

UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN EIGENSCHAFTEN KATALYTISCHER KONTAKT-REAKTOREN MIT NEUER GEOMETRISCHER FORMGESTALTUNG

Von SZ. FÉNYI

Institut für Physikalische Chemie der József Attila Universität, Szeged

und

L. MÉSZÁROS

Institut für Angewandte Chemie der József Attila Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Dezember, 1964)

Es wurde die analytische Bestimmung der Temperatur-Ortsfunktionen der verschiedenen Reaktorformen, und im Besitze dieser die Feststellung der makroskopischen Ähnlichkeitskriterien gegeben. Bei der Temperaturverteilungsberechnung wurden zwar einige vereinfachende Bedingungen angewandt, die aber beim relativen Vergleich bzgl. der verschiedenen Formen weniger schwer ins Gewicht fallen.

Die Ergebnisse dieses Vergleiches wurden bei der Auswertung der thermischen Eigenschaften der neuen Reaktorformen verwendet.

Im Laufe unserer experimentellen Arbeiten trat die Durchführung der in der stark exothermen Dampfphase ablaufenden katalytischen organischen Reaktionen unter isothermen (oder annähernd isothermen) Verhältnissen in den Vordergrund. Der Durchmesser der zu diesem Zweck allgemein gebrauchten Röhrenreaktoren (Fig. 1) kann wegen der Gefahr des Einbrennens nicht beliebig vergrößert werden, doch ist eines unserer Hauptziele die Erhöhung der Produktionskapazität. Wir haben daher neue geometrische Formen vorgeschlagen. Die Verbesserung der Wärmeübertragung und der aerodynamischen Faktoren durch Verwendung neuer, vom Röhrenreaktor abweichender Formen ist kein neues Problem, und in dieser Richtung sind bereits zahlreiche Versuche unternommen worden [1–3]. Die empfohlenen Lösungen sind: planparallele Form (Fig. 2) mit ebenen Platten begrenzter Strömungsraum. Koaxiale Form (Fig. 2a), wo der Strömungsraum ist ein zwischen zwei Zylindern befindlicher ringförmiger Teil, sowie der Scheibenreaktor [4], mit dem wir uns aber wegen den komplizierteren Strömungsverhältnissen hier nicht befassen wollen. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist, die thermischen Eigenschaften der Reaktorformen zu untersuchen und auf Grund dessen die verschiedenen Formen miteinander zu vergleichen. Als wichtigste Vergleichsbasis betrachteten wir die Voraussetzung, daß innerhalb des Reaktors die makroskopische Temperaturdifferenz

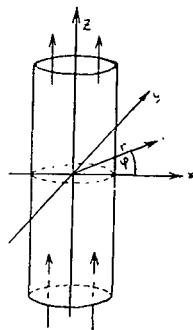


Fig. 1

zwischen der wärmsten und der kältesten Stelle bei den verschiedenen Formen gleich sei. Die mit dieser Bedingung gewinnbaren geometrischen Daten liefern gewisse Informationen zwischen die im Reaktor herrschender Wärmedifferenzen und die spezifische Abmessung des Reaktors.

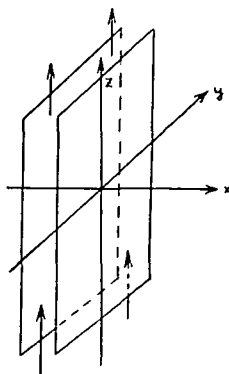


Fig. 2

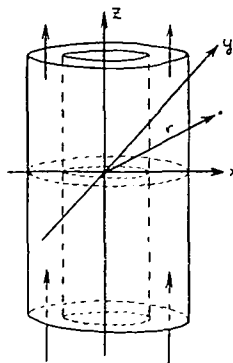


Fig. 2a

Um die Temperaturdifferenzen berechnen zu können, benötigt die Orts- (und Zeit-) abhängigkeit der Temperatur bekannt sein. Die Lösung des Problems ist im allgemeinsten durch Lösung der Grundgleichungen des zwangsströmungsbedingten Wärmeaustausches erreichbar, wie BARON [5] angegeben hat. Diese Gleichungen berücksichtigen die kinetischen Daten und die Wärmetönung der Reaktion, sowie die Verteilung der Konzentration der reagierenden Stoffe; sie enthalten die Differentialgleichungen der Kontinuitäts-, Bewegungs-, Energie- und Konzentrationsverteilung. Die Gleichungen müssen wesentlich gekürzt werden, um als Ergebnis nicht eine unübersehbare, viele Veränderliche enthaltende numerische Integration zu erhalten [6]. Die Vereinfachungen sind folgende: es wird die einfachste Lösung der Kontinuitäts- und Bewegungsgleichung, der eindimensional homogene (orthogonale) Strömungsraum genommen. Dieser bedeutet bei den konkreten Formen die Strömung in Richtung der z-Achse. Die (Wärme-) Energiegleichung für die i -te reagierende Substanz ist folgende:

