

## 4 Analyse zur Ermittlung denkbarer Reaktorkonzepte

### 4.1 Methodische Vorgehensweise

Aus dem zweiten Kapitel sind Beispiele für Reaktoren bekannt, in denen die FT-Flüssigphasesynthese durchgeführt wurde. Die dabei verwendeten Auswahlkriterien sind nicht überliefert, die Entscheidungsfindungen daher nicht nachvollziehbar. Sie können auch zufallsbedingt sein. Zur weitgehenden Ausschaltung zufälliger Entscheidungen bei der Auffindung denkbarer Reaktorkonzepte wird in diesem Kapitel methodisch vorgegangen.

Es sind alle denkbaren Bauformen von Reaktoren zu finden und aufzulisten, in denen bestimmte, von der Reaktionskinetik vorgegebene Bedingungen erfüllt werden können. Eine solche "Ideenfindung" für Reaktorbauformen gelingt auf verschiedene Arten. Sie sind in Tab. 4.1.1 zusammengefaßt.

Aus der Zielsetzung, möglichst viele Lösungsmöglichkeiten zu finden, ohne bereits von vornherein eine Optimierung vorzunehmen, ergeben sich Vorteile der "Relevanzbaumanalyse" gegenüber den anderen analytisch-systematischen Methoden.

Tab. 4.1.1: Methoden der Ideenfindung

| Systematisch- analytische Methoden  | Intuitiv- kreative Methoden   |
|---|---|
| Morphologische Kasten<br>Sequentielle Morphologie<br>Attribute Listing<br>Morphologisches Tableau<br>Problemlösungsbaum<br>(Relevanzbaum) | Brainstorming<br>Brainwriting ( Methode 635 )<br>Brainwriting Pool<br>S I L - Methode<br>Visuelle Synektik<br>TILMAG - Methode<br>Semantische Intuition |

Bei der Relevanz- oder Problemlösungsbaumanalyse - nachfolgend RBA genannt - wird das Problem als eine Folge von Detailproblemen betrachtet. Eine solche Aufspaltung ermöglicht es, Problemstellungen großer Komplexität zu bearbeiten. Die Zusammenhänge zwischen den Detailproblemen sind nämlich zunächst völlig unerheblich. Sie werden unabhängig voneinander so bearbeitet, daß einer jeden detaillierten Aufgabenstellung alle denkbaren Lösungsmöglichkeiten zugeordnet werden. Dieser Schritt fällt um so leichter, je begrenzter diese Aufgabenstellung ist. Es entstehen so Problemlösungskataloge zu den einzelnen Detailproblemen. Jene Kataloge werden dann hintereinandergeschaltet, so daß jeder Lösungsmöglichkeit eines Detailproblems alle folgenden Kataloge mit Lösungsalternativen angehängt werden. Es entsteht eine verästelte Struktur von Lösungsmöglichkeiten, wie sie beispielhaft in Abb. 4.1.1 dargestellt ist für die Auswahl eines Transportsystems.

Aus der vorangehenden Schilderung läßt sich ableiten, warum die Zusammenhänge zwischen mehr oder minder komplexen Detailproblemen für die Aufstellung einer RBA unerheblich sind: Jene Zusammenhänge führen lediglich dazu, daß sich Lösungsvarianten zu Detailproblemen gegenseitig oder in ihrer Verknüpfung ausschließen. In Abb. 4.1.1 wäre das trivialerweise der Fall, wenn man die Entscheidung zwischen dem Transport auf und unter dem Wasser dem Land- oder Lufttransportsystem nachschalten würde.

Eine Verästelung, in der zwei derartige Varianten enthalten sind, liefert nur unsinnige Lösungen und braucht nicht weiter betrachtet zu werden. Mit zunehmender Komplexität des Gesamtproblems nimmt die Anzahl solcher sinnlosen Lösungsvarianten ebenfalls zu, die Anzahl denkbarer Alternativen dementsprechend ab.

