

VERWENDUNG VON FURFUROL, XII

Untersuchungen von Reaktoren für exotherme-katalytischer Prozesse. I

Von L. MÉSZÁROS und S. A. GILDE

Institut für Angewandte Chemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 30. November 1968)

Die Volumvergrößerung der Rohröfen haben wir unter Beibehaltung der ursprünglichen Höhe durch Eintragen von Katalysatoren zwischen parallele Oberflächen gelöst. Die Entfernung der Flächen voneinander wurde geringer gewählt als der Umfang des Rohrofens. Durch dieses System der Volumvergrößerung wurden die spezifischen Produktionswerte nicht beeinträchtigt, während die Vergrößerung des Apparates durch lineare Berechnungen erreichbar war. Diese Methode kann verallgemeinert werden. In Verbindung mit anderen Arbeiten hatten wir auf diese Weise aus unserem Fadenreaktor Band- und Gardinenreaktoren, und aus unserem Zerstäuber Spaltzerstäuber bzw. Kreis-Spaltzerstäuber entwickelt. Aus unseren Planparallelreaktoren haben wir dann Scheibenreaktoren hergestellt und mit 5, die Reaktionsgase aus- und einführenden, perforierten, bogenförmigen Röhren versehen. Eine Automatik sorgte für den Wechsel der Ein- und Ausführstellen, wodurch die entstehenden lokalen Übererwärmungen ihren schädlichen Einfluß nicht entfalten konnten, weil sie kontinuierlich auf immer andere Punkte des Apparates verlagert wurden. Die Brauchbarkeit der Apparat-Familie haben wir mit der Reaktion der Furanherstellung aus Furfurol erprobt und erwiesen, welche eine sehr hohe Reaktionswärme aufweist.

Wir haben uns mit der Dimensionierung von Reaktoren für exotherm-katalytische Reaktionen, bzw. ihrer idealen Gestaltung mit Zugrundelegung der Furfurol—Furan-Reaktion beschäftigt und dabei Ergebnisse erhalten, die sich verallgemeinern lassen.

Im Laboratoriumsausmaß durchgeführte Operationen sind oft nur schwer auf industrielle Maßstäbe zu übertragen, wenn die Vergrößerung der Ausmaße auch durch wirtschaftliche Faktoren beeinflusst oder beschränkt wird [1, 2].

In Kenntnis der Theorie der untersuchten Prozesse kann mit Hilfe statistischer Methoden, sowie unter Verwendung der Ähnlichkeitstheorie die Zahl der erforderlichen Versuche wesentlich verringert und mit kleineren Apparaten gearbeitet werden, und die erhaltenen Ergebnisse sind auf eine ganze Reihe anderer, ähnlicher Vorgänge zu verallgemeinern. Das gleiche Ziel verfolgten mit anderen Begriffen P. BENEDEK und A. LÁSZLÓ mit der Einführung des Freiheitsgrades der einzelnen Systeme [3].

Die Praxis des Chemikers und des Chemieingenieurs wendet jene Gesetze der Hydrodynamik und der Wärmeübertragung systematisch an, die sich mit den Methoden der Ähnlichkeitstheorie auf Grund von Versuchsdaten verallgemeinern lassen; während zur Lösung ausgesprochen chemisch-technologischer Probleme die Ähnlichkeitstheorie bisher nur wenig Verwendung gefunden hat. Die technologischen Prozesse der chemischen Industrie sind überaus verwickelt und infolgedessen sind auch die Ähnlichkeitsbedingungen kompliziert so daß sie an Modellen schwer zu verwirklichen sind.

Im Laufe unserer Arbeit trachteten wir durch Klärung der Fragen der stufenweisen Dimensionsvergrößerung von dem als „eindimensional“ zu betrachtenden, dünnen Rohrreaktor zu eine dreidimensionale Vergrößerung zulassenden Reaktortypen zu gelangen. Unser Ziel ist demgemäß die Untersuchung der Intensivierung der chemischen Reaktion auf Grund von Modellreaktoren und eine jeweils vervollkommnete Lösung der automatischen Steuerung der Apparate.

Diese Aufgaben stehen in enger Beziehung zu den Bestrebungen von M. KORACH und der ungarischen chemisch-technologischen Schule [4].

Wärmeverteilung in Rohrreaktoren

Bei exotherm-katalytischen Reaktionen bedeutet die Ableitung der freiwerdenden Wärme, bzw. die Konstanzhaltung der Temperatur des Reaktors eines der heikelsten Probleme der Planung und Bemessung. Somit ergab sich als erstes Ziel, die Wärmegradienten im Reaktorquerschnitt innerhalb enger Wertgrenzen zu halten.

Zur Untersuchung dieser Frage sollen Rohrreaktoren verschiedener Weite dienen, die mit Katalysatorkörnern von 0,1 mm Durchmesser gefüllt werden. Die Reaktorwand werde auf einer Temperatur von T_0 °C gehalten, die Beschaffenheit und die auf 1 cm² Querschnitt bezogene Raumgeschwindigkeit der durchströmenden Stoffe sei konstant. Unsere untersuchten Reaktoren haben Durchmesser von 1, 3, 10, 30 bzw. 100 mm. Setzen wir nun die Reaktion in Gang, d. h. beginnen wir die Reaktionskomponenten — z. B. Furfurol und Luft — in stöchiometrischen Mengen einzuspeisen, u. zw. a mg Furfurol pro cm² und Stunde. Die Untersuchung der äquithermalen Oberflächen in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 1, links von der Ebene y, z) ergibt immer mehr gestreckte Paraboloiden. — Untersuchen wir die axialen Temperaturgradienten in Abhängigkeit vom Durchmesser (Abb. 1, rechts von der y, z -Ebene), die mit guter Näherung auch jetzt Paraboloiden darstellen. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß in dem Reaktor von 1 mm lichter Weite die Differenz zwischen äußerer und innerer Temperatur gering, und das System technisch isotherm ist. Wird der Durchmesser erweitert, so nimmt die Temperaturdifferenz zwischen Reaktorwand und Mittellinie allmählich zu. Bei einem Durchmesser von 30 mm erreicht die Temperaturdifferenz einen solchen Wert, daß bei noch weiter zunehmender Temperatur das Material schon verbrennt und die Produktion steil absinkt.

Im Falle des in Abb. 1 dargestellten Versuches läuft die Reaktion am vorteilhaftesten in Reaktoren von 10, 3 und 1 mm lichter Weite ab, da die isothermalen Reaktionsbedingungen mit der Abnahme des Durchmessers immer besser angenähert werden. Hierbei ist jedoch das Füllen und Entleeren des Katalysators sehr umständlich; man bedenke nämlich, welche Wanddicke und Rohrbündelzahl ein Reaktor haben muß, wenn der Prozeß auf einen Katalysatorraum von 1 m³ bemessen werden soll. Bei großen Abmessungen setzt also das Verbrennen des Reaktionsgemisches und des Katalysators, bei kleinen dagegen die Kostspieligkeit und Umständlichkeit der Behandlung Grenzen; es müssen zwischen beiden die optimalen Maße gesucht werden. Nach unseren experimentellen Befunden haben die entsprechendsten oxydativen Reaktoren 20–30 mm Durchmesser, und im Falle stark exothermer Prozesse dürfen die Reaktorelemente beliebig großer Betriebe 2–2,5 m Länge

