, x_j Stoffmengenanteile der Komponenten i, j ; -

Fluidwärmeleitfähigkeit

Die Gleichungen für die Berechnung der Fluidwärmeleitfähigkeit ähneln sich in ihrem Aufbau denen zur Bestimmung der dynamischen Viskosität. Das Polynom zur Berechnung der Reinstoff-Fluidwärmeleitfähigkeit λ_i einzelner Gaskomponenten entspricht Gleichung 12.46, nur kommen hierfür andere Anpassungsparameter A – C zum Einsatz. Die Mischungsregel nach Mason und Saxena zur Berechnung der Fluidwärmeleitfähigkeit λ_f des Gasgemisches ist in Gleichung 12.49 angegeben [163]. Der darin enthaltene Faktor F_{ij} wird mit der gleichen Vorschrift berechnet wie in Gleichung 12.48 angegeben.

$$\lambda_f = \sum_i \frac{x_i \lambda_i}{\sum_j x_j F_{ij}} \quad (12.49)$$

Diffusionskoeffizienten

Die Berechnungsgleichung zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge in Mehrkomponentensystemen nach Stefan und Maxwell ist nur für binäre und ternäre Stoffsysteme mit vertretbarem Rechenaufwand lösbar. Unter der Annahme, dass Benzol und Cyclohexan im Gasgemisch verdünnt vorliegen, konnten die effektiven Diffusionskoeffizienten $\delta_{eff,i}$ der beiden Komponenten Benzol und Cyclohexan mithilfe von Gleichung

12.50 in guter Näherung beschrieben werden [164]. Die darin enthaltenen, binären Diffusionskoeffizienten δ_{ij} wurde nach Fuller mit Gleichung 12.14 berechnet.

$$\delta_{eff,i} = \frac{1-x_i}{\sum_j x_j / \delta_{ij}} \quad (12.50)$$

Für die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und Stickstoff wurde vereinfachend der binäre Diffusionskoeffizient δ_{12} verwendet, da beide Gase gemeinsam mit ca. 90 Vol.-% den überwiegenden Anteil an der Gesamtzusammensetzung ausmachten. Die für die Gleichungen 7.5 und 7.6 benötigte molekulare Peclet-Zahl Pe_0 ist definiert als:

$$Pe_0 = \bar{u}_0 \frac{d_h}{\delta_{eff,i}} \quad (12.51)$$

12.9.3 Geschwindigkeitsprofil im Reaktionsraum

Für den bereits in Abb. 7.7 (A) gezeigten Betriebspunkt ist in Abbildung 12.28 das berechnete Geschwindigkeitsprofil als Wärmebild dargestellt. In unmittelbarer Nähe zur Reaktorwand ist die mithilfe des Dämpfungsfaktors $D(r)$ berücksichtigte Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit zu erkennen. Aufgrund des sich mit steigender Temperatur ausdehnenden Gasstroms kommt es im ersten Drittel der Reaktionszone zu einer leichten Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit. Im weiteren Verlauf nimmt die Strömungsgeschwindigkeit durch die mit fortschreitender Reaktion auftretende Volumenverkleinerung zum Reaktorausgang hin ab.

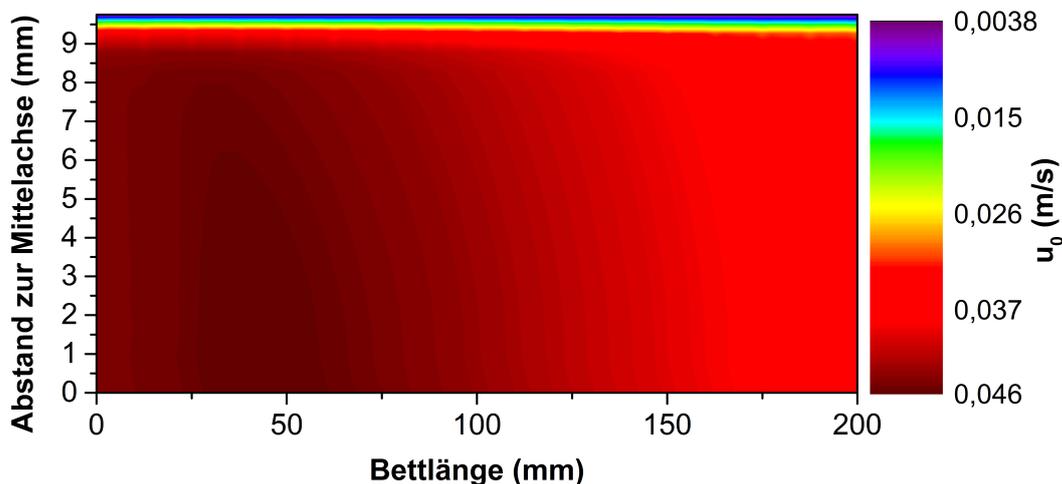


Abbildung 12.28: Wärmebilddarstellung des räumlichen Geschwindigkeitsprofils. Simulationsrechnung für einen α - Al_2O_3 -getragerten Katalysator: 20 ppi, $\varepsilon_n = 0,85$, $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; $c_{B,0} = 10$ Vol.-%. $\Delta \dot{n}_{B,sim} = 9,37$ mmol/min.