In Abb. 4.1.1 ist ersichtlich, wie ein Lösungskatalog zu einem Detailproblem definiert ist, als jener durch die strichpunktierte Linie eingegrenzte Katalog mit Lösungs-

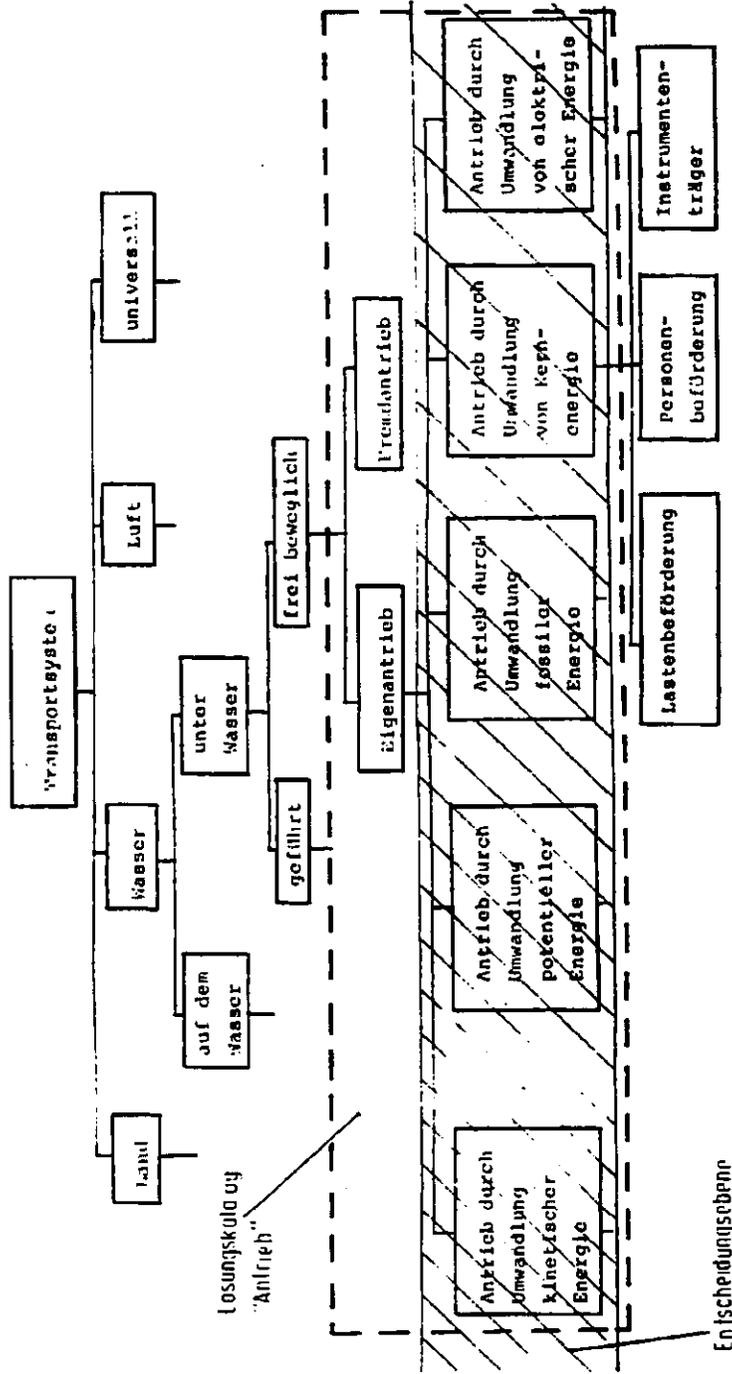


Abb. 4.1.1: Relevanzbaumanalyse, Beispiel nach Schlicksupp /21/

alternativen zur Problemstellung "Antrieb eines Transportsystems". Es zeigt sich, daß innerhalb eines solchen Lösungskataloges bereits mehrere Entscheidungen aufeinanderfolgend zu treffen sind. Im vorab zitierten Beispiel fällt zunächst die Entscheidung, ob das Transportsystem durch Eigen- oder Fremdantrieb fortzusetzen ist. Der Klärung dieser Frage schließt sich die Entscheidung an, welche Energie zum Antrieb verwendet werden soll. Definiert man solche einzelnen Entscheidungskriterien als "Entscheidungsebene", so ist zu postulieren, daß ein Detaillösungskatalog aus mindestens einer, ansonsten beliebig vielen Entscheidungsebenen besteht.