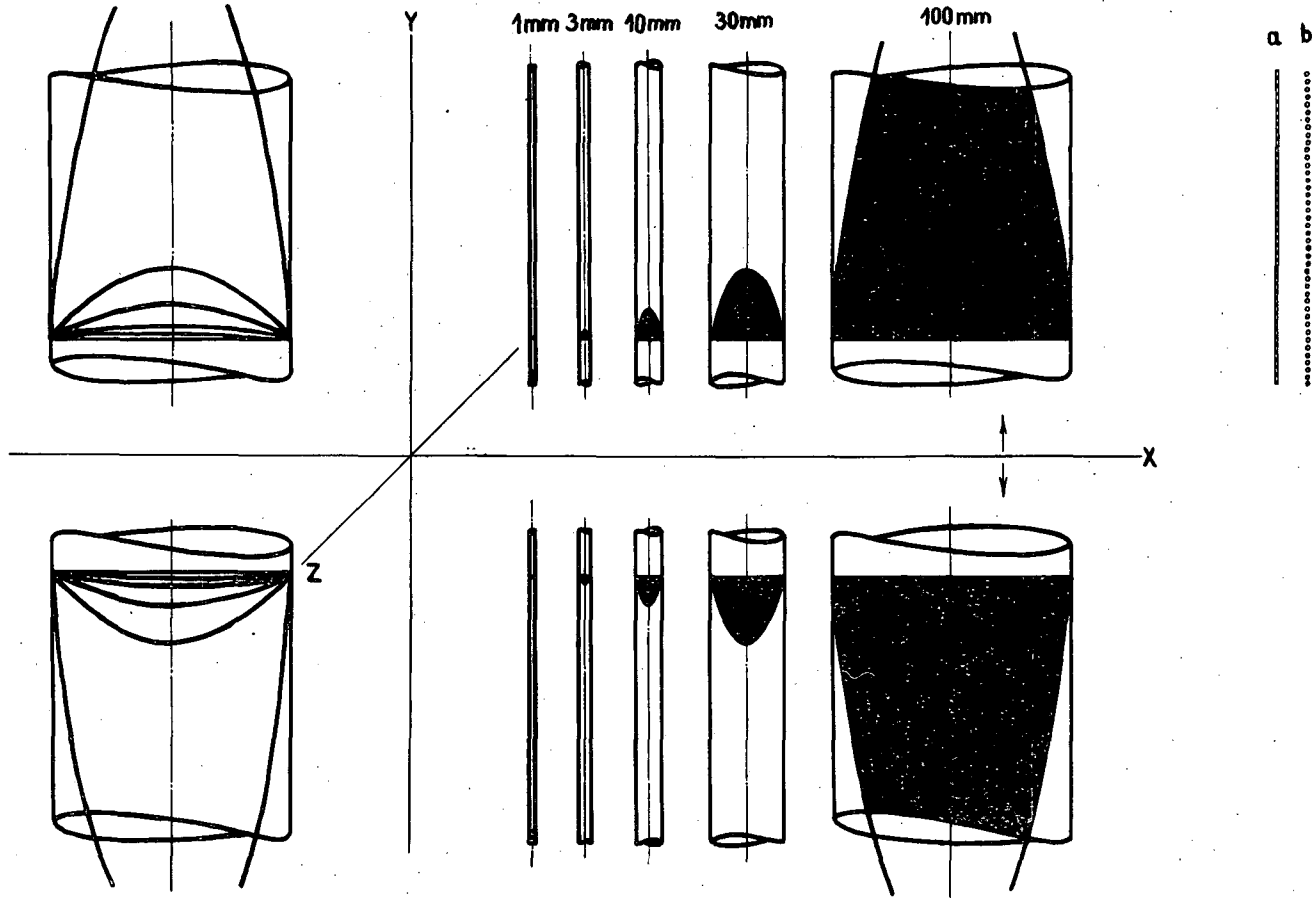


Abb. 1. Darstellung der Wärmegradienten in Rohrreaktoren von verschiedenem Durchmesser

nicht überschreiten. Im Falle gleicher Reaktordurchmesser können die Bedingungen der optimalen Betriebsmäßigkeit innerhalb gewisser Grenzen auch durch Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Katalysators bestimmt werden.

Der Wärmeaustausch verläuft um so schneller, je größer die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärme des Katalysatorträgers ist. Bei oxydativen Prozessen ist daher z. B. die Verwendung von Aluminiumgrießträgern vorteilhaft. Natürlich sind die Wärmegradienten auch innerhalb der Katalysatorkörnchen beträchtlich. Wir haben bei unseren Versuchen auch in den großen Reaktoren Katalysatorträger von 0,1 mm \varnothing benutzt, um die Gradientenveränderung an der Katalysatoroberfläche vernachlässigen zu können und um zu verhüten, daß in den dünnen Reaktoren Gänge entstehen, welche die Ähnlichkeit des Strömungswiderstandes erheblich gefährden. In der Praxis haben sich Katalysatorkörnchen gut bewährt, deren Abmessungen $1/20$ des Reaktordurchmessers betragen, doch besteht natürlich eine obere Grenze, die bei etwa 10 mm liegt.

Bei den Rohrreaktoren ist zu berücksichtigen, daß Wärmegradienten sich nicht nur in zur Reaktorachse senkrechten Querschnitten — in Gestalt von konzentrischen Kreisen — ausbilden, vielmehr ändern sich diese auch längeder Achse; deshalb sind die Gradienten dem gesamten Reaktor entlang oft derart, daß chemisch optimale Reaktionsverhältnisse nur in 10–20% des Reaktorraumes gesichert sind.

Entwicklung neuer Reaktortypen

Der für eine gegebene Reaktion als gut befundene Katalysator muß in Rohrreaktoren von verschiedenem Durchmesser und verschiedener Länge ausprobiert werden, um die optimalen Reaktorabmessungen experimentell entwickeln zu können. Bedient man sich des Prinzips der in Abb. 2 dargestellten Zylinderringelemente, so ist dieses Ziel leicht zu erreichen. Die Methode ist billiger, als der Bau besonderer Reaktoren für jede Abmessung. Mit Hilfe des „Metallbaukasten-Prinzips“ können auch Profile mit beliebig verengertem oder erweitertem Querschnitt ausprobiert werden.

Die als optimal befundenen Reaktorabmessungen seien z. B. die Höhe l und der Radius r . Die industriellen Betriebe bauen nun zahlreiche, aus Rohren von Radius r und Länge l , d. h. aus optimal befundenen Reaktorelementen bestehende Reaktorrohrbündel in einem gemeinsamen Wärmeaustauschbad mit Wärmeregulierung.

Wir haben jedoch versucht, andere Wege zur Vergrößerung zu finden. Früher hatten wir nämlich bereits untersucht, wie Apparate für elektrolytische Herstellung gewisser Stoffe unter Verwendung konzentrischer Elektroden bequem vergrößert werden können.

Als Modellreaktion diente die Herstellung von Dihydrodimethoxy-Furan aus Clausen Class-Furan mittels elektrolytischer Alkoxylierung.

Der äußere Radius der zylindrischen Elektroden war R , der innere Radius r , und ihre Höhe l (Abb. 3).

Das Ergebnis der Arbeit war, daß bei Verwendung von Elektroden der Höhe l und einem Elektrodenabstand $R-r$ eine quasi unendlich breite *planparallele* Elektrode entstand. Die Strömungsverhältnisse einer entsprechend breiten *planparallelen* Elektrode in einer gegebenen vertikalen Ebene werden nämlich durch

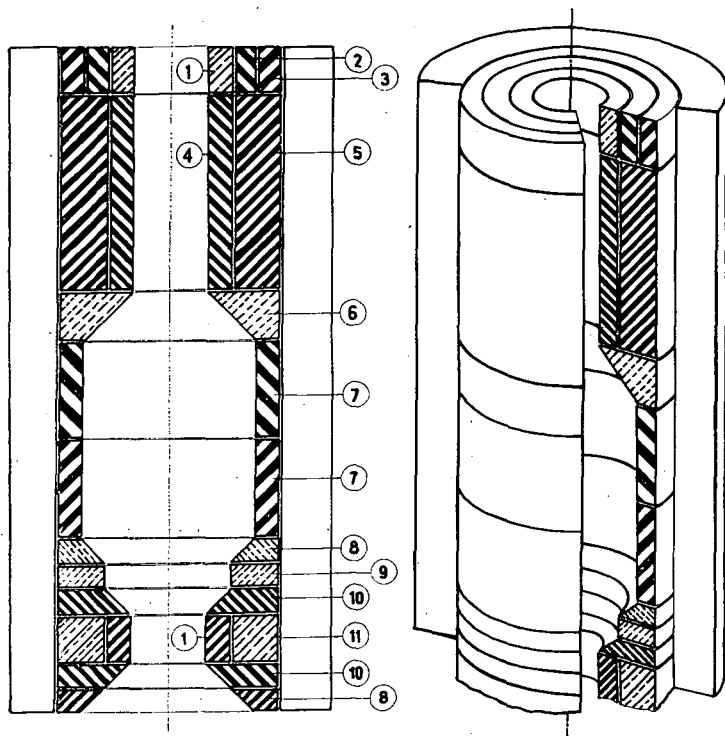


Abb. 2. Reaktor-Baukasten

den Umstand, ob die Entfernung zwischen Zentrum und Rand der Elektrode 20—30 cm, oder aber mehrere 100 Meter beträgt, nicht mehr verändert. Zu bemerken ist, daß außer der bequemen betriebsmäßigen Ausgestaltung nach unseren Versuchen die Verwendung einer doppelten Stromdichter möglich wurde. Außerdem läßt sich auch die Pt-Oberfläche doppelt ausnutzen, wenn auch an der anderen Seite der Anode eine Kathode angebracht wird. Die geometrischen Beziehungen dieser Ergebnisse konnten bei den Vergrößerungsversuchen des Planparallelreaktors erfolgreich verwendet werden.

Die Vergrößerung der heterogen-katalytischen Gasphasen-Reaktoren haben wir durch Veränderung der Form des Reaktors versucht. So gelangten wir zu der planparallelen, bzw. der scheibenförmigen Reaktorform, welche die Parallelschaltung mehrerer Rohrreaktoren mit kleinerem Durchmesser ersetzen, (Abb. 4). Was die Produktionskapazität und die Wärmeübergabe anbelangt, bleiben die Verhältnisse ähnlich; jedoch müssen die Investitionskosten kleinere Summen betragen als die gewohnten.

Gegenüber der mit der Dekarbonylierung (Abb. 5/2) verbundenen Umwandlung des Furfurols zu Furan wird die Reaktionswärme der von uns ausgearbeiteten oxydativen Dekarboxylierung (Abb. 5/3, 4, 5, 6) verzehnfacht, deshalb mußte bei der Planung von Laboratoriums- und Betriebseinrichtungen der Wärmeableitung gesteigerte Beachtung gewidmet werden.