$$\frac{\partial(C_p \rho t)}{\partial \tau} + (v \text{ grad})t + R_i H_i M_i = \text{div}(\lambda \text{ grad})t, \quad (1)$$

wo c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, ρ die Dichte, τ die Zeit, v den Geschwindigkeitsvektor, t die Temperatur R_i die Bildungs- (Verschwindens) Geschwindigkeit der i -ten Substanz, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit, H_i die Reaktionswärme der i -ten Substanz, M_i das Molekulgewicht und λ das Wärmeleitungsvermögen bedeutet.

Unsere Kürzungen sind folgende: nur stationäre Fälle werden untersucht, dann ist das erste Glied der linken Seite Null. (Offensichtlich ist die eine Folge der das Problem richtig beschreibenden Gleichung die Erreichbarkeit oder Unerreichbarkeit des stationären Zustandes, die Schwingungsfähigkeit des Systems.

Die primäre Untersuchung wäre die Untersuchung der Stabilität. Die Praxis befaßt sich aber nicht mit den Wärmeschwingungen der Reaktoren, und so wäre die Untersuchung nur theoretisch interessant, so daß wir hier auf sie verzichten.)

Ziehen wir den oben beschriebenen Strömungsraum in Betracht, so wird der im DESCARTESSCHEN Koordinatensystem aufgeschriebene (v grad) Operator auf ein Glied reduziert: $\left(v_z \frac{\partial}{\partial z} \right)$, da $v_x = v_y = 0$.

Das größte Problem bedeutet das dritte Glied der linken Seite. Im ersten Teil unserer Arbeit nahmen wir konstante Reaktionsgeschwindigkeit, deren Temperatur- und Ortsunabhängigkeit, Unabhängigkeit der Reaktionswärme von der Temperatur und eine einzige reagierende Substanz an. Hiermit haben wir die Aufgabe radikal vereinfacht, da wir hierdurch die von BARON benutzte Differentialgleichung der Konzentrationsverteilung weggelassen haben, die durch das dritte Glied repräsentierte Wärmequellendichte ist vom Ort und Temperatur unabhängig geworden, wir bezeichnen sie im weiteren mit \varkappa .

Nehmen wir ferner an, daß die Reaktoren in entsprechend ausgezeichneten Richtungen unendlich lang sind (Rohr: z -Achse, Planparallel: y, z ; usw.), das heißt ein Wärmeaustausch in diesen Richtungen ausgeschlossen ist, so ist die Wärmequellendichte konstant, woraus unmittelbar folgt, daß in diesen Richtungen ein Wärmegradient nicht auftreten kann, das heißt: $\left(\frac{\partial t}{\partial z} \right) = 0$, usw.

Setzen wir noch voraus, daß λ vom Ort und Temperatur unabhängig ist, so ergibt sich

$$\nabla^2 t = \frac{\varkappa}{\lambda}, \quad (2)$$

das heißt, das Problem ist zu einem potentialtheoretischen Problem, zur POISSON-SCHEN Gleichung reduziert. Im weiteren Teil unserer Arbeit haben wir versucht, die Temperaturabhängigkeit der die Wärmequellendichte repräsentierenden Funktion in Betracht zu ziehen. Einerseits haben wir die Temperaturabhängigkeit von H_i und R_i —entsprechend dem KIRCHHOFFSCHEN bzw. ARRHENIUSSCHEN Gesetz — separat berücksichtigt. Die gleichzeitige Berücksichtigung führt jedoch zu mathematischen Schwierigkeiten. Die erste Annäherung entspricht der Voraussetzung einer so schnellen Reaktion, daß diese in jedem Raumpunkt praktisch vollkommen abläuft und die ganze Reaktionswärme frei wird. Im zweiten Falle wird die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung in erster Linie von der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Ferner haben wir die Unendlichkeitsbedingungen reduziert.

