

VERWENDUNG VON FURFUROL. XIII UNTERSUCHUNG DER REAKTOREN FÜR EXOTHERM- KATALYTISCHE PROZESSE. II

Die Möglichkeiten zur Lösung der unbegrenzten Vergrößerung

Von

L. MÉSZÁROS und S. A. GILDE

Institut für Angewandte Chemie, Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 30. November 1968)

Im vorhergehenden Artikel wurde die linear berechenbare Vergrößerung der Reaktoren in einer weiteren Dimension und auf ein beliebiges Maß behandelt. Dieses Prinzip läßt sich verallgemeinern. Falls die Einfuhrgeschwindigkeit der Reaktionskomponenten verringert und die Menge der inerten Stoffe erhöht wird, so daß die den Reaktor durchströmenden Stoffe nach Ablauf der Reaktion nicht in einer die Reaktion schädlich beeinflussenden Weise erwärmt werden, so ist eine Wärmeaustauschwand nicht nötig. Daraus folgt, daß der Reaktorquerschnitt mit linearer Berechnung unbegrenzt vergrößert werden kann.

Die Möglichkeiten einer unbegrenzten räumlichen Vergrößerung der Rohröfen haben wir auf die Daten der zu vergrößernden Laboratoriums-Rohrreaktoren aufgebaut. An Hand von Berechnungen wurden die Wärmetönungen von Katalysatoren und Reaktionsgemische verschiedenen Aggregatzustandes enthaltenden Reaktoren in Abhängigkeit von den Einspeisungsmengen untersucht. Es zeigte sich, daß bei jedwedem Reaktionstyp eine so kleine Einfuhrgeschwindigkeit der Reaktionskomponenten und eine so große Einfuhrgeschwindigkeit der durchströmenden inerten Stoffe zu erreichen ist, daß die berechneten Temperaturunterschiede der Reaktionskomponenten zwischen Eintritt und Verlassen des Reaktors nicht mehr als 20°C betragen. In diesem Falle bedarf es keiner Temperatur-Austauschwand, d.h. der Querschnitt des Reaktorraumes kann prinzipiell in jedem beliebigen Maßstabe vergrößert werden. Den Berechnungen wurde Furanherstellung aus Furfurol zugrundegelegt.

Ein solches Beispiel ist die Maleinsäureanhydrid-Erzeugung, wo das inerte Gas mit Stickstoff angereicherte Luft ist, bzw. unser Oxidationszwecken mit dem Hg/HgO-Redoxsystem dienender Reaktor, in dem der überschüssige Hg-Dampf als inertes Gas dient.

Die Maßvergrößerung beansprucht je nach der Auffassung der einzelnen Autoren die Berücksichtigung zahlreicher Parameter, welche Arbeit selbst für die elektronischen Rechenmaschinen eine ernste Aufgabe bedeuten würde [1—4]. Viele Veränderungen sind schwer oder überhaupt nicht meßbar.

HORDERITH und SZMIRNOV haben nachgewiesen, dass im Falle quasihomogener Modelle bei eine Wärmequelle enthaltenden Systemen die totale Analogie nicht zu verwirklichen ist und die annähernde Ähnlichkeit höchstens nachträglich, nach der physikalischen Verwirklichung der Systeme feststellbar ist [5].

Aus dem gleichen Grunde sind z.B. bei den Scheibenreaktoren die aerodynamischen, photographierbaren Strömungsgradienten den berechneten vorzuziehen. Die amorphen Granulate entfalten nämlich bei jeder Füllung andere Luft-

widerstände, was eine Veränderung auch der übrigen Parameter nach sich zieht. Unsere vereinfachten Maßvergrößerungs-Prinzipien haben wir erfolgreich bei chemischen Reaktoren für die heterogene Dampfphase, bei der Maßvergrößerung elektrochemischer Einrichtungen, bei der Vergrößerung unserer Fadenreaktoren zu Band- und Gardinenreaktoren anwenden können.

Ähnlich gelang es uns, aus punktförmig endigenden Zerstäubern gerade und Kreisspaltzerstäuber anzufertigen, so daß die Spaltlänge mit der Produktivität in linearem Zusammenhang stand. So wurde aus dem pro Stunde 200 ml Flüssigkeit zerstäubenden punktförmigen Zerstäuber ein Spaltzerstäuber mit einer Zerstäubungskapazität von 1000 l/Std.

Die betreffs der Berechnung unübersichtlichen Umstände können der Praxis nahe gebracht werden, indem man nur die wichtigsten Parameter berücksichtigt und die — an Hand von Detektoren wahrgenommenen — Abweichungen vom Ziel mit Rechenmaschinen bewertet und korrigiert. Derartige Einrichtungen funktionieren in Europa.

Mit der Planparallelisierung haben wir die komplizierte Arbeit der Maßvergrößerung zu linearen Berechnungen reduziert. In Anbetracht der zitierten Ergebnisse erscheint das Prinzip auf breiter Basis anwendbar und einer Verallgemeinerung fähig [6, 7, 8].

In den vorhergehenden Arbeiten [6, 7, 8] hatten wir Rohr-, Planparallel- und Scheibenreaktoren hinsichtlich der in ihnen zustandekommenden Wärmetönungen verglichen. Im weiteren ist unser Ziel die Lösung der möglichst vollkommenen Beseitigung der Wärmegradienten und dadurch die Verwirklichung der unbegrenzten Vergrößerung, wozu wir oft die Ergebnisse von M. KORACH und der ungarischen chemisch-technologischen Schule verwerten konnten.