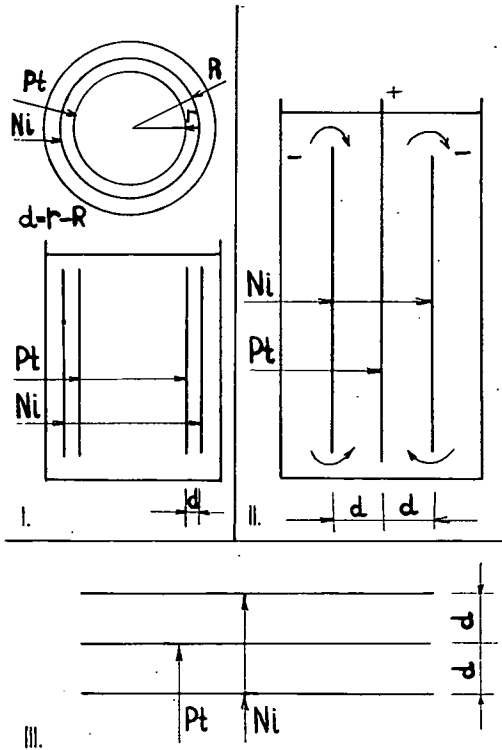


Abb. 3. Elektrolytische Einrichtung zur Alkoxylierung des Furans

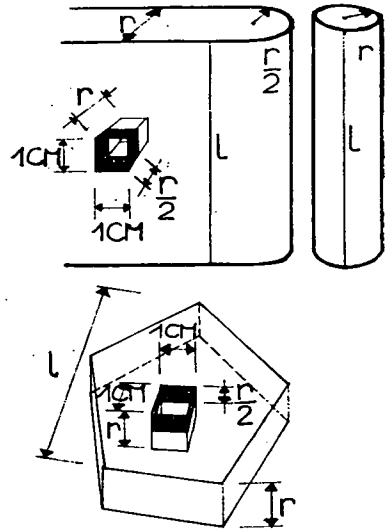


Abb. 4. Entwicklung der Planparallel- und Scheibenreaktorform

Die Vergrößerung des Maßstabes kann folgenderweise geschehen: Das Volumen des zylinderförmigen Reaktors von Radius r und Höhe l (Abb. 4.) sei

$$v = r^2 \pi \cdot l$$

die Oberfläche des wärmeaustauschenden Mantels $f = 2r\pi l$, das auf die wärmeaustauschende Flächeneinheit der Reaktorwand entfallende Katalysatorvolumen

$$c = \frac{v}{f} = \frac{r^2 \pi l}{2r\pi l} = \frac{r}{2}$$

Wird die Dicke des durch Ebenen begrenzten planparallelen Reaktors als r cm gewählt und das Verhältnis des Volumens r cm³ eines zur Seitenwand senkrechten Prismas von 1 cm² Querschnitt zu seiner Oberfläche 2 cm² bestimmt, so erhalten wir ebenfalls

$$\frac{r}{2} = c.$$

Dies bedeutet, daß wir den Röhrenreaktor in einen Planparallelen Reaktor umwandeln können, denn c , der geometrische Ähnlichkeitsfaktor, ist identisch. Dieses

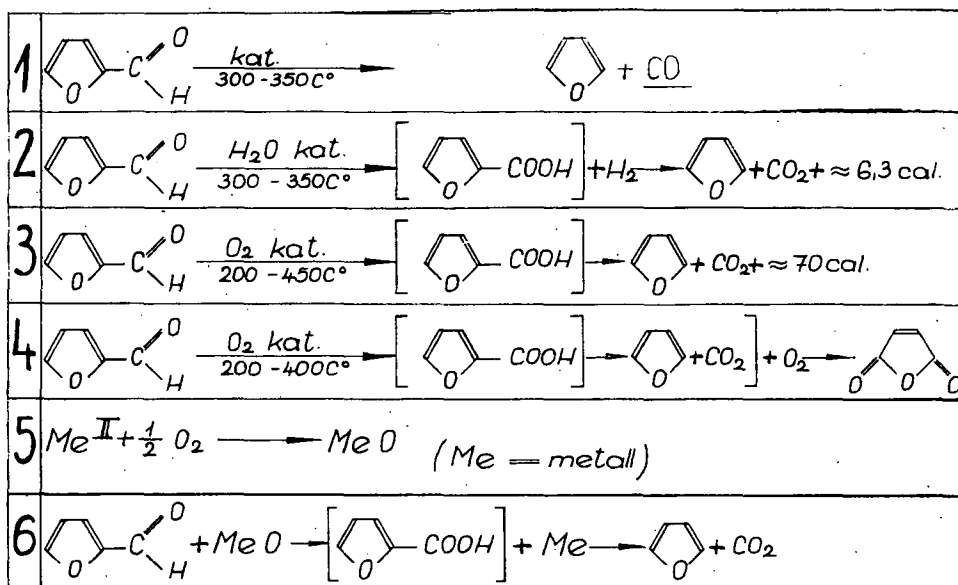


Abb. 5. Reaktionsgleichungen

Ähnlichkeitsprinzip kann zur Vergrößerung oxydativer Reaktionen geeignet sein, d. h., gibt bei einer gewissen organischen Reaktion ein Rohrreaktor vom Radius r und der Höhe l optimale Ergebnisse, so wird dessen betriebsmäßige Variante ein durch parallelen Ebenen mit dem Abstand r begrenzter Planparallel-Reaktor mit der Höhe l sein. Die geometrische Ähnlichkeit des Reaktors ändert sich nicht, wenn seine Breite über alle Grenzen wächst. Wenn die Elemente des so „unendlich gemachten“ Reaktors mit Halbzylindern vom Radius $r/2$ abgeschlossen werden, so ist das System auch von aerodynamischem Gesichtspunkt als annähernd unverändert zu betrachten; wenn eine Schädigung der organisch-präparativen Ergebnisse nicht beobachtet wird.

Die Planparallel-Reaktoren können parallel miteinander in Salz- oder Metall-Wärmeaustauschbäder gestellt werden, die mechanisch gerührt werden. In diesem Falle dürften die Betriebskosten geringer zu stehen kommen als gewöhnlich.

Werden aus gekrümmten Flächen Streifen der Breite l hergestellt und zwei davon in der Entfernung r voneinander angebracht, so entsteht wiederum ein Krummflächen-Parallelreaktor. Als Parallel-Reaktor ist auch eine Kugelschale der Dicke $r_2 - r_1 = r$ aufzufassen (Abb. 6), deren äußerer Radius r_2 und der innere r_1 ist. Der mittlere Radius der Kugelschale wird am besten so gewählt, daß — wenn das Gas an einem Punkte des Kugelmantels eintritt und am gegenüberliegenden Punkte entweicht — der zurückgelegte Weg gleich der Entfernung l ist. In diesem Falle verdichtet sich der Gasstrom an den Ein- und Austrittspunkten.

Nach dem Patent des VEB LEUNA-Werke läßt sich der Planparallelreaktor der Länge l nach spiralförmig zusammenrollen, (Abb. 7), dann entspricht der Weg der Gasströmung, das heißt die Länge der Spirale, im Sinne der bisherigen Interpretation der Höhe l des Reaktors.