Die Untersuchung der Verteilung der Temperatur und ihr Vergleich bei verschiedenen Reaktorformen:

Die zylindrischen und flächensymmetrischen Lösungen der POISSON-SCHEN Gleichung sind sowohl innerhalb des Wärmequellenraumes, als auch am wärmequellfreien Ort zu erhalten, wenn man den LAPLACESCHEN Operator zu einer zylindrischen bzw. zur DESCARTESSCHEN Koordinaten transformiert.

Für Röhrenreaktoren:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial t}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = \frac{\varkappa}{\lambda}, \quad (3)$$

für Planparallelreaktoren:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = \frac{\kappa}{\lambda}. \quad (4)$$

Wenn wir beachten, daß — wie einleitend gesagt — in (3) t nicht eine Funktion von φ und z , und in (4) t nicht eine Funktion von y und z ist, so werden die partiellen Differentialgleichungen zu gewöhnlichen Differentialgleichungen vereinfacht, die mittels Quadratur zu lösen sind.

Innerhalb des Wärmequellraumes sind die Auflösungsfunktionen für Röhrenreaktoren

$$t = -\frac{\kappa}{4\lambda} r^2 + t_{r=0},$$

für Planparallelreaktoren

$$t = -\frac{\kappa}{2\lambda} x^2 + t_{x=0},$$

wo $t_{r=0}$, bzw. $t_{x=0}$ die Kerntemperaturen sind. (Außerhalb des Wärmequellraumes ist der Temperaturverlauf ein logarithmischer bzw. linearer.) Die Lösungen enthalten auch die Randbedingungen.

Hieraus ist festzustellen, daß — wenn X die Halbschichtdicke des Planparallelreaktors ist — der Radius jenes Röhrenreaktors, in dem die gleiche Temperaturdifferenz herrscht,

$$R = \sqrt{2} X$$

ist.

Bei der coaxialen Form muß z. B., wenn der äußere Radius das Doppelte des Radius (R) des zylindrischen Wärmequellraumes ist, der innere Radius des Wärmequellraumes die Größe $r = \sqrt{3}R$ hat, daß die Temperaturdifferenz übereinstimme. Dann beträgt die coaxiale Schichtdicke einen Wert von $0,268R$, sie ist also ziemlich dünn. (Bei dieser Lösung wurde das DIRICHLETSche Problem auf den Kreis angewandt).

Wir haben untersucht, ob die Verhältnisse sich bessern, wenn nicht nur die mittels Leitung entwandene Wärme, sondern auch die in gewissen nahen Wärmeabsorbent verschwandene Wärme berücksichtigt wird. Bei der mit der Leitung sich entwindene Wärme nahmen wir nämlich an, daß die Wärmeabsorbenten in

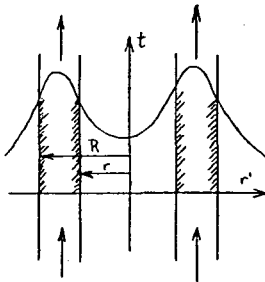


Fig. 3

unendlicher Entfernung von den Wärmequellen liegen und über die gleichen Symmetrieeigenschaften verfügen, wie die Quellen. Interessant ist die Untersuchung, die sich auf den Fall bezieht, wenn die Wärmeabsorbenten in unmittelbarer Nähe der Wärmequelle sind, was entspricht einer Kühlung des Reaktors. Potentialtheoretisch ist die Lösung der Frage nicht problematisch, nur die Additivität der Potentiale (Temperatur) muß für das fragliche Problem bewiesen werden, und das ist nicht schwer. Eine von innen gekühlte coaxiale Form und ihre Wärmeverteilung ist an (Fig. 3) dargestellt. Ausführliche Diskussion des Problems (Maximumuntersuchung) ließ im Wärmequellraum folgen-

den Temperaturverlauf feststellen:

$$t(r') = \frac{\kappa R^2}{2\lambda} \ln \frac{r'}{R} - \frac{\kappa'}{4\lambda} r'^2 + C, \quad \text{wenn } r \leq r' \leq R,$$

wo C = Integrationskonstante, κ = die Wärmequellendichte, und κ' = die Aufnehmerdichte, sowie der Ort des Maximums $r_{\max} = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa'}} R$.