#### 4.2. Einordnung der methodischen Analysen für FT-Flüssigphasereaktoren

Der Begriff der Ebene ist ein in der Methodik häufig verwendeter Terminus zur Einordnung von Sachverhalten unter eine gemeinsame Struktur (z. B. /34/, /35/). Der Arbeitsablauf bei einer Prozeßanalyse läßt sich generell in Vorgänge auf drei Ebenen gliedern. Dies ist in Abb. 4.2.1 dargestellt. Einer Festlegung der Funktion eines Prozesses samt seiner Strukturen - ein recht allgemein zu haltendes Anliegen - folgt die Bestimmung der physikalischen Effekte, die dabei ausgenutzt werden können. Die detailliertesten Auskünfte über eine Anlage gibt die Bauartebene, auf der die Anlagenstruktur für ein Prozeß en detail festgelegt wird.

Mit der Aufgabenstellung wird die methodische Analyse zur vorliegenden Untersuchung auf eine der drei genannten Ebenen beschränkt. Die Festlegung der Funktion eines FT-Flüssigphaseprozesses sowie der dabei ausgenutzten physikalischen Effekte ist aus der Einleitung in Kapitel 1 zu übernehmen. Gesamtfunktion ist die Umwandlung eines Eduktgases - aus Kapitel 3 ist bekannt, daß es sich dabei um CO und H<sub>2</sub> handelt - in ein nach Zusammensetzung und Menge ebenfalls aus Kapitel 3 bekanntes Produktgas. Die Teilfunktionen sind in Abb. 4.2.2 in ihrer Verknüpfung dargestellt. Daraus ergibt sich die Funktionsstruktur.