Je größer im Falle gleicher Reaktorlänge l die auf die Volumeneinheit entfallende freigesetzte Reaktionswärme, um so kleiner muss die Dicke r des Reaktors gewählt werden. Daraus folgt, daß der Planparallelreaktor um so dicker sein darf, je geringer die Reaktionswärme des chemischen Vorganges ist; bei einer Reaktionswärme Null kann ein Reaktor mit grundsätzlich unendlich großem Querschnitt angefertigt werden. Es empfiehlt sich, durch Variieren der geometrischen Faktoren für die Praxis Betriebsverhältnisse zu wählen, bei denen die thermische Analogie zwischen kleinen und großen Reaktoren vorhanden ist, aber auch die Vorteile der geometrischen Verunendlichung erhalten bleiben. Als solche Variablen kommen die Herabsetzung der Raumgeschwindigkeit, bzw. entsprechende Einführung inerten Gases in Frage, mit deren Hilfe sich der unbegrenzten Vergrößerung ähnliche Verhältnisse erreichen lassen.

Will man auf chemisch-technologischem Wege zu in allen drei Dimensionen des Raumes unbeschränkt vergrößerbaren Reaktoren gelangen, so ist die Lösung der Aufgabe im Fall von einen Wärmeaustausch nicht benötigenden Reaktionen möglich — ob man von dem als optimal befundenen Rohrreaktor, oder von dem Planparallelreaktor, bzw. Elementen von 1 cm^2 Querschnitt und der Höhe l ausgeht. Dies sei durch das folgende Beispiel veranschaulicht.

Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Furfurol und Benzol geschieht Literaturangaben gemäß im allgemeinen bei niedrigen Temperaturen, 250°C , und mit Hilfe großer Luftmengen. Die benutzte Luftmenge kann das 10-, 100-, ja sogar 1000-fache des stöchiometrisch erforderlichen betragen. Die relativ niedrige Temperatur bezweckt, daß die Luft möglichst nur die Rolle eines inerten Gases spielt.

Manche industrielle Verfahren haben auch N_2 als Verdünnungsmittel verwendet. Die große Gasmenge dient der Abfuhr der Reaktionswärme. Ihre Menge läßt sich berechnen, wenn man z.B. annimmt, daß die Temperaturunterschiede zwischen den eintretenden und entweichenden Gasen ohne äussere Wärmeableitung maximal $10-15^\circ C$ betragen sollen. Die Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausgang der Reaktion wird durch die Temperaturerhöhung um $10-15^\circ$ gewöhnlich nicht beeinträchtigt. Theoretisch besteht die Möglichkeit, beide den Reaktorquerschnitt bestimmenden Dimensionen ohne Veränderung der Reaktorlänge linear unbegrenzt zu vergrößern, da sich der äußere Wärmeaustausch erübrigt, wenn mit hinreichendem Luftüberschuß gearbeitet wird. Das gleiche Prinzip kommt zur Geltung, wenn in dem Prozeß Katalysatoren von kleiner Kapazität verwendet werden.

Im weiteren haben wir mehrere bekannte organisch-chemische Reaktionen daraufhin untersucht, ob sie unter den Bedingungen der zuvor erörterten unbegrenzten Vergrößerung durchführbar sind. Falls die Ausführungsmöglichkeit besteht, ist dann weiter die Frage, welche Prinzipien zur möglichst allgemeinen Anwendbarkeit der unbegrenzten Vergrößerung führen.

Im Falle *fester Katalysatoren* kommt man, wenn die Menge des inerten Gases vermehrt und die des festen Katalysators herabgesetzt wird, zu einem Verhältnis, bei dem der Wärmegehalt des pro Zeiteinheit durchströmenden Gases mit dem Wasserwert des Katalysators übereinstimmt:

$$C_{\text{Gas}} \cdot m_{\text{Gas}} = C_{\text{Kat}} \cdot m_{\text{Kat}}$$

Bezüglich der Temperaturgestaltung des durchströmenden Gases sind zweckmäßig drei Möglichkeiten zu unterscheiden, deren jede einen Reaktortyp vertritt:

1. Der Katalysator ist beweglich
 - a) der Katalysator befindet sich in fluidisiertem Zustande,
 - b) der pulverförmige Katalysator wird durch das Gasgemisch abgeführt;
2. der Katalysator ist ortsgebunden, fest; (Kontaktkatalysator).

Im ersten Falle ist das feste Pulver den Wärmetransportierenden Stoffen zuzuzählen und das System praktisch ähnlich zu erörtern, wie die Quecksilber- und Schmelzbett-Reaktoren. Die wärmetransportierenden Stoffe können somit allen drei Aggregatzuständen zugehören, ja im Falle des Quecksilbers und Bleies kann sogar eine Kombination derselben vorkommen. Im folgenden wollen wir an je einem Beispiel die Möglichkeiten der Vergrößerung der beiden Reaktortypen vom Gesichtspunkte der Temperaturgestaltung des den Reaktor durchströmenden Gasgemisches besprechen, genauer gesagt, diejenigen Voraussetzungen suchen, unter denen die Funktion des Reaktors als thermisch stationär zu betrachten ist.

Wenn außer der Enthalpie der in das System eintretenden bzw. aus ihm austretenden Stoffe ein anderer Energieumsatz nicht zu berücksichtigen braucht, dann müssen die Summen der ein- und austretenden Enthalpien im stationären Zustand miteinander übereinstimmen.

Mit Hilfe der Material- und Energiebilanz läßt sich berechnen, in welchem Zustande die Stoffe in den Apparat eintreten müssen, um ihn in einem bestimmten Zustande zu verlassen. Da diese Berechnungen nur der Veranschaulichung dienen, haben wir uns einiger vereinfachenden Hypothesen bedient; wir haben von dem Wärmeaustausch mit der Umgebung abgesehen und besondere mechanische Arbeit nicht berücksichtigt.