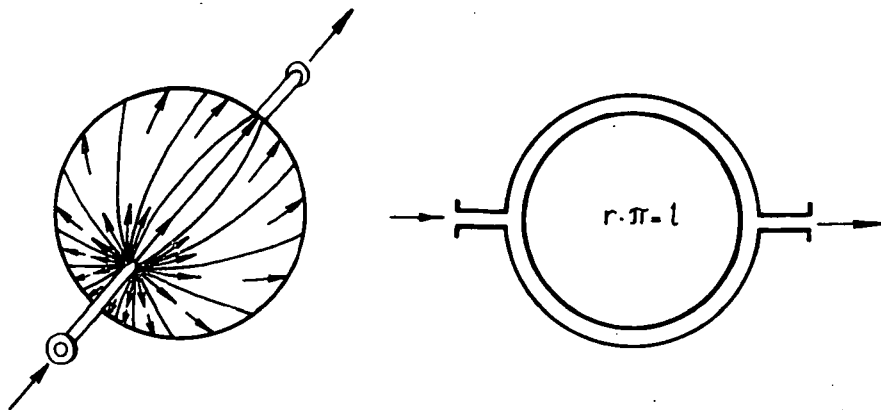


Abb. 6. Prinzipskizze einer Kugelschalenreaktors

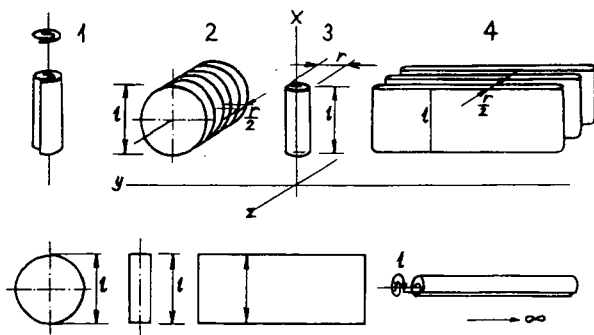


Abb. 7. Prinzipskizze verschiedener Ausmassvergrößerungen

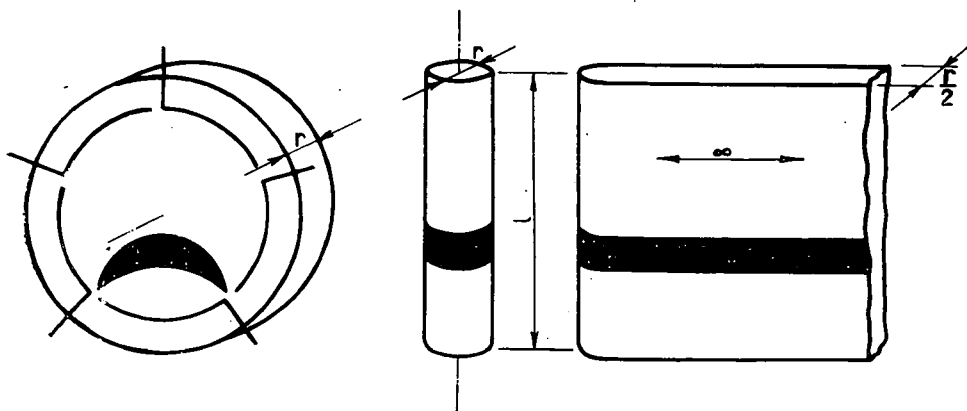


Abb. 8. Wärmegradienten im Rohr-, Planparallel- und Scheibenreaktor

Es läßt sich vorstellen, daß auch dieser Spiralreaktor unbegrenzt vergrößert werden kann, indem ein unendlich langes Band in Spiralform zu einem Zylinder gerollt wird, d. h. seine „Verunendlichung“ erscheint ausführbar.

Beim Planparallelreaktor treten ebenso Wärmegradienten in der Längsrichtung auf wie im Falle des Rohrreaktors (Abb. 8); werden die gleichen Abmessungen angenommen, so liegt der optimale Raum im Planparallelreaktor ebenso wie im Rohrreaktor.

Oft sind die Reaktionsbedingungen nur in $1/10$ bis $1/20$ des Katalysatorraumes optimal, an den übrigen Stellen verbrennt das Material oder die Produktion ist ungünstig, da die Temperatur unter der Reaktionstemperatur bleibt. Diesem Mißstand sucht man durch Verwendung von Reaktoren mit beweglichem Katalysatorbett abzuhelpen. Bei schwebenden Katalysatoren wird der gesamte Reaktionsraum ausgenutzt, doch ist die Veränderung der Raumgeschwindigkeit begrenzt, weil Altern und Abnutzung des Katalysators gleichzeitig entgegengesetzte Operationen beanspruchen.

Wir halten die Planparallelisierung für ein verallgemeinerungsfähiges und nütliches Prinzip der Dimensionsvergrößerung, das sich besonders bei der Vergrößerung von Laboratoriumsapparaten verwenden läßt. Durch Berechnungen und Gedankenversuche haben wir die Vergrößerung mehrerer Laboratoriumsapparate durchgeführt, so wurden z. B. ein mit Rückflußkühler versehener, 1 Liter fassender Grignard—Rotoapparat und Destilliervorrichtungen vergrößert. Die mittels Planparallelisierung auf diese Weise für Betriebsausmaße ausgebauten Prozesse haben wir patentieren lassen, sie sollen in den weiteren Kapiteln unserer Artikelserie erörtert werden.

Scheibenreaktor

Der in planparalleler Form entwickelte Reaktor mit kreisförmigen Querschnitt ist der Scheibenreaktor, dessen Durchmesser der Höhe l des Rohrreaktors und des Planparallelreaktors gleich ist (Abb. 7).

Die im Reaktor herrschenden Strömungsverhältnisse haben wir an einem Prisma studiert, dessen Querschnitt ein gleichseitiges Sechseck ist, das sich in einen Kreis von 80 cm einschreiben läßt und dessen Dicke 4 cm betrug. An den sechs Ecken wurden Glashähne angebracht. Eine der sechseckigen Deckplatten des Prismas bestand aus Glas und wurde mit feuchten Phenolphthalein-Filterpapier belegt. An der einen Ecke strömte feuchte Ammoniak-Luft von konstanter Zusammensetzung mit unveränderter Dosierungsgeschwindigkeit ein, die dann an einer Stelle oder an mehreren in verschiedener Kombination abgeführt wurde. Bei den ersten, zur Untersuchung eines Reaktors mit homogener Phase dienenden Versuchen ließen wir den Reaktorraum frei (Abb. 9).

In den weiteren Versuchen wurden die aerodynamischen Verhältnisse des mit festem Katalysator gefüllten Raumes modelliert (Abb. 10). Die Katalysatorträger waren Keramikzylinder von 5×5 mm. Die Ammoniak-Luft färbte das weiße Filterpapier — in Abhängigkeit von der Strömungszeit — in immer größeren Flecken rot. Durch alle Minuten vorgenommene Photographieren der weißroten Flecken durch die Glaswand wurden die aerodynamischen Gradienten registriert. Die längste Versuchsdauer war 10 Minuten.

Wie zu erwarten, war in dem Modell mit homogener Phase den gestreckten Strömungslinien entsprechend die Bewegung der Gase weniger behindert als in dem Modell mit heterogener Phase, wo der Katalysator die Strömung stark beeinträchtigt.

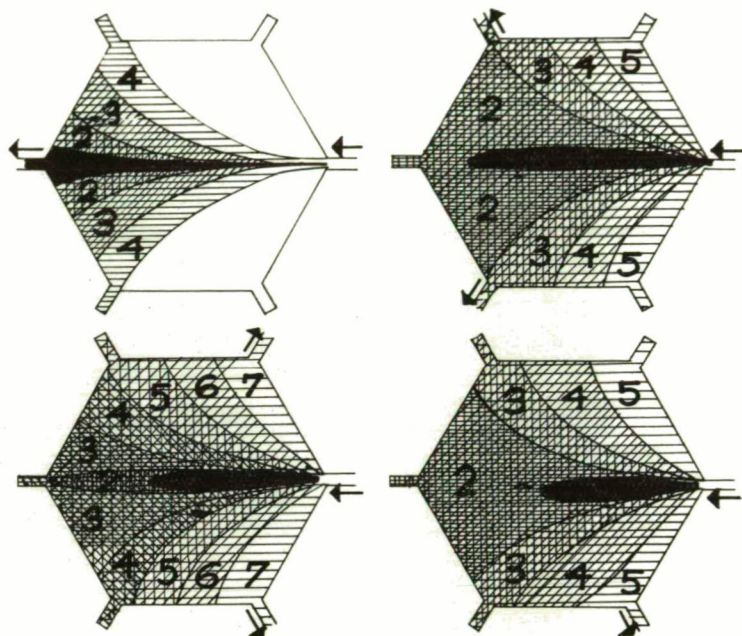


Abb. 9. Strömungsverhältnisse im Scheibenreaktor (homogene Phase)

Diesen Versuch haben wir — anstatt der punktförmigen Ein- und Ausführung der Gase — unter Ein- und Ausströmenlassen derselben auf der Ganzen Seitenlänge wiederholt. Anstatt an den Ecken wurde das Gas durch an den Seiten eines Fünfecks angebrachte, perforierte Rohre eingeführt bzw. abgeleitet.

Das Modellergebnis war bei diesen Versuchen am günstigsten. Es ist anzunehmen, daß auch die Gestaltung der Wärmegradienten an die Strömungslinien des Gases erinnert (Abb. 11).

Auch mit fixem Katalysatorenbett konnten wir im Scheibenreaktor günstige thermische Verhältnisse erzielen, wobei das gasförmige Material durch den Ecken eines Fünfecks entsprechende Öffnungen eintrat bzw. entwich (Abb. 12). Die Möglichkeit einer lokalen Überhitzung läßt sich weiter herabzusetzen, wenn die Ein- und Ausführungsstellen mittels einer Steuerungsvorrichtung mit verstellbarer Periode der Reitze nach gewechselt werden.