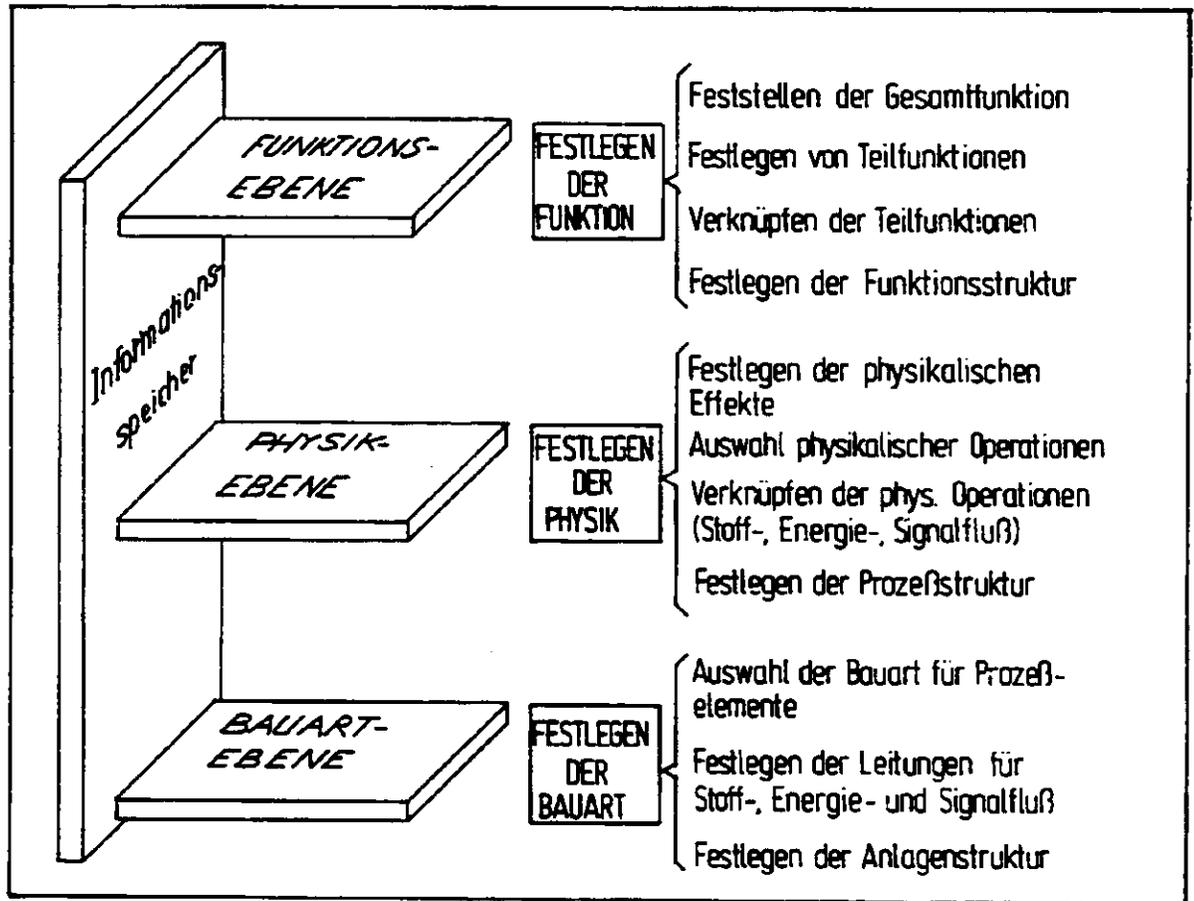


Abb. 4.2.1: Ebenenteilung bei der Prozeßsynthese, nach Blaß /36/

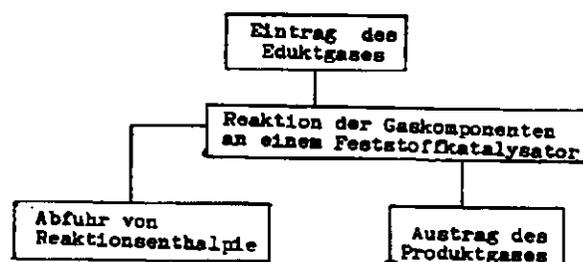


Abb. 4.2.2: Funktionsstruktur des FT-Flüssigphaseprozesses

Die Operationen auf der physikalischen Ebene sind in Abb. 4.2.3 dargestellt. Auch sie sind nach Art und Verknüpfung aus der Aufgabenstellung heraus bereits festgelegt. Die methodische Analyse dieser Untersuchung beschränkt sich demnach auf die Bauartebene: In welchem Reaktor kann der vorgegebene Prozeß unter welchen Bedingungen durchgeführt werden?