12.9.4 Einfluss der Massendispersion

Für die Berechnung der axialen und radialen Dispersionskoeffizienten wurden die für Kugelschüttungen existenten Korrelationen auf Schwammstrukturen angepasst. Um deren Einfluss auf die Konzentrations- und Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors zu untersuchen, wurden Simulationsrechnungen mit um den Faktor 2 und 5 vergrößerten Dispersionskoeffizienten durchgeführt. In Abbildung 12.29 (A) ist der durch die Veränderung des axialen Dispersionskoeffizienten hervorgerufene Einfluss auf den Benzolmassenbruch entlang des Reaktors dargestellt. Zwar sind minimale Unterschiede in den simulierten Benzolmassenbrüchen bei $l_R = 75$ und 125 mm zu erkennen, diese haben jedoch keinen erkennbaren Einfluss auf die Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors (s. Abbildung 12.29 (B)). Am Ende der Reaktionszone ($l_R = 175$ mm) sind die Benzolmassenbrüche und damit auch der Benzolumsatz der durchgeführten Simulationen wieder vollständig ausgeglichen. Bereits in Kapitel 12.6.4 konnte durch die Abschätzung der Bo -Zahl sowie dem Mears-Kriterium (für nicht isotherme Festbetten) für die gewählten Betriebsbedingungen gezeigt werden, dass die axiale Dispersion im Vergleich zur Konvektion einen vernachlässigbaren Beitrag liefert und folglich eine ideale Kolbenströmung angenommen werden kann. Dies wird durch die Simulationsergebnisse für den Einfluss der axialen (Massen-) Dispersion auf die Konzentrationsverteilung im Reaktor zusätzlich bestätigt.

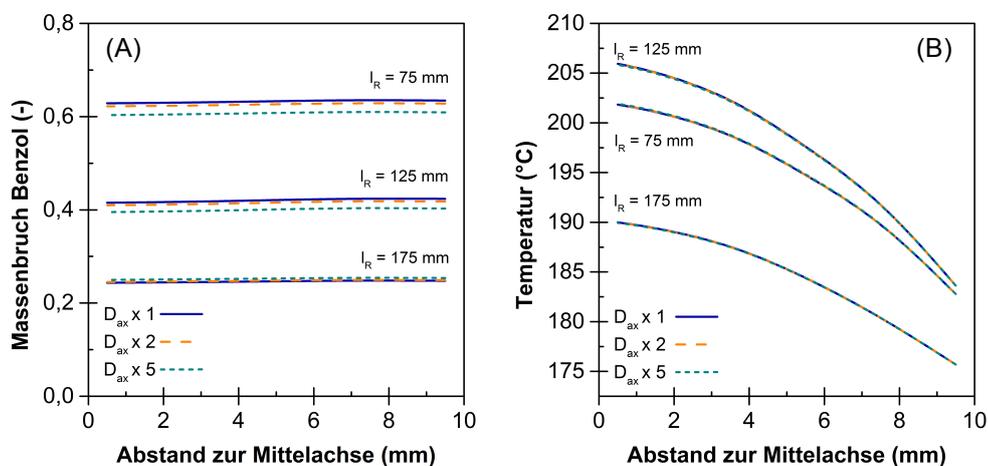


Abbildung 12.29: Einfluss der Variation des axialen Dispersionskoeffizienten. Simulation für α - Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren: 20 ppi, $\varepsilon_n = 0,85$, $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; $c_{B,0} = 10$ Vol.-%. $\Delta\dot{n}_{B,sim} = 9,3$ mmol/min. (A) Verlauf der radialen Benzolmassenbrüche und (B) Temperaturverläufe an unterschiedlichen Positionen entlang des Reaktors.

Der Einfluss der Veränderung des radialen Dispersionskoeffizienten auf die Benzolmassenbrüche und Temperaturprofile um den Faktor 2 bzw. 5 zeigt weder Auswirkung auf die Benzolmassenbrüche, noch auf die Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors (Abbildung 12.30). Wie anhand der simulierten Benzolmassenbrüche für den unveränderten Fall ($D_{ax} \times 1$) zu erkennen ist, zeigen diese in radialer Richtung

kaum Unterschiede. Deshalb bewirkt die Erhöhung von D_{ax} auch keine weitere Steigerung der radialen Vermischung innerhalb der Reaktionszone.