Bei allen Reaktionen, Katalysatoren und Reaktorgrößen soll eine minimale Anzahl von periodischen Umschaltungen gesucht werden, bei der die thermischen Bedingungen noch günstig sind. Die optimalen bzw. überhitzten Reaktionsstellen wechseln mit jeder Umschaltung. Durch entsprechende Einstellung der Umschaltperioden der Steuerung kann in Scheibenreaktoren selbst bei exothermen oxydativen

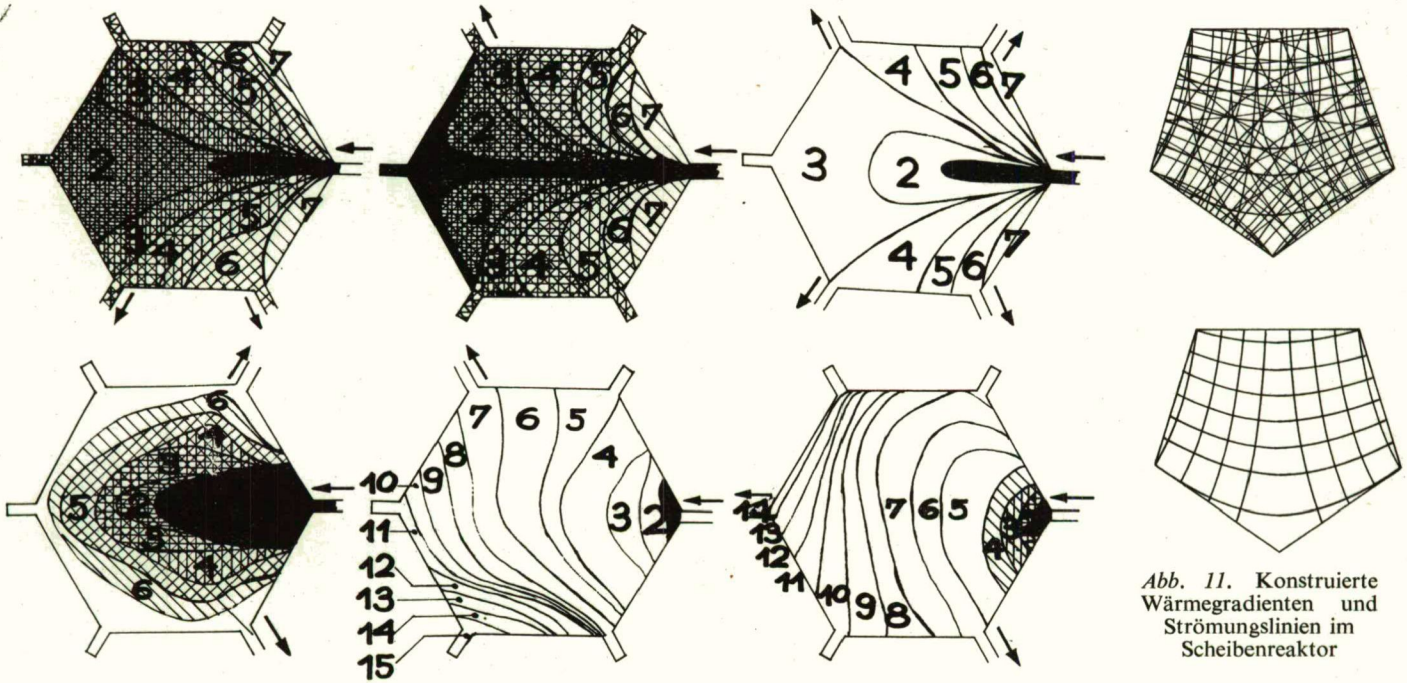


Abb. 10. Strömungsverhältnisse im Scheibenreaktor (heterogene Phase)

Abb. 11. Konstruierte
Wärmegradienten und
Strömungslinien im
Scheibenreaktor

Prozessen die Temperatur an allen Punkten annähernd gleichmäßig gestaltet werden. Auf diese Weise ist eine gute Annäherung an die idealen oxydativen Reaktionsverhältnisse zu erreichen. Bei Reaktoren mit flüssigem Bett bleibt die Strömungsrichtung des Gases unverändert, der Katalysator bewegt und vermischt sich;

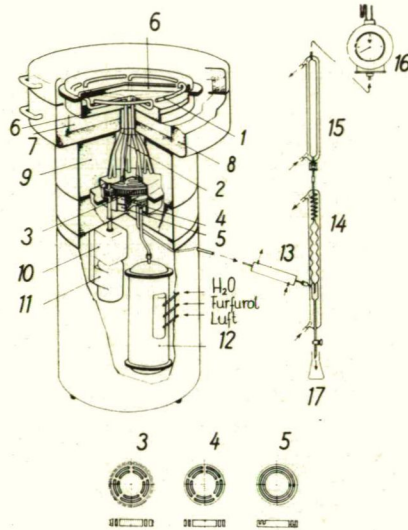


Abb. 12a. Schema des Scheibenreaktors 1 Perforierte Ein- bzw. Abfuhrrohre; 2 Verbindungsrohre; 3 Drehbare Verteilungsscheibe; 4 Abfuhrkammer; 5 Einfuhrkammer; 6 Deckplatte; 7 Luftdichtung; 8 Perlitdichtung; 9 Untere Perlitdichtung; 10 Nortonschrank; 11 Motor; 12 Verdampfer bzw. Vorwärmer; 13 Metallener Liebig-Kühler; 14 Kondensbürette; 15 Aktivkohlen-Turm; 16 Gasmesser; 17 Sammler.

beim Scheibenreaktor ist der Katalysator unbeweglich und die Richtung der Gase wechselt. Es ist anzunehmen, daß es gelingen wird, die günstigen Verhältnisse des Flüssigkeitsreaktors ohne Abnutzung des Katalysators und den damit verbundenen Nachteilen der aerodynamischen Fehlerquellen zu erreichen.

Die mit den Scheibenreaktoren unternommenen Versuche haben die daran geknüpften Hoffnungen gerechtfertigt. Die Weiterentwicklung des Themas sehen wir in parallelgeschalteten, mit einer Steuerung gleichzeitig betätigten Scheibenreaktoren (Abb. 7, 2).

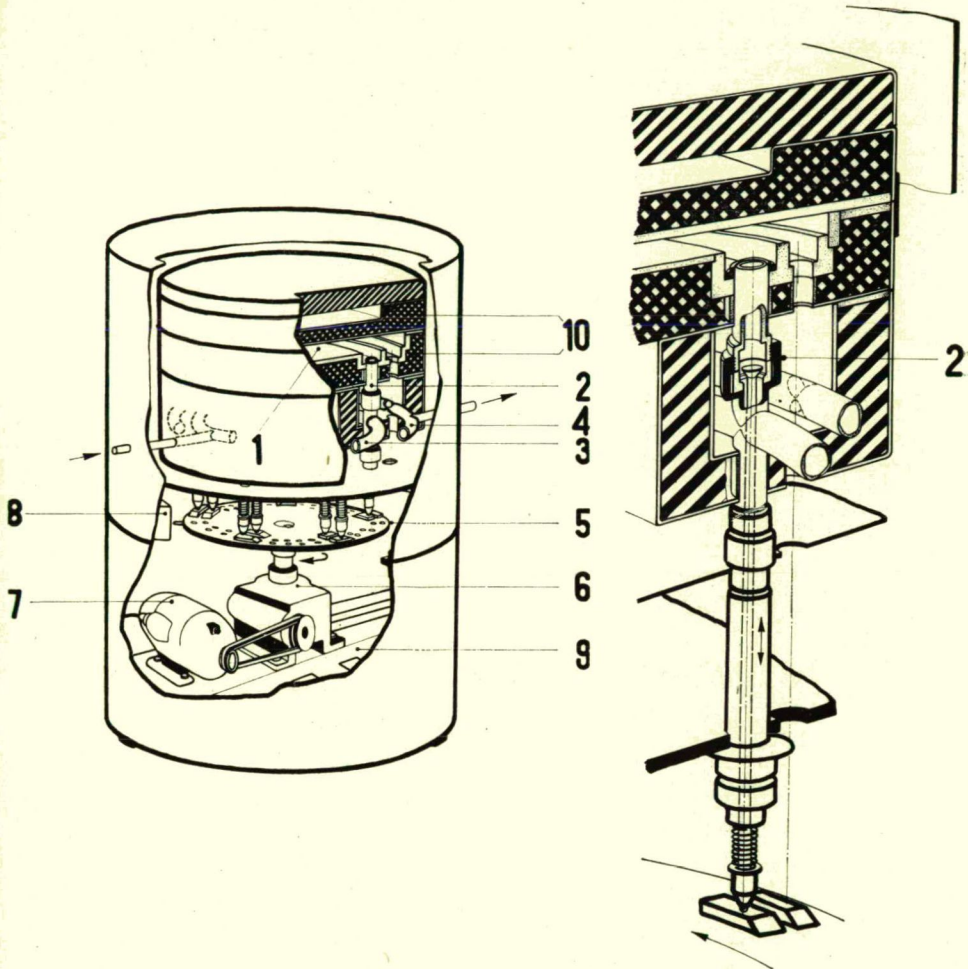


Abb. 12b. Ventile und Steuerung des Scheibenreaktors 1 Scheibenförmiger Katalysatorraum; 2 Ein- und Ausführventil des Reaktorraumes; 3 Ringförmiges Einleitungsrohr; 4 Ringförmiges Ableitungsrohr; 5 Steuerscheibe der Ventile; 6 Drehzahlreduktor; 7 Elektrischer Antriebmotor; 8 Programmschaltuhr; 9 Triebwerk-Haltevorrichtung; 10 Geheizte Metallblöcke des Scheibenreaktors.

Mit der gleichen Steuerungsvorrichtung können auch Würfel- (Abb. 13) oder Kugelreaktoren gesteuert werden (Abb. 14), bei denen das Reaktionsgas durch stellen weise perforierte Flächen eingeführt wird und entweicht. Der Vorteil dieser Methode ist, daß die Wärmequellendichte des Raumes entweder unverändert gelassen oder herabgesetzt werden kann, im Gegensatz zu den früher von Z. CIMBALNIK und Mitarbeitern beschriebenen Kugelreaktoren, in denen das Reaktionsgas zwischen der Oberfläche und der Mitte der Kugel strömt und nur zwei Richtungsänderungen zu verwirklichen sind. Auf diese Weise erhalten wir räumlich — u. Zw. vielleicht noch gesteigert — jene Vorteile, die wir beim Scheibenreaktor in der Ebene gefunden haben.