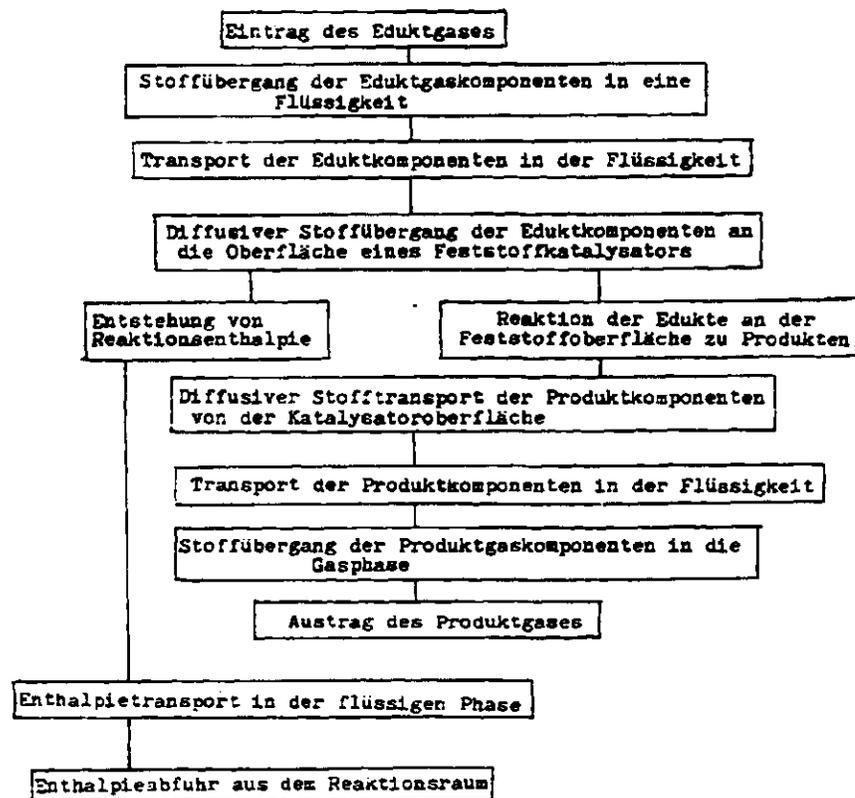


Abb. 4.2.3: Physikalische Struktur des FT-Flüssigphaseprozesses

### 4.3 Relevanzbaumanalyse

Die Vorgehensweise bei der Erstellung einer RBA ist bekannt. Die in Abb. 4.2.3 dargestellten Prozeßschritte sind die Detailprobleme, für die Lösungskataloge aufgestellt werden müssen. Die Bewegung auf der untersten Ebene in Abb. 4.2.1 bedingt, daß jene Lösungsalternativen bauformbestimmend sind. Dabei ist darauf zu achten, daß eine gewisse Signifikanz dafür nicht unberücksichtigt bleibt. Bereits die Analyse des ersten Prozeßschrittes verdeutlicht diese Einschränkung beispielhaft: Der Edukteintrag in den Reaktor kann mit Hilfe unterschiedlicher geometrischer Anordnungen erfolgen. Dabei wird es sich immer um Rohrstutzen handeln. Keine dieser Anordnungen ist aber bauformbestimmend für den Reaktor.

Die Durchführung des zweiten Prozeßschrittes setzt voraus, daß im Reaktor eine Phasengrenze zwischen dem Gas und der Flüssigkeit geschaffen wird. Die Form dieser Phasengrenze ist durch die Wahl der Phasenverteilung von Gas und Flüssigkeit bestimmt. In Abb. 4.3.1 sind die dazu denkbaren Möglichkeiten aufgelistet. Im linkerhand dargestellten Fall handelt es sich um Tropfenströmungen, rechterhand um Blasenströmungen. In Bildmitte sind die Filmströmungen einzuordnen.



Abb. 4.3.1: Möglichkeiten der Phasenverteilung in FT-Flüssigphasenreaktoren

Während es bei der Phasenführung des Gases voraussetzungs- gemäß keine Alternativen gibt, so existieren für die Flüssigkeitsführung lt. Abb. 4.3.2 mehrere Möglichkeiten. Die flüssige Phase dient lediglich als Wärmeträger und Auf- nehmerphase der aus dem Gas absorbierten Reaktanden. Sie ist an der Reaktion nicht beteiligt und verändert sich n demzufolge nicht in Bezug auf Einsatzmenge und Zusammen- setzung. Sie kann deshalb "batchwise" gefahren werden, d. h., sie kann über längere Zeiträume im Reaktor belassen werden. Wird die Flüssigkeit durch den Reaktor gefördert, so ist zu unterscheiden zwischen der Gleich- und Gegen- stromführung zur Gasphase.