Es sollen folgende drei Reaktortypen untersucht werden:

1. Der *Quecksilber-Reaktor* ist ein Quecksilberdampf-Zirkulationssystem. Bei Dosierung unveränderter Mengen organischer Substanz und Luft wird die Kontrakt-dauer des inerten Quecksilberdampfes um so kleiner, je größer ihre in der Zeiteinheit mit dem Reaktionsgasgemisch fortgeführte Menge ist. Die große Menge des Quecksilberdampfes, welche durch Änderung der Stärke des Kochens reguliert werden kann, leitet die Reaktionswärme als inertes Gas ab. Die Rolle des in der Reaktion nicht teilnehmenden Quecksilbers ist also die gleiche, wie die der großen, eventuell noch mit N_2 -Gas verdünnten Luftmengen bei der Herstellung des Maléinsäure-anhydrids.

Wir haben die Temperaturänderungen in einem theoretisch angenommenen, mit der Reaktorachse parallelen Rohrelement von 1 cm^2 Durchmesser bei verschiedenen spezifischen Dosierungsgeschwindigkeiten berechnet, mit der Annahme, daß äußerer Wärmeaustausch ausgeschlossen ist. — Für verschiedene Dosierungsgeschwindigkeiten wurde aus den spezifischen Wärmen der Reaktionskomponenten und der inerten Stoffe, sowie aus ihren Gewichten und der Reaktionswärme die Temperaturänderung der Gase zwischen Eintritt und Entweichen berechnet (Tabelle I). Aus den so erhaltenen tabellarischen Werten suchten wir die zur Erhöhung der Temperatur um 10 , 15 bzw. 20° C gehörenden Mengen heraus. Unseren theoretischen Überlegungen zufolge ist ohne äußeren Wärmeaustausch ein Reaktor von gleicher Höhe, aber unendlicher Breite herstellbar. Solche Bedingungen zur Volumvergrößerung haben wir auch praktisch verwirklichen können. Bei Verwendung eines Hg/HgO -Redoxsystems als Katalysator haben wir z.B. nach einem Katalysatorvolumen von 200 ml gleich das 300 -fache Volumen angewandt, so daß die produzierte Menge auf etwa das 300 -fache stieg [9].

2. Die Herstellung von Furan aus Furfurol haben wir in *Schmelzbett-Reaktoren* auf eine mit der obigen chemisch analoge Weise verwirklichen können. Beim Durchperlen eines Luft-Furfurol-Gemisches durch Bleischmelze wird das in den Bläschen enthaltene Furfurol zu Furan oxydiert, während das Bleioxyd zu Metallblei reduziert wird. In diesem Falle dient das Blei gleichzeitig als Katalysator und zur Wärmeabfuhr. Das Blei wird infolge der günstigen Wasserwertverhältnisse nur langsam erwärmt. Außerdem beträgt seine Masse ein mehrtausendfaches derjenigen der durchperlenden Gases, während sein Volumen maximal $1/10$ des Gasvolumens ausmacht. Der Bleischmelze-Reaktor kommt somit dem unbegrenzt großen Reaktor am nächsten, da die spezifische Oberfläche der Phasengrenze zwischen Bläschen und Schmelze auf beliebig große Werte eingestellt werden kann und so eine Herabsetzung der Dosierungsgeschwindigkeit unnötig wird (Tabelle II). Hierzu lassen sich auch die zum Maximum der gewählten Einführungsgeschwindigkeit gehörenden Verhältnisse verwenden. Es ist zu bemerken, daß auch mit in der flüssigen Phase bei 0 — 200° C ablaufenden Reaktionen die gleichen Verhältnisse erreicht werden können.

3. Zu untersuchen ist noch die Furanbereitung aus Furfurol mit der *heterogen-katalytischen Methode in der Dampfphase* an der Oberfläche von Vanadiumpentoxyd, von dem Gesichtspunkt, wie die Prinzipien der unbegrenzten Vergrößerung hier durchführbar sind. In beiden vorhergehenden Beispielen befand sich der Katalysator als Wärmeträger in Strömung. In vorliegenden Fall muß der eine stehende Schicht bildende Katalysator zur Verhütung der Überhitzung so gewählt werden, daß seine Masse im Vergleich zu den entweichenden Dämpfen klein sei. Aus dem gleichen Grunde ist die Verwendung von Verdünnungsgasen erwünscht (Tabelle III).

Je nach der Einfüllungsart liefern stückige oder auf Raschig-Ringen eingetragene Katalysatorträger verschiedene Luftwiderstände. Einerseits ist es schwer, Granulate von statistisch gleicher Korngröße herzustellen, und andererseits ist auch die Füllung mit dem gleichen Stoffe verschieden. Wir haben erfolgreiche Versuche zur Verwendung von vorgefertigten rohrbündelartigen Katalysatoren bzw. Katalysatorträgern mit großer spezifischer Oberfläche angestellt, über deren Ergebnisse an anderer Stelle berichtet werden soll. Unter diesen Katalysatorträgern finden sich auch solche mit papierdünner Wand, wodurch ihr Liter-Gewicht äußerst gering wird; die Gase berühren sich gut mit der Wand, und die Abgabe der entstandenen Wärme erfolgt mit gutem Wirkungsgrad. Bei diesem System läßt sich also die Vergrößerung des Reaktors so vorstellen, daß unter Beibehaltung der für das optimale Funktionieren nötigen Höhe der Katalysator auf vorgefertigte papierdünne, poröse Keramikträger mit wabenförmigen Querschnitt aufgetragen verwendet wird.

Die erwähnten Quecksilber-Zirkulations-, Bleischmelze- und Vanadium-pentoxyd-Kontakt-Reaktoren sind drei typische Beispiele, jeder von ihnen ist der Vertreter eines zur Durchführung gewisser katalytischer-Reaktionen geeigneten Reaktortyps; u.zw. ist.

1. ein homogen-katalytischer Reaktor mit Dampfphase
2. ein Schmelzbettreaktor, ein heterogen-katalytischer Dampfphasen-Reaktor mit flüssigem Katalysator,
3. ein heterogen-katalytischer Dampfphasen-Reaktor mit festem Kontakt-katalysator.