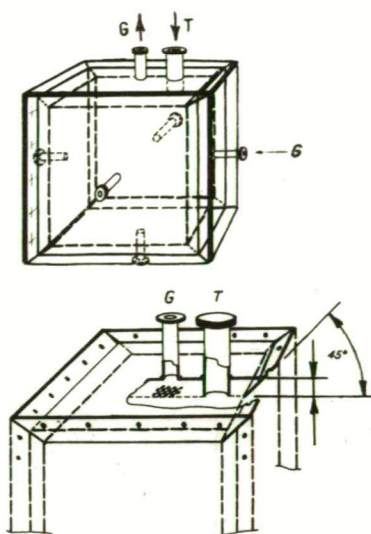


Abb. 13. Würfelförmiger Reaktor

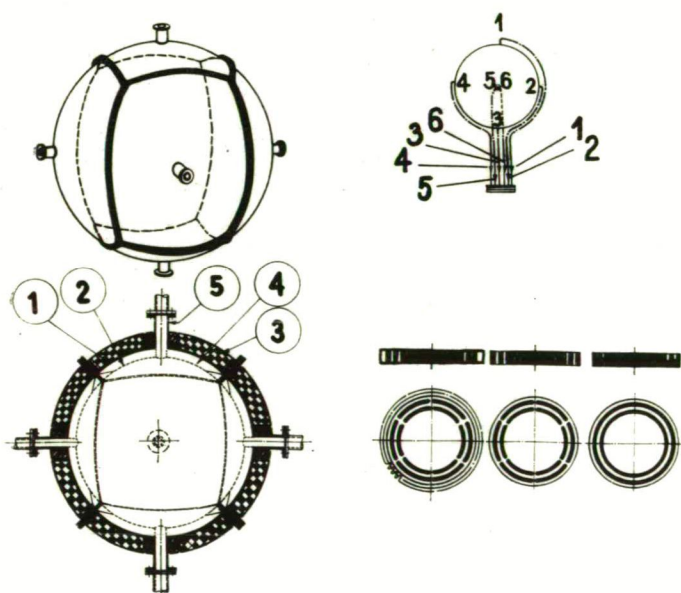


Abb. 14. Kugelreaktor

Experimenteller Teil

Zur Beweisführung unserer Vergrößerungstheorie haben wir außer den Modellversuchen den Planparallel- und den Scheibenreaktor entwickelt. Unsere Einrichtungen eignen sich zur Durchführung heterogener Reaktionen mit ruhenden Katalysatorbetten.

Die Planparallel- und Scheibenreaktoren wurden so geplant, daß der Katalysatorraum das Zehn- bzw. Achtfache desjenigen des klassischen Rohrreaktors beträgt. In diesem Falle soll nach unseren Berechnungen die Kapazität unserer Reaktoren das Zehn bzw. Achtfache jener der Rohrreaktoren betragen. Die Versuche haben unsere Annahmen bestätigt.

Als Modellreaktion diente die Umwandlung von Furfurol in Furan (Abb. 5/3) unter Anwendung von PbO als Katalysator. Diesen stark exothermen Prozess (70 Kcal) haben wir bereits mit Anwendung verschiedener Katalysatoren in verschiedenen Einrichtungen untersucht, so schien derselbe auch zur Bewertung unserer Vergrößerungsversuche geeignet.

Ausgangsmaterial: Destilliertes Furfurol, (Siedep. 161 °C) Oxydationsmittel: Luft, so dosiert, dass das Molverhältnis Furfurol: Sauerstoff 1:2 betrage. Katalysator: 40% PbO enthaltendes, mit Schamott und Wasserglas bereitetes Granulat. Durchschnittliche Katalysatorkorngröße: $\varnothing = 2-4$ mm.

Temperatur der Reaktorwand bei der Durchführung der Reaktionen: 280 °C.

Planparallel-Reaktor (Abb. 15).

Zur Sicherung identischer Temperaturverhältnisse haben wir den zu vergrößernden und zugleich als Vergleichsbasis dienenden Rohrreaktor und dem vergrößerten Planparallel-Reaktor in den gleichen Heizblock gestellt. Durchmesser des Rohrreaktors 45 mm, Höhe 750 mm, Katalysatorvolumen 1,2 l.

Dicke des Planparallelreaktors 22,5 mm (identisch mit dem Radius des Rohrreaktors), Breite 720 mm (32 r), Höhe 750 mm (identisch mit der Höhe des Rohrreaktors), Katalysatorvolumen: 12 Liter.

Zunächst wurde der Prozess im Rohrreaktor untersucht. Mit Hilfe der Feindosierungsbürette (2) wurde Furfurol, und durch die Speiseforrichtung (1), den Stabilisierungsreduktor (3) und ein Differenzialmanometer (4) Luft in berechneter und gemessener Menge in den Verdampfer (5) eingeführt. Der Reaktor wurde so reguliert, daß das Reaktionsgemisch den Rohrreaktorteil (11a) passiert. Hier spielte sich die chemische Reaktion ab. Die Reaktionsprodukte — zusammen mit dem nicht umgewanderten Furfurol — gelangten durch den Liebig'schen Kühler (6) und die Kondensbürette (4), von der die flüssigen Produkte abgelassen werden konnten, in den Aktivkohlen-Turm (9a), wo das Furan adsorbiert wurde. Das Furan wurde von der Kohle mittels Wasserdampf-Desorption gewonnen.

Die Ergebnisse der im Rohrreaktor ausgeführten Versuche sind in Tabelle I zusammengefasst.

Nun wurden die Versuche im planparallelen Teil fortgeführt.

Die Dosierung der Reaktionskomponenten geschah auf die beim Rohrreaktor beschriebene Weise, doch wurde der Reaktor so reguliert, dass das Reaktionsgemisch den planparallelen Teil (11b) passieren mußte. Die Gewinnung der Reak-

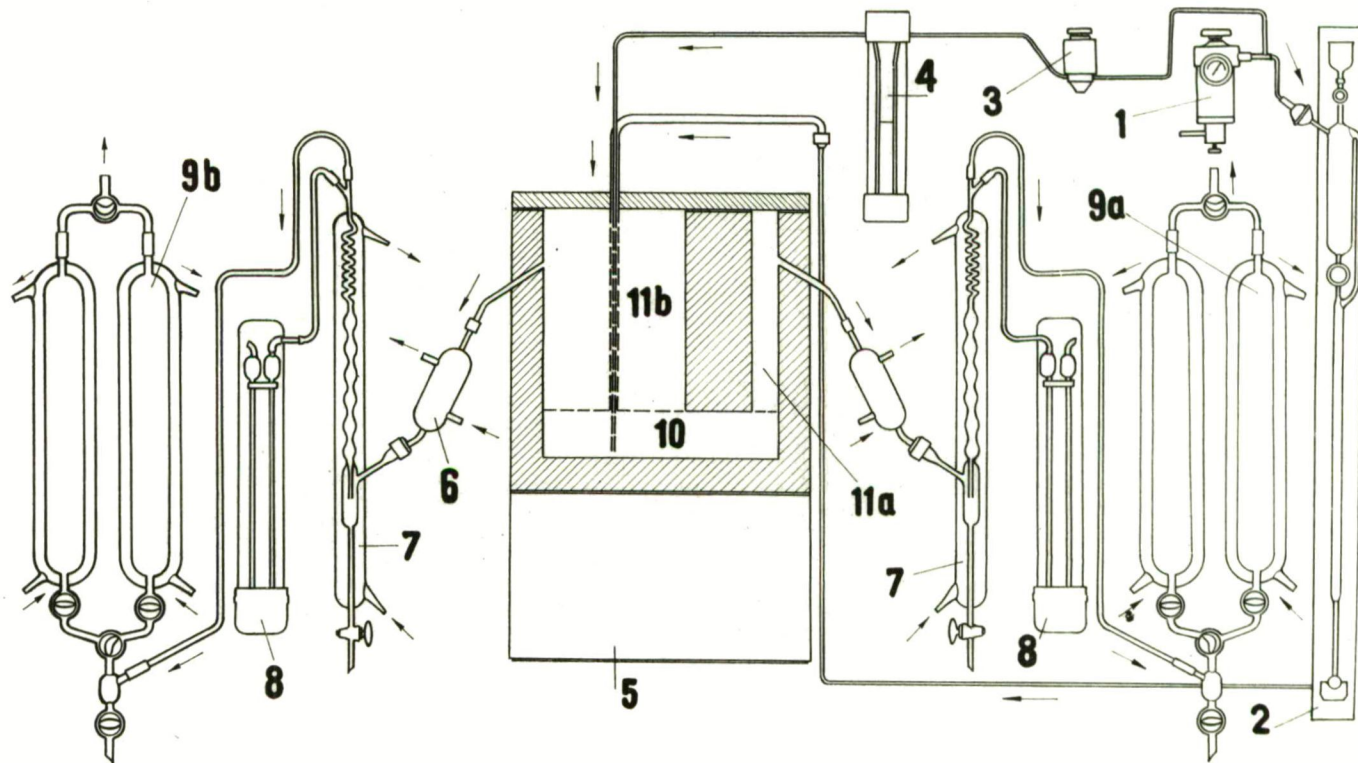


Abb. 15. Der Porozeß un Planparallelreaktor 1 Luft-Einspeisevorrichtung; 2 Feindosierungsbürette zur Furfuroidosierung; 3 Stabilisierungs-Reaktor; 4 Differentialmanometer; 5 Reaktorkörper; 6 Metallener Liebig-Kühler; 7 Kondensbürette; 8 Quecksilbermanometer; 9a und 9b Adsorptions-Kohlenturm; 10 Verdampfer; 11a Rohrreaktorteil; 11b Planparallelreaktorteil

Tabelle I

Dosierungsgeschwindigkeit		Konversion K (Mittelwert) %	Produktion P (Mittelwert) %	Ausbeute A (Mittelwert) %
Furfurol ml/Std.	Luft Liter/Std.			
10	28	98,9	15,3	15,4
15	40	89,8	17,1	19,0
20	56	81,2	16,2	19,4

tionsprodukte geschah auch hier auf die beschriebene Weise, doch erfolgte die Adsorption des Furans jetzt in dem mit 9b bezeichneten Kohlenturm.