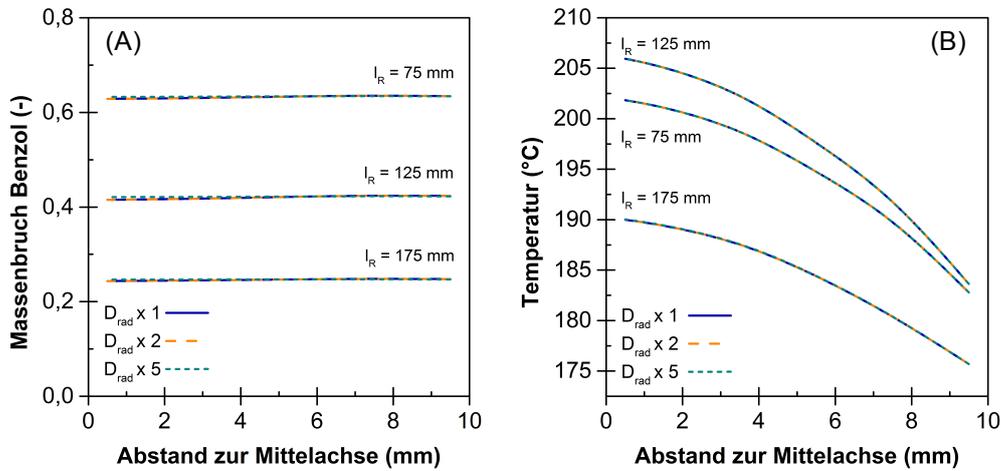


Abbildung 12.30: Einfluss der Variation des radialen Dispersionskoeffizienten. Simulation für α - Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren: 20 ppi, $\varepsilon_n = 0,85$. $\dot{V}_N = 3000$ ml/min; $c_{B,0} = 10$ Vol.-%. $\Delta \dot{n}_{B,sim} = 9,3$ mmol/min. (A) Verlauf der radialen Benzolmassenbrüche und (B) Temperaturverläufe an unterschiedlichen Positionen entlang des Reaktors.

12.9.5 Einfluss des axialen (thermischen) Dispersionskoeffizienten

In Abbildung 12.31 wird die durch die Erhöhung des axialen (thermischen) Dispersionskoeffizienten K_{ax} hervorgerufene, leicht verbesserte Anpassung (Abb. 12.31 (A)) der Temperaturprofile am Reaktoreintritt ($l_R = 25$ mm) erkennbar. Da die experimentellen Temperaturprofile in diesem Bereich aufgrund des Übergangs zweier Schwammträger beeinflusst sind, ist keine vollständige Übereinstimmung zu den Simulationsergebnissen möglich.

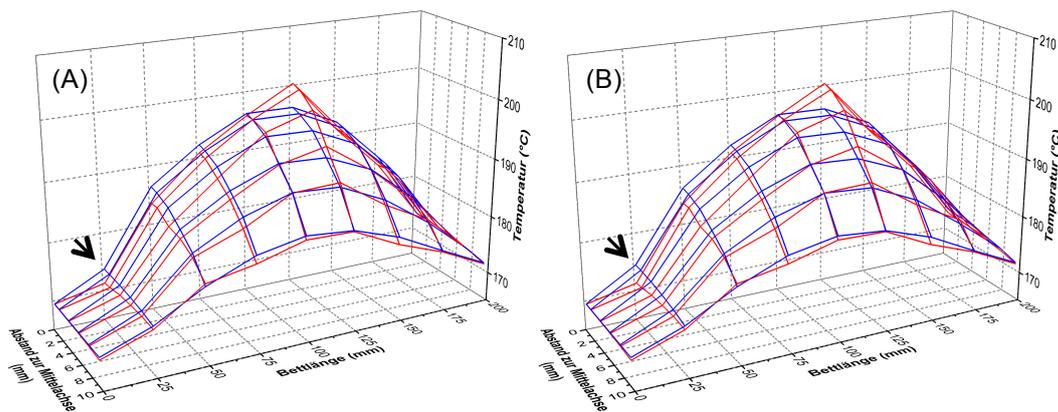


Abbildung 12.31: Vergleich von simulierten (blau) mit experimentellen Temperaturprofilen im polytropen Reaktorbetrieb für α - Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren. 10 ppi; $\varepsilon_n = 0,80$. $\lambda_{2Ph,0} = 1,05$ W/(m·K); $K_{rad} = 10,17$. $\dot{V}_N = 4500$ ml/min; $c_{B,0} = 10$ Vol.-%. $\Delta \dot{n}_{B,exp} = 9,52$ mmol/min; $\Delta \dot{n}_{B,sim} = 9,03$ mmol/min; $\Delta m_{AK} = +10$ Ma.-%. (A) $K_{ax} = 4$; (B) $K_{ax} = 1,12$ [64].