Einem dieser drei Reaktortypen sind alle industriell gebräuchlichen katalytischen Reaktoren mit kontinuierlichem Strömungssystem — sofern das umzuwandelnde Material gasförmig ist — nahezu analog.

Experimenteller Teil

Quecksilber-Reaktor [9]

Aufgabe: Es sollen jene Betriebsbedingungen (Material, Dosierungsgeschwindigkeit, Quecksilber-Zirkulationsgeschwindigkeit, Dosierungsgeschwindigkeit des indifferenten Verdünnungsgases) gesucht werden, unter denen die Temperaturerhöhung der das Reaktorrohr durchströmenden Gase infolge der exothermen Reaktionswärme 10—15° C nicht übersteigt. Als Modellreaktion sei die oxydative Dekarboxylierung des Furfurols gewählt. Den Berechnungen werde sei ein spezieller Quecksilberdampf-Reaktor zugrunde gelegt.

Reaktorabmessungen: Querschnitt = 1 cm²; Länge = 2 m; Volumen = 200 cm³.

Vereinfachende annahmen für die Berechnungen: Durchschnittliche Temperatur des Reaktors: 350° C. Druck im Reaktor: 1 Atm., zusammengesetzt aus dem Partialdruck des Quecksilberdampfes und dem Druck des Gasmisches. Der am Boden des Reaktors befindliche „vollkommen wärmeisolierte“ Quecksilberverdampfer liefert Hg-Dampf von 350° C. Die Temperatur der vollkommen isolierten Reaktorrohrwand beträgt 350° C, ein Wärmeaustausch kann daran nicht erfolgen. Die gleiche Temperatur haben auch die in den Reaktor eingespeisten Gase. Das die Reaktionszone durchströmende Gasmisch verläßt den Reaktor mit 50%-iger Konversion. Unter den beschriebenen Bedingungen wird Wärme lediglich durch die chemische Reaktion erzeugt und die freiwerdende Wärmemenge teils durch das Gasmisch, teils durch den zirkulierenden Quecksilberdampf abgeführt. Der Quecksilberdampf verflüssigt sich außerhalb des Reaktors und gibt die von ihm transportierte Wärmemenge ab. Das Quecksilber gelangt in den Verdampfer, wird am Reaktorboden verdampft und kehrt als Dampf von 350° C in den Reaktionsraum zurück. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Bewertung: 1. Die sich zwischen den Ein- und Austrittspunkten des Reaktors ausbildenden Temperaturunterschiede werden nicht allein durch die Einführungsgeschwindigkeit des Gasmisches bestimmt. Aus dem Vergleich der Daten in Zeile 1 und 2 ist ersichtlich, daß die Einführ-

Tabelle I

Nr.	Einführungsgeschwindigkeit des Reaktions-Gasgemisches			Geschwindigkeit der Hg-Zirkulation			Freiwerdende Wärme cal/Std	Verteilung der abtransportierten Wärme		Temperaturerhöhung im Gasgemisch während des Passierens des Reaktors °C
	Furfurol g/Std·cm ²	Luft g/Std·cm ²	Gesamtes Gas normal l/Std·cm ²	normal l/Std·cm ²	cm ³ Hg/Std·cm ²	g/Std·cm ²		durch Hg cal/Std	durch Gasgemisch cal/Std	
1	105,70	144,10	146,00	146,00	90,70	1230,0	34550,0	10700,0	23850,0	348,5
2	1,06	1,44	1,46	1,46	0,91	12,3	345,5	107,0	238,5	348,5
3	1,06	1,44	1,46	14,60	9,07	123,0	345,5	282,0	64,0	92,8
4	1,06	1,28	1,46	146,00	90,70	1230,0	345,5	338,0	7,7	10,9
5	1,06	14,41	12,25	146,00	90,70	1230,0	345,5	306,0	39,5	10,0
6	1,06	14,41	12,25	14,60	9,07	123,0	345,5	151,7	193,8	49,5
7	0,53	7,20	6,12	73,00	45,35	615,0	172,7	153,0	19,7	10,0
8	1,06	14,41	12,25	1225,00	763,00	10320,0	345,5	340,8	5,2	1,3

$$Q = (m_{Hg} C_{Hg} + m_{Dampf} C_{Gas}) \cdot t$$

Tabelle II

Nr.	Einführungsgeschwindigkeit der Reaktionsgase			Bleimenge g	Freiwerdende Reaktionswärme cal/Std		Erhöhung der Temperatur der Bleischmelze pro Std °C
	Furfurol g/Std·cm ²	Luft g/Std·cm ²	gesamtes Gas normal l/Std·cm ²		in einem Reaktor von 1 cm ² 1 m ² Querschnitt		
a)	96,1	57,6	73,5	1063	34 550	345 500 000	431,0
b)	10,0	6,0	7,6	1063	3 597	35 970 000	82,5
c)	1,5	0,9	1,1	1063	540	5 400 000	13,5
d)	1,0	0,6	0,8	1063	360	3 600 000	9,1

geschwindigkeit (bei unveränderter Zusammensetzung des eingespeisten Gasgemisches und gleichbleibenden Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Gaszufuhr und der Quecksilberkondensation) um zwei Größenordnungen verändert werden konnte, während gleichzeitig die Temperaturänderung des Gasgemisches die gleiche blieb. Die freiwerdende Reaktionswärme ist im Fall 2 allerdings wesentlich geringer, doch ist auch die Menge des die Wärmeabfuhr bewirkenden Quecksilberdampfes bzw. Gases im gleichen Verhältnis verringert.