Die Versuche haben unsere Theorie gerechtfertigt, da die zehnfache Vergrößerung gleichzeitig eine zehnfache Kapazitätssteigerung des Reaktors ergab. Wir haben auch untersucht, wieweit die Furfurol dosierungsgeschwindigkeit im Falle unseres Reaktors gesteigert werden kann.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Dosierungsgeschwindigkeit		Konversion K (Mittelwert) %	Produktion P (Mittelwert) %	Ausbeute A (Mittelwert) %
Furfurol ml/Std.	Luft Liter/Std.			
101	280	97,9	16,0	16,5
143	400	97,4	19,9	20,4
188	550	94,2	28,6	30,3
237	680	95,3	30,9	31,8
294	810	97,6	35,0	35,8
349	960	96,9	32,9	34,0
386	1080	87,9	30,4	34,5

Aus der Tabelle und den graphischen Darstellungen (Abb. 16, 17) der Ergebnisse ist ersichtlich, daß unser Reaktor sich für den gegebenen chemischen Prozess vergrößern läßt und sogar günstiger angewandt werden konnte als der Rohrreaktor. Während in unserem Rohrreaktor auch bei einer Dosierungsgeschwindigkeit von 15 ml/Std. optimal nur eine Produktion von 17,1% zu erreichen war, betrug dieselbe im planparallelen Teil von zehnfachem Katalysatorvolumen bei einer Dosierungsgeschwindigkeit von 143 ml/Std. 19,9%. Unsere Einrichtung erreicht den optimalen Produktionswert erst bei einer doppelt so hohen Belastung, bei einer Dosierungsgeschwindigkeit von 300 ml/Std.

Scheibenreaktor (Abb. 12 und Darstellung des Prozesses Abb. 18).

Aus dem vergrößerten Planparallelreaktor haben wir einen sowohl in der Form, als auch in der Betriebsweise neuen Reaktortyp — den Scheibenreaktor — entwickelt. Der Katalysator ist in dem scheibenförmigen Reaktorkörper untergebracht, welcher einen Durchmesser von 750 mm hat, der mit der Höhe des Rohr- und Planparallelreaktors übereinstimmt. Die Dicke des Scheibenreaktors ist 22,5 mm, wie der Radius des Rohrreaktors und die Dicke des Planparallelreaktors. Das Katalysatorvolumen beträgt 10 Liter, was eine achtfache Vergrößerung des Rohr-

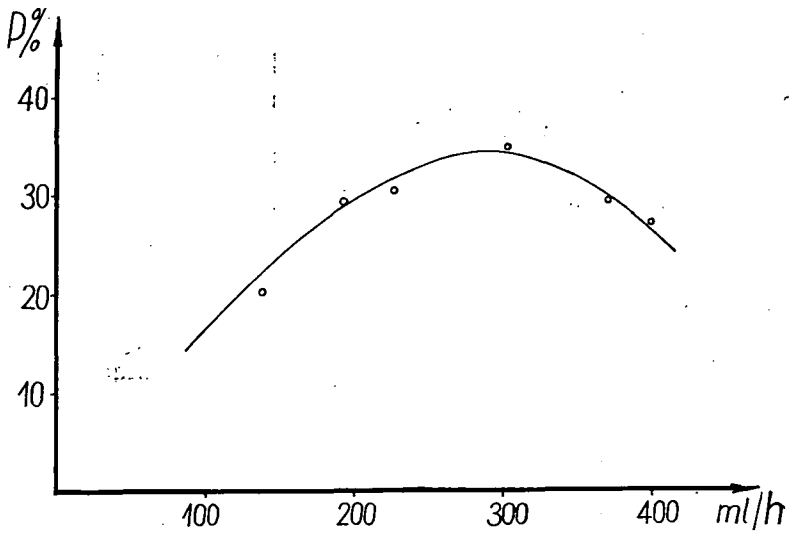


Abb. 16. Produktion im Planparallelreaktor in Abhängigkeit von der Dosierungsgeschwindigkeit

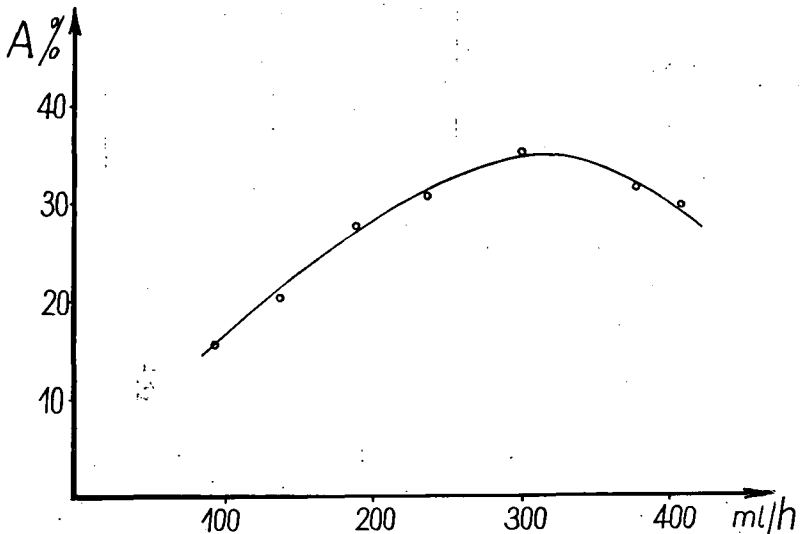


Abb. 17. Ausnutzung im Planparallelreaktor in Abhängigkeit von der Zeit

reaktors bedeutet. Die Verringerung der infolge der Vergrößerung entstehenden lokalen Überhitzung wurde beim Planparallelreaktor durch die Geometria des Reaktors gesichert. Auch der Scheibenreaktor verfolgt dasselbe Ziel, doch wird bei letzterem die lokale Überhitzung durch den periodischen Wechsel der Einfüh-

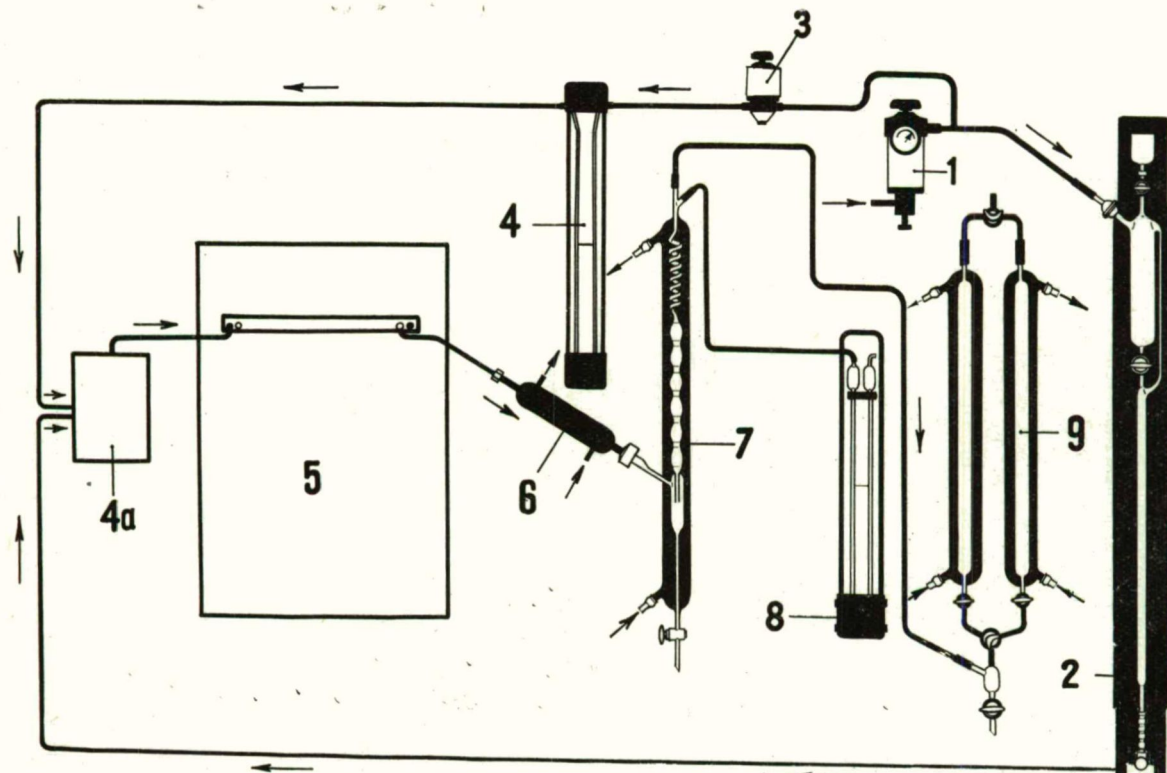


Abb. 18. Der Prozeß in Scheiben-reaktor 1 Lufteinheit; 2 Feindosierbürette zur Furfuroidosierung; 3 Stabilisierungsreduktor; 4 Differentialmanometer; 4a Verdampfer; 5 Reaktor; 6 Metallener-Liebig Kühler; 7 Kondensbürette; 8 Quecksilbermanometer; 9 Adsorptions-Kohlenturm

rungsstelle des Reaktionsgemisches und der Ableitungsstelle des Reaktionsproduktes sprungsweise herabgesetzt.