Das Verhältnis κ/κ' wurde aus der willkürlichen Voraussetzung bestimmt, daß die Temperatur des inneren und äusseren Randes übereinstimmt. Dann ist

$$\frac{\kappa}{\kappa'} = \frac{3}{2 \ln 2} \equiv a.$$

Die Differenz der Temperatur zwischen Rand und Maximumort beträgt, wenn der äußere Radius das Doppelte des inneren ist ($R = 2r$):

$$t_{\max} - t_{\text{rand}} = \frac{\kappa R^2}{2\lambda} \left(\ln \sqrt{a} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2a} \right) \approx \frac{\kappa R^2}{2\lambda} 0,0504$$

Ein Vergleich dieser Daten mit denen des Röhrenreaktors, wo $\Delta t = \frac{\kappa R^2}{4\lambda}$, zeigt, daß — wenn der innere Radius des koaxialen Reaktors R , der äußere $2R$, und der des Zylinder-Reaktors ebenfalls R ist — die Temperatur der koaxialen Form — bei dem gleichen Wärmeleitungsvermögen — viel ausgeglichener ist. Ähnliche Berechnungen wurden auch mit Bezug auf die planparallele Form durchgeführt.

In weiteren Untersuchungen sollte festgestellt werden, welche Wirkungen auftreten, wenn der planparallele Reaktor nicht unendlich breit, sondern in der Richtung y endlich ist, das heißt, seine Grundfläche ein Rechteck bildet. Gleichzeitig damit kann natürlich nicht nur die Untersuchung der Temperaturverteilung in Reaktoren mit quadratischer Grundform erfolgen, sondern auch die Reaktoren mit abgerundeten Rechteck-Grundformen (zur Ausschaltung der Eckwirkungen) erfolgen (es ist zweckmäßig, einfache Formen, z. B. eine Ellipse zu wählen (Fig. 4)).

In diesem Falle muß die Poissonsche Gleichung für den gegebenen Flächenbereich — als Wärmequelle — gelöst werden. Hier sind zweckmäßig zwei Fälle zu unterscheiden, je nach dem, ob die Temperatur innerhalb des Wärmequellenraumes, oder außerhalb gesucht wird. Im Falle des inneren Punktes zeigt das folgende Integrandus — dessen Integral die Lösung der Poissonschen Gleichung für den Flächenbereich bildet [7], — Singularität:

$$t(x, y) = C \iint_{\Omega} \kappa(x, y) \ln \frac{1}{\sqrt{(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2}} d\xi d\eta.$$

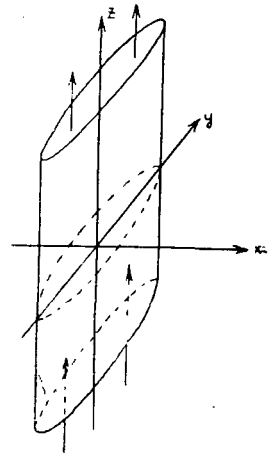


Fig. 4

In Analogie zu dem in der Potentialtheorie angewandten Verfahren [7] können wir die Temperatur in jedem inneren Punkt erhalten.

So z. B. im Falle des Quadratbereiches nach der Integration (abgesehen von dem konstanten Multiplikator) erhalten wir:

$$t(m) = 2(1-m) \ln \sqrt{(1-m)^2 + 1} + 2(1+m) \sqrt{(1+m)^2 + 1} + \frac{1}{2} (1-m)^2 \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{1-m} + \\ + \frac{1}{2} (1+m) \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{1+m} + \frac{1}{2} \operatorname{arc\,tg} (1-m) + \frac{1}{2} \operatorname{arc\,tg} (1+m),$$

wo m die an der Medianlinie des Quadrats gemessene Entfernung vom Mittelpunkt ist. Im Falle eines äußeren Punktes empfiehlt sich Reihenentwicklung des Integrandus. Auf Grund der entsprechenden Eigenschaften der Integrandusreihe (gleichmäßige Konvergenz) ist die Integrierung durchführbar, die Temperaturverteilung wird dabei in einer Reihenentwicklung nach momentartigen Quanten erhalten. Die auf die verschiedenen Flächen bezüglichen Momente wurden auf Quadrat, Rechteck und Ellipse bestimmt. Die ausführliche Diskussion dieser Untersuchung ergab, daß der Verlauf der Temperatur stets parabolischer ist (die eingehende Untersuchung des Eck-effektes verlangte jedoch eine große numerische Arbeit). Im weiteren haben wir die Verminderung der eingangs erwähnten Idealisierungen untersucht. Wird die Temperaturabhängigkeit von H_i nach dem KIRCHHOFFSchen Zusammenhang