2. Die Herabsetzung des Verhältnisses zwischen Gaszufuhr und Quecksilberzirkulation hat — infolge der relativen Zunahme der Hg-Zirkulation — eine Verminderung der Temperaturveränderung im Gasgemisch zur Folge (vgl. die Datenreihen der Zeilen 2, 3 und 4 bzw. 5 und 6). Das Ergebnis der Herabsetzung des erwählten Verhältnisses ist, daß ein größerer Anteil der Reaktionswärme durch das zirkulierenden Quecksilber abtransportiert wird.

Wird das eingeführte Gasgemisch mit Luft verdünnt, während die Geschwindigkeit der Furfuroldosierung und der Quecksilberzirkulation konstant gehalten werden, so bleibt die Temperaturerhöhung des Gasgemisches längs des Reaktorrohres im Falle einer begrenzten Verdünnung praktisch unverändert. Die Ursache hierfür ist, daß die Verdünnung die in der Zeiteinheit eingeführte Gasmenge erhöht und deshalb das Gasgemisch einen größeren Teil der Reaktionswärme abtransportiert. Die größere Wärme ist aber in einer größeren Gasmenge verteilt und so ist die Temperaturerhöhung im Reaktor — innerhalb gewisser Verdünnungsgrenzen — in Gegenwart und in Abwesenheit von Verdünnungsgas annähernd gleich (s. Tabelle I, Zeile 4 und 5). Die Luft ist nämlich infolge ihrer relativ geringen, spezifischen Wärme kein ideales Verdünnungsmittel.

Wenn das Dampfgemisch so mit Luft verdünnt wird, daß gleichzeitig auch die Geschwindigkeit der Quecksilberzirkulation im gleichen Verhältnis mit der Geschwindigkeit der Gaszufuhr erhöht wird, so wird die Temperaturerhöhung des Gasgemisches wesentlich kleiner (vgl. Tabelle I, Zeile 4 und 8, wo die Geschwindigkeit der Gaszufuhr infolge der Verdünnung mit Luft etwa auf das 10-fache gesteigert und auch die Quecksilber-Zirkulationsgeschwindigkeit in ähnlichem Verhältnis erhöht ist).

Zeile 7 der Tabelle zeigt Verhältnisse, unter denen die Furanerzeugung des Reaktorrohres auf Grund der vorausgesetzten 50%-igen Konversion 0,19 g pro Stunde beträgt. Das eingespeiste Gasgemisch enthält mit der stöchiometrischen Zusammensetzung verglichen einen nahezu 10-fachen Luftüberschuß. Die Temperatur des Gasgemisches ist am oberen Ende des Reaktorrohres um etwa 11° C höher als die des eintretenden Gases.

Bemerkung: Das eingespeiste Gas enthielt im Vergleich zu dem stöchiometrischen Verhältnis in den Datenreihen der Zeilen 1, 2, 3 und 4 einen 1,5-fachen, in den Zeilen 5, 6, 7 und 8 dagegen einen 12,5-fachen Überschuß an Luft.

Blei-Schmelzbettreaktor [10], [11]

Reaktorabmessungen: Querschnitt = 1 cm²; Länge = 1 m; Volumen (bei Raumtemperatur) = 100 cm³; Gasdruck = 1 Atm.

Zusammensetzung des eingespeisten Gases: Ein stöchiometrisches Furfurol-Luftgemisch. Spezifische Wärme des Gasgemisches im Reaktor bei 350° C = 14,7 cal/mol, Grad. Temperatur des Reaktors = 350° C. *Vereinfachende Annahmen für die Berechnungen:* 1. Das Furfurol wird beim Durchströmen des Reaktors mit 50%-iger Konversion in Furan umgewandelt. 2. Der Gasdruck beträgt längs des Reaktors überall 1 Atm. 3. Die ganze freiwerdende Reaktionswärme wird von der Bleischmelze übernommen. (Die Annahme ist praktisch stichhaltig, wenn das Blei im Verhältnis zum Gasgemisch in vielfachem Überschuß vorhanden ist.) 4. Zwischen Reaktor und Umgebung findet kein Wärmeaustausch statt, die Reaktionswärme hebt die Temperatur der Bleischmelze über 350° C. Die Ergebnisse der Berechnungen veranschaulicht Tabelle II.

Bewertung: Die zu den verschiedenen Versuchsbedingungen gehörende Temperaturerhöhung ist in der letzten Spalte der Tabelle angegeben. Im Falle eines Wärmeaustausches sind nicht nur die in den Zeilen c) und d), sondern auch die in Zeilen a) und b) beschriebenen Verhältnisse zur Verwirklichung des kontinuierlichen Betriebes geeignet.

Die mitgeteilten Temperaturerhöhungswerte stellen in der Tat untere Grenzwerte dar, weil die Temperatur der durchströmenden Gase durch die während des Betriebes erhitzte Schmelze erhöht wird. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß die freiwerdende Reaktionswärme sich nicht in dem durch die Wärmekapazitäten bestimmten Verhältnis zwischen Schmelze und Gasgemisch verteilt.

Wird die Temperatur der Schmelze durch Anwendung eines Wärmeaustauschers konstant gehalten, so erfolgt die Erwärmung des Gasgemisches im Reaktor gemäß die in der Tabelle angegebenen Werten (vorausgesetzt, daß die vereinfachenden Bedingungen erfüllt sind).

Festkörper-Kontaktreaktor [12]

Abmessungen des Reaktors: Querschnitt = 1 cm²; Länge = 1 m; Volumen = 100 cm³; Gasdruck = 1 Atm.

Zusammensetzung des eingespeisten Gases: Ein stöchiometrisches Furfurol-Luftgemisch in den Zeilen 1 bis 8, 10-faches der stöchiometrischen Luftmenge in Zeilen 9 bis 12.

Die durchschnittliche spezifische Wärme des Gasgemisches im Reaktor bei 350° C und stöchiometrischer Zusammensetzung beträgt 14,7 cal/mol·Grad, mit 10-fachem Luftüberschuß 7,10 cal/mol·Grad. Spezifische Wärme des Katalysators und des Trägers 0,26 cal/g·Grad. Temperatur des Reaktors 350° C.