Das Einspeisen des Reaktionsgasgemisches und die Abführung der Reaktionsprodukte geschieht durch zwei, den Reaktorumfang in fünf gleiche Teile teilende, voneinander unabhängige, perforierte Röhrensysteme. Das äussere System ist dem Verdampfer, das innere dem Liebigschen Kühler angeschlossen. Die einzelnen Röhrenabschnitte werden mittels Ventilen verschlossen bzw. geöffnet. Das Schließen und Öffnen der Ventile wird durch die entsprechend programmierte Steuerung gesichert.

In der ersten Versuchsreihe wurde die Steuerung so eingestellt, dass ein Rohrabschnitt der Speisystems und das entfernteste Abführungsrohr gleichzeitig offen waren. Alle 5 Minuten wurde die Ein- bzw. Abführung auf die nächstfolgenden Rohrabschnitte verlegt. — In der zweiten Versuchsreihe wurden die Ein- und Abführstellen alle 10 Minuten gewechselt. Die Versuche wurden mit den gleichen Dosierungsgeschwindigkeiten durchgeführt, wie beim Planparallelreaktor.

Aus der Feindosierungsbürette (2) wurde Furfurol, und durch die Speisevorrichtung (1), den Stabilisierungsreduktor (3) und Rotameter (4) Luft in regulierten und gemessenen Mengen in den Verdampfer (4a) eingeführt. Die mit der vorgewärter Luft vermischten Furfuroidämpfe gelangten in der Reaktor, dann passierten die Reaktionsprodukte den metallenen Liebigschen Kühler (6), die Kondensbürette (7) und den Kohlenturm (9). Das nichtumgewandelte Furfurol und das Wasser sammelten sich in der Kondensbürette. Das im Kohlenturm adsorbierte Furan wurde mit Wasserdampf desorbiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle III Zusammengefaßt und in Abb. 19—21 graphisch dargestellt.

Tabelle III

Dosierungsgeschwindigkeit		Konversion A (Mittelwert) % bei		Produktion T (Mittelwert) % bei		Ausbeute K (Mittelwert) % bei	
Furfurol ml/Std.	Luft Liter/Std.	5 Min.	10 Min.	5 Min.	10 Min.	5 Min.	10 Min.
		— Perioden %		— Perioden %		— Perioden %	
101	208	83,3	84,3	16,0	21,0	19,2	24,8
148	400	84,0	86,1	19,2	27,3	22,8	31,7
198	550	85,3	87,0	25,6	31,1	30,0	35,7
249	680	87,2	90,2	30,3	33,7	34,7	37,3
299	810	86,9	87,3	34,8	34,1	40,1	39,0
351	960	83,9	83,7	36,1	32,9	43,3	39,4
398	1080	80,1	82,0	31,2	28,2	38,7	38,3

Die Meßergebnisse haben bewiesen, dass die Vergrößerung im Falle des Scheibenreaktors bessere Ergebnisse lieferte, als beim Planparallelreaktor. Die Kapazität des auf das Achtfache des Rohrreaktors vergrößerten Scheibenreaktors beträgt das Zehnfache derjenigen des Rohrreaktors.

Außer der richtigen Wahl der Geometrie des Reaktors spielt also die Einführung bzw. Ableitung an verschiedenen Stellen eine äußerst wichtige Rolle. Mit der kürzeren Schaltzeit ließ sich bei größerer Furfuroidosierungsgeschwindigkeit ein höheres Produktionsmaximum erreichen als mit den längeren Schaltperioden.

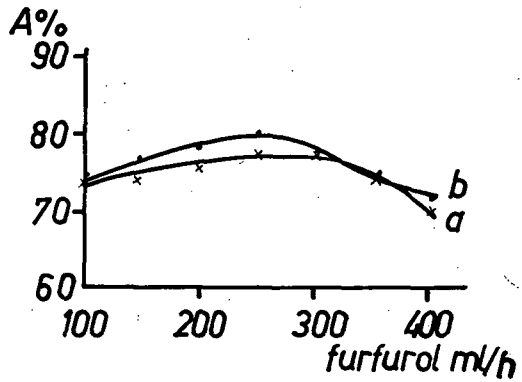


Abb. 19. Konversion im Scheibenreaktor in Abhängigkeit von der Dosiergeschwindigkeit: a 5 Min., b 10 Min.-Perioden

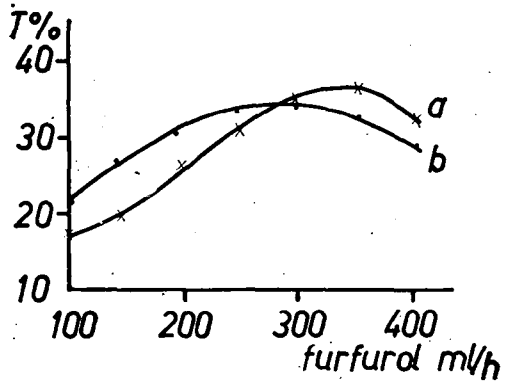


Abb. 20. Produktion im Scheibenreaktor in Abhängigkeit von der Dosiergeschwindigkeit: a 5 Min., b 10 Min.-Perioden

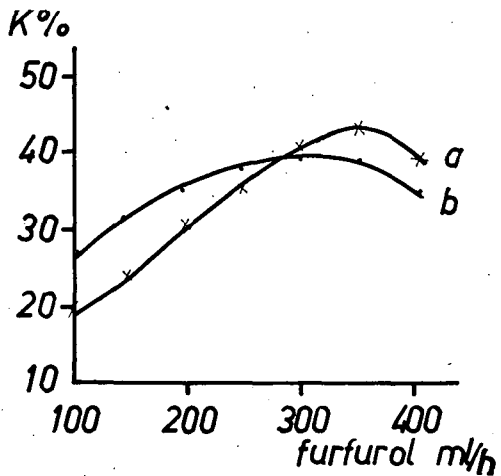


Abb. 21. Ausnutzung im Scheibenreaktor in Abhängigkeit von der Dosiergeschwindigkeit: a 5 Min., b 10 Min.-Perioden

Bei längeren Umschaltperioden waren dagegen in einem breiteren Bereich der Furfuroldosierungsgeschwindigkeit höhere Produktionswerte zu erzielen.

Im weiteren sollen andere exotherme Prozesse untersucht werden, da die bisherigen Versuche zeigen, dass unsere Vergrößerungstheorie erfolgreich anwendbar ist.

Literatur

- [1] *Mészáros, L., Gy. Schöbel*: Acta Phys. et Chem. Szeged **13**, 77 (1967).
- [2] *Mészáros, L.*: Observation sur l'agrandissement des dimensions des reacteurs de différents types. XXXIVe Congrès International de Chimie Industrielle. Belgrade, 22—29. Sept. 1963; *Chimie et Industrie* **90**, 175 (1963).
- [3] *Benedek P., A. László*: A vegyészmérnöki tudomány alapjai (Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964).
- [4] A Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete Kiadványai, 1960—1968.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКТОРОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ I

Л. Месарош и Ш. А. Гильде

Увеличение размера трубчатых печей было осуществлено путем сохранения их высот, поместив площадь катализаторов между параллельными поверхностями. Расстояние поверхностей было меньше толщины трубчатой печи. Такой метод увеличения размеров не повредил специфическим значениям выхода и в то же время размер прибора мог быть увеличен линейным расчетом. Метод имеет общий характер.

Таким же методом изготовили полосовой и занавесный реактор из пряжного реактора и зазорные и кругловато-зазорные распылители из распылителя. Потом из планпараллельного реактора изготовился дискообразный реактор и устроили в него пять пробивных дуговых труб для впуска и выпуска реакционных газов. Место ввода и вывода изменилось автоматически и тогда местные перенагревания не могли повредить так как они непрерывно переместились с одного места на другое.

Полезность этой семьи приборов оценилась и была утверждена реакцией изготовления фурана из фурфурола, имеющей очень высокую реакцию температуру.