$$\Delta H_i = \Delta H_i^o + \int_r^i \Delta C_p dt$$

berücksichtigt und geht man in der Potentialreihe von Δc_p nur bis zur ersten Annäherung vor, so ist die Wärmequellendichte

$$\kappa_i = \kappa + mt,$$

wo m konstant ist. Die Wärmetönung ist durch das Vorzeichen von m angezeigt. Für die Lösung ergibt sich bei Flächensymmetrie

$$t = -2C_1 \operatorname{ch} \sqrt{\frac{|m|}{\lambda}} x - \frac{\kappa}{2\lambda} x^2 + C_2, \quad \text{wenn } m > 0,$$

und

$$t = -2C_1 \cos \sqrt{\frac{|m|}{\lambda}} x - \frac{\kappa}{2\lambda} x^2 + C_2, \quad \text{wenn } m < 0;$$

bei Zylindersymmetrie

$$t = -C'_1 I_0 \left(\sqrt{\frac{|m|}{\lambda}} r \right) - \frac{\kappa}{2\lambda} r^2 + C'_2, \quad \text{wenn } m > 0,$$

und

$$t = -C'_1 J_0 \left(\sqrt{\frac{|m|}{\lambda}} r \right) - \frac{\kappa}{2\lambda} r^2 + C'_2, \quad \text{wenn } m < 0,$$

wo I_0 und J_0 die BESSELSchen Funktionen darstellen, und $C_1, C'_1, \text{ usw.}$ die aus Randbedingungen zu ermittelnden Konstanten sind. Aus den Lösungsfunktionen — wenn $m < 0$ — geht hervor, daß periodische Funktionen in beiden Fällen die

ursprünglichen nichtperiodischen Lösung ($\kappa = \text{konst}$) überlagern. In diesem Falle sind die Systeme wahrscheinlich schwingungsfähig, die Erreichbarkeit des stationären Zustandes könnte mittels besonderer Stabilitätsuntersuchung entschieden werden. Wenn $m > 0$, dann liegt die Stabilität auf der Hand. Will man die **ARRHENIUS**-sche Form der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigen, so kann die Lösung nicht mit elementaren Funktionen in geschlossener Form gegeben werden.

Wir haben bei der Lösung graphische Methoden herangezogen, diese bedürfen aber noch weitere Diskussionen. Die Untersuchung der Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von R_i und H_i kann nicht als abgeschlossen betrachtet werden.

* * *

Die Verfasser sind Herrn Dozenten Dr. F. J. GILDE für seine prinzipiellen Ratschläge zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Literatur

- [1] Patent-Beschreibung. Orsz. Találmányi Hivatal. Nr. 149.194. 12. g. Osztály-Le-346. Verfahren und Einrichtung zur Durchführung katalytischer Prozesse in der Gas-Phase. VEB Leune Werke.
- [2] Chem. & Eng. News, Oct. 8. 1962, p. 60—61.
- [3] Patentamt der Deutschen Bundesrepublik. Nr. 942 805. Klasse 12 g, Gruppe 402, D 9300 IV a/12 g. Dynamit-A. G., vormals Alfred-Nobel und Co. Treisdorf. Apparat zur Durchführung katalytischer Reaktionen.
- [4] *Mészáros, L.*: Gépkönyv, Acta Phys. et Chem. Szeged, **8**, Suppl. II.
- [5] *Baron, C.*: Chem. Eng. Progr. **48**, 118—124 (1952).
- [6] *Grossman, L. M.*: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **42**, 535 (1946).
- [7] *Tyihonov, A. N., Szamarszkij, A. A.*: Partiale Differentialgleichungen der mathematischen Physik. Akadémiai Kiadó (Ungarisch).

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНТАКТ-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ НОВОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

С. Фени и Л. Месарош

В настоящей работе описаны результаты изучения термических свойств контактно-каталитических реакторов в новой геометрической форме. Самым значительным в этом отношении является аналитическое определение зависимости температуры и места. Имея эти данные критерии макроскопической подобности определены для различных реакторов. Результаты полученные теоретическим путем употребляются для экспериментов.