Vereinfachende Annahmen für die Berechnungen: 1. Das Furfurol wird beim Durchströmen des Reaktors mit 50%-iger Konversion in Furan umgewandelt. 2. Der Gasdruck beträgt längs des Reaktorrohres überall 1 Atm. 3. Die freiwerdende Reaktionswärme verteilt sich zwischen der Gasphase und der festen Phase (in der Hauptmasse Katalysatorträger). Die Verteilung wird durch das Verhältnis der Wärmekapazitäten (Menge und spezifische Wärme) der beiden Phasen bestimmt. 4. Die Verteilung der Reaktionswärme zwischen den beiden Phasen erfolgt augenblicklich. 5. Es findet kein Wärmeaustausch zwischen Reaktor und Umgebung statt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

Nr.	Einfuhrgeschwindigkeit der reagierenden Gase			Menge des Trägers		Freiwerdende Reaktionswärme cal/Std	Wärmeaufnahme cal/Std		Temperaturerhöhung im Gasgemisch während des Passierens des Reaktors °C
	Furfurol g/Std·cm ²	Luft g/Std·cm ²	Gesamtes Gas normal l/Std·cm ²	g	in % des Reaktorvolums		durch		
							Träger	Gas	
1	96,1	57,6	73,5	72	30	34 550	10 840	2 371	578
2	96,1	57,6	73,5	36	15	34 550	6 420	28 130	684
3	96,1	57,6	73,5	18	7,5	34 550	3 540	31 010	760
4	96,1	57,6	73,5	—	—	34 550	—	34 550	844
5	1,0	0,6	0,8	72	30	345,5	337,0	8,5	18
6	1,0	0,6	0,8	36	15	345,5	329,5	16,0	37
7	1,0	0,6	0,8	18	7,5	345,5	316,0	29,5	69
8	1,0	0,6	0,8	—	—	345,5	—	345,5	803
9	1,0	60,0	54,7	72	30	345,5	170,5	175,0	9
10	1,0	60,0	54,7	36	15	345,5	112,5	233,0	12
11	1,0	60,0	54,7	18	7,5	34,55	67,5	278,0	14
12	1,0	60,0	54,7	—	—	34,55	—	345,5	18

Bewertung: 1. Die Vermehrung der Trägermenge setzt die Temperaturerhöhung des Gasgemisches im Reaktorrohr herab (vgl. die Daten der Zeilen 1, 2, 3 und 4). Die Erklärung für diesen Effekt ist, daß eine größere Trägermenge einen größeren Anteil der Reaktionswärme übernimmt und so nur ein kleinerer Teil zur Temperaturerhöhung des Gasgemisches verwendet wird. Unter solchen Umständen nimmt natürlich die Temperatur des Katalysators (bzw. des Trägers) während des Betriebes ständig zu. (Sieh auch die diesbezüglichen Folgerungen in Punkt 4.) 2. Die wärmeübernehmende Rolle des Trägers ist um so bedeutender, je kleinere Zufuhrgeschwindigkeiten angewandt werden (vgl. die Ergebnisse der Zeilen 1, 2, 3 und 4 in der letzten Spalte der Tabelle mit den entsprechenden Werten der Zeilen 5, 6, 7 und 8.) 3. Aus einem Vergleich der Ergebnisse in den Zeilen 5, 6, 7 und 8 mit denen der Zeilen 9, 10, 11 und 12 läßt sich feststellen, daß das indifferente Verdünnungsgas die Temperaturerhöhung des Gasgemisches im Reaktorrohr beträchtlich herabsetzt. 4. Bei unseren Berechnungen nahmen wir an, daß die freiwerdende Reaktionswärme sich

im Verhältnis der Wärmekapazitäten zwischen der Gasphase und der in der Hauptmasse durch den Katalysatorträger vertretenen festen Phase verteilt. Dies bedeutet, dass die Temperatur der festen Phase während des kontinuierlichen Betriebes ständig zunimmt. In Wirklichkeit ist die Temperaturzunahme des Katalysators und Katalysatorträgers langsamer als die berechnete, da das mit der festen Phase in Berührung kommende „kältere“ Gasgemisch einen Kühleffekt ausübt. Daraus folgt, daß die Erwärmung des Gasgemisches im Reaktor größer wird als noch der Berechnung zu erwarten war, das heißt, die Daten der letzten Spalte der Tafel stellen untere Grenzwerte dar. 5. Zur Vermeidung der Wärmeübergabe zwischen Gasgemisch und fester Phase, und so der Überhitzung des Katalysators, können günstige Verhältnisse geschaffen werden, wenn die Masse des Trägers herabgesetzt und seine spezifische Oberfläche vergrößert wird. Mit Rücksicht auf die Katalyse ist dagegen die Vermehrung der Katalysatormenge, und gleichzeitig der Trägermasse erwünscht. Zwischen den beiden entgegengesetzten Gesichtspunkten muß ein rationeller Kompromiß angestrebt werden. Natürlich ist die Ausbildung einer großen spezifischen Oberfläche sowohl hinsichtlich der Katalyse, als auch der Wärmeübergabe vorteilhaft; bei der Wahl der Katalysatormenge muß also auch diese Bedingung mit berücksichtigt werden. Es folgt aus dem Gesagten, daß im Falle der Maleinsäure, zufolge der großen Gasmenge die Verwendung großer Katalysatormengen erlaubt erscheint.

Folgerungen

Im folgenden wollen wir nun den Betrieb zweier idealisierter Reaktortypen vom Gesichtspunkte der freiwerdenden Reaktionswärme untersuchen.

Befassen wir uns zunächst mit einem Reaktor, der keinen Katalysator enthält und bei dem die in Reaktion tretenden Stoffe gasförmig sind (hierher gehören praktisch auch jene Reaktoren, in denen die auf die Volumeinheit entfallende relative Katalysatormenge sehr gering ist).

Nehmen wir an, daß die Temperatur der Reaktorwand und der in den Reaktor eintretende Gas übereinstimmt und zeitlich unverändert bleibt.

Betrachten wir den Reaktor als ein adiabatisches System, in dem ein stationärer Prozeß abläuft. Das eingeführte Gas enthalte N_1 mol/l reagierende Substanz und N_2 mol/l Verdünnungsgas, und das aus dem Reaktor entweichende Gas N'_1 mol/l reagierende Substanz und N'_2 mol/l Verdünnungsgas. (Jetzt und im weiteren soll l = Normalliter bedeuten.) Der Konversionsgrad ist demnach

$$\frac{N_1 - N'_1}{N_1} \cdot 100 \%$$

Nehmen wir weiters an, daß die Molzahl der den Reaktor durchströmenden Gase nicht verändert wird. Die Gaszufuhrgeschwindigkeit sei N l/Stunde, die exotherme Reaktionswärme Q cal/mol. Auf Grund unserer Voraussetzungen und Berechnungen läßt sich die Menge einiger Kennwerte folgendermaßen aufschreiben:

Durchschnittliche Zusammensetzung des Gasgemisches im Reaktor:

$$\frac{N_1 + N'_1}{2} \text{ mol/l reagierende Substanz} + \frac{N_2 + N'_2}{2} \text{ mol/l Verdünnungsgas.}$$

Gaszufuhrgeschwindigkeit:

$$N \text{ l/Stunde} = (N_1 + N_2) N \text{ mol/Stunde.}$$

Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches durch die durchschnittlichen

Zusammensetzung ausgedrückt:

$$\left(\frac{N_1 + N'_1 + N_2 + N'_2}{2} \right) N \text{ mol/Stunde}$$

Umwandlungsgeschwindigkeit

$$(N_1 - N'_1) N \text{ Mol/Stunde}$$

Wärmeentwicklung in der Zeiteinheit.

$$(N_1 - N'_1) N \cdot Q \text{ cal/Stunde.}$$

Bezeichnen wir die spezifische Wärme der umzuwandelnden Substanz mit C_1 cal/mol·Grad und die durchschnittliche spezifische Wärme des Verdünnungsgases mit C_2 cal/mol·Grad (auch das Reaktionsprodukt werde als Verdünnungsgas betrachtet), so ist die durchschnittliche spezifische Wärme des Gasgemisches annähernd

$$\frac{(N_1 + N'_1) C_1 + (N_2 + N'_2) C_2}{N_1 + N'_1 + N_2 + N'_2} \text{ cal/mol} \cdot \text{Grad,}$$

während die Wärmekapazität des pro Stunde durchströmenden Gasgemisches

$$\begin{aligned} & \frac{(N_1 + N'_1) C_1 + (N_2 + N'_2) C_2}{N_1 + N'_1 + N_2 + N'_2} \left(\frac{N_1 + N'_1}{2} + \frac{N_2 + N'_2}{2} \right) N = \\ & = \frac{N}{2} \{ (N_1 + N'_1) C + (N_2 + N'_2) C \} \text{ cal/Grad} \cdot \text{Stunde} \end{aligned}$$

beträgt.

Die freiwerdende Reaktionswärme erhöht die Temperatur des durchströmenden Gasgemisches, (da wir voraussetzen, dass keine Wärmeübergabe zwischen Reaktorwand und Gasgemisch stattfindet und im Reaktor nur Substanzen in der Gasphase vorkommen). Die Temperaturdifferenz zwischen Eintrittsstelle und Austrittsstelle der Reaktors beträgt demnach

$$\Delta T = \frac{(N_1 - N'_1) N \cdot Q}{\frac{N}{2} \{ (N_1 + N'_1) C_1 + (N_2 + N'_2) C_2 \}} = \frac{2(N_1 - N'_1) Q}{(N_1 + N'_1) C_1 + (N_2 + N'_2) C_2} \text{ Grad}$$

Der zustandekommende Temperaturunterschied ist also um so größer, je größer die Reaktionswärme und der Grad der Konversion. Der Wert des Bruches, d.h. die Temperaturdifferenz wird kleiner, wenn das zweite Glied des Nenners vergrößert wird. Dies ist einerseits durch höhere Konzentration des Verdünnungsgases im eingeführten Gasgemisch, andererseits aber durch die Wahl eines Gases mit großer spezifischer Wärme als Verdünnungsgas zu erreichen.

Im Quecksilberreaktor ist der Quecksilberdampf als Verdünnungsgas aufzufassen, das an der Abfuhr der freiwerdenden Wärme teilnimmt. Könnte man die Geschwindigkeit der Quecksilberzirkulation unabhängig von der Einführgeschwindigkeit erhöhen, so ließe sich dadurch die Temperaturzunahme des Gasgemisches, während es den Reaktor durchströmt, innerhalb weiter Grenzen herabsetzen.

Die Verhältnisse können auch dann in ähnlicher Weise behandelt werden, wenn das Verdünnungsgas aus mehreren Komponenten besteht oder zwei Stoffe an der Reaktion teilnehmen.

Im weiteren wollen wir uns dem Schmelzbettreaktor zuwenden, der gegenüber dem zuvor besprochenen Typus das andere Extrem vertritt. Im Gegensatz zu dem leeren Reaktor nimmt hier den größten Teil des Reaktorvolumens die Schmelze ein, und die Wärmekapazität der geringen Menge des Gasgemisches ist gegenüber der Wärmekapazität der Schmelze zu vernachlässigen. Hieraus folgt, daß die freiwerdende Reaktionswärme zur Erhöhung der Temperatur der Schmelze verwendet wird. Die Temperatur der Schmelze in einem derart idealisierten, kontinuierlich funktionierenden Reaktor nimmt während des Betriebes ständig zu. In der Praxis läßt sich die Temperaturzunahme der Schmelze durch Benutzung von Wärmeaustauschern kompensieren. Nehmen wir an, daß kein Wärmeaustausch mit der Reaktorwand besteht.

Die Temperatur des in den Reaktor eintretenden Gases sei die gleiche wie die der Schmelze; bezeichnen wir die Eintrittskonzentration der reagierenden Substanz mit N_1 mol/l, ihre Austrittskonzentration mit N'_1 mol/l. (Die Konzentration des verdünnenden Gases ist im vorliegenden Falle indifferent.) Die Zufuhrgeschwindigkeit des Gasgemisches sei N l/Stunde, und die exotherme Reaktionswärme Q cal/mol. Folglich ist der Grad der Konversion

$$\frac{N_1 - N'_1}{N_1} \cdot 100\%,$$

die Zufuhrgeschwindigkeit der reagierenden Substanz

$$N_1 N \text{ mol/Stunde,}$$

die Umwandlungsgeschwindigkeit

$$(N_1 - N'_1) N \text{ mol/Stunde,}$$

die Wärmeentwicklung in der Zeiteinheit

$$(N_1 - N'_1) N \cdot Q \text{ cal/Stunde.}$$

Es sei ferner die Menge der Metallschmelze im ganzen Reaktor A Grammatom, und ihre spezifische Wärme C cal/Grammatom·Grad, die Wärmekapazität der Metallmasse daher

$$A \cdot C \text{ cal/Grad;}$$

die Temperaturerhöhung der Metallschmelze pro Stunde beträgt demnach

$$\Delta T = \frac{(N_1 - N'_1) N \cdot Q}{A \cdot C} \text{ Grad/Stunde.}$$

Die Temperaturzunahme in der Zeiteinheit ist nach der obigen Gleichung um so größer, je größer der Grad der Konversion, die Reaktionswärme und die Gaszufuhrgeschwindigkeit (bei unveränderter Zusammensetzung), während die Temperaturzunahme sich durch Erhöhung der Menge und der spezifischen Wärme der Schmelze vermindern läßt.

Der Betrieb des letzterörterten Reaktortyps ist hinsichtlich der Temperaturgestaltung nicht stationär; die Möglichkeit des ungestörten kontinuierlichen Betriebes muß durch Anwendung von Wärmeaustauschern gesichert werden.

Die Ergebnisse unserer Arbeiten zusammenfassend, halten wir theoretisch alle katalytische Reaktionen in Reaktoren mit unendlichem Querschnitt für durchführbar, sofern der Katalysator auch trotz seiner kleinen Kapazität zur Beschleunigung der Reaktion geeignet ist. Als Beispiel dient die Reaktion der erwähnten Maleinsäureanhydrid-Fabrikation und die mit dem von uns entwickelten, aus Quecksilber und Quecksilberoxyd bestehenden System durchgeführte Oxydationsmethode. Das letzte Wort hat natürlich die finanzielle Rentabilität zu sprechen.

Literatur

- [1] *Magyar, M.*: Magyar Kémikusok Lapja **23**, 1 (1968).
- [2] *Holderith, J., N. I. Szmirnov*: Magyar Kémiai Folyóirat **72**, 219 (1966).
- [3] *Hlaváček, V., M. Marek*: Coll. Czech. Chem. Comm. **32**, 4004 (1967).
- [4] *Marek, M., V. Hlaváček*: Coll. Czech. Chem. Comm. **32**, 3309 (1967).
- [5] *Hlaváček, V., M. Marek*: Coll. Czech. Chem. Comm. **32**, 3291 (1967).
- [6] *Mészáros, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, Suppl. 1. (1965).
- [7] *Mészáros, L.*: Untersuchungen der Wasserweiterung verschiedener Reaktortypen. Konferenz des Ungarischen Chemikerverbandes, Debrecen, 23—25. Okt. 1961.; Zusammenfassungen, 260. p. (1962).
- [8] *Mészáros, L.*: Untersuchungen der Reaktoren exotherm-katalytischer Prozesse, I. Acta Phys. et Chem. Szeged, 1969. (Im Druck).
- [9] *Mészáros, L.*: a) Catalysis of oxidation processes by mercury vapor, and experiments for scaling-up. XVIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry. Montreal, 6—12. Aug. 1961; Abstr. Sci. Papers 161. p. (1961); b) Chem. Techn. **14**, 607 (1962); c) *Mészáros, L., Gy. Schöbel*: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 61 (1968).
- [10] *Mészáros, L.*: Verfahren zur Durchführung heterogener katalytischer Prozesse in der Dampfphase unter beinahe isothermen Umständen. XVIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry. München, 30. Aug.—6. Sept. 1959; Abstr. **2**, 77 (1959).
- [11] *Mészáros, L.*: Hung. P. 146. 818 (1958).
- [12] *Mészáros, L.*: D. B. P. 1. 180. 531 (1964).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКТОРОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. II

Л. Месарош и Ш. А. Гильде

Возможность беспредельного увеличения размеров трубчатых печей определяется данными трубчатой печи лабораторного масштаба. Изучалась температура реакторов содержащих катализаторы, реакционные соединения различных фаз в зависимости от прибавляемых количеств. Установлено, что при любом типе реакций существует такая малая скорость питания компонентов реакций и такая большая скорость питания инертных веществ, когда путём расчёта разница температуры измеряемой при прибавлении и выхода реакционных смесей не превышает 20 °С. В этом случае не нужна стена теплообмена, значит разрез реакторной площади теоретически может быть увеличен до высокого предела. В расчётах исходили из приготовления фурана из фурфурола. Примером служит хорошо известное приготовление малинового ангидрида.