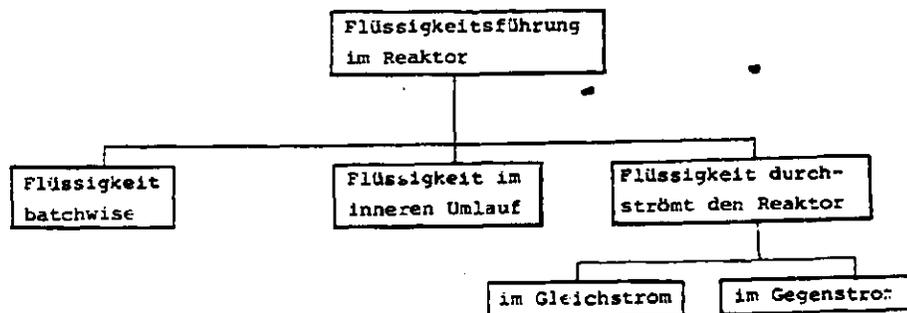
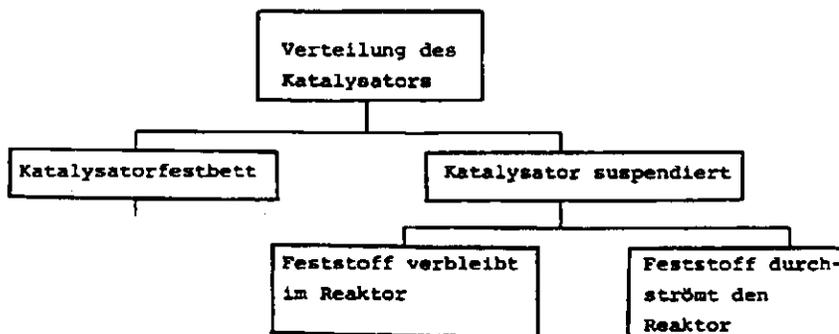


Abb. 4.3.2: Alternativen der Flüssigkeitsführung im Reaktor

Aus den Prozessschritten der Kontaktierung von gelösten Edukt- und Produktgaskomponenten mit dem Feststoffkatalysator ergibt sich die Frage nach der Verteilung jenes Feststoffes im Reaktionsraum. Die Lösungsalternativen sind in Abb. 4.3.3 dargestellt. Beim Katalysatorfestbett ruht die Schüttschicht definitionsgemäß im Reaktionsraum. Ist der Feststoff hingegen in der Flüssigkeit suspendiert, so kann er den Reaktor mit der Flüssigkeit durchströmen oder aber im Reaktionsraum verbleiben. Letzteres zwangsläufig bei ruhender Flüssigphase.



**Abb. 4.3.3: Möglichkeiten der Feststoffverteilung und -führung im Reaktor**

Es sind aber Strömungsbereiche denkbar, die eine lokale Entmischung von Flüssigkeit und Feststoff zulassen. Der Feststoff kann dann unabhängig von der Flüssigkeit im Reaktor verbleiben oder mit ihr gefördert werden.

Die bei den Reaktionen der FT-Synthese entstehende Wärme muß aus dem Reaktor abgeführt werden. Das gelingt entweder über die - dazu durch den Reaktor zu fördernde - flüssige Phase oder aber mit Hilfe eines zusätzlich durch den Reaktor zu leitendes Kühlmittel. Bei der erstgenannten Möglichkeit muß noch unterschieden werden zwischen der Wärmeabfuhr in der flüssigen Phase und jener im dampfförmigen Zustand der Flüssigphase, also unter Ausnutzung ihrer latenten Enthalpie. Bei Verwendung eines Kühlmittels muß zunächst unterschieden werden zwischen dem indirekten und direkten Wärmeübergang. Im ersten Fall befindet sich zwischen dem Dreiphasen-Strömungsraum und dem Kühlmittel eine feste Trennwand, im zweiten Fall, ist. Bei der letztgenannten Alternative erfolgt die Wärmeabfuhr über eine flüssige, mit der eigentlichen Flüssigphase des Reaktors nicht mischbare Flüssigkeit. Diese vierte Phase kann flüssig oder dampfförmig aus dem Reaktor herausgeführt werden. Beim direkten Wärmeübergang entstehen weitere Unterscheidungsmerkmale durch die Anordnung der Trennwände, zum einen im Reaktor, zum anderen außerhalb. Als Trennwände im Reaktor können spezielle Einbauten oder aber die

Wände des Reaktionsraumes verwendet werden.

Der Lösungskatalog zur Problematik der Wärmeabfuhr ist in Abb. 4.3.4 dargestellt. Er liefert 7 Alternativen.

Für die im Reaktor durchzuführenden physikalischen Operationen sind damit Lösungskataloge für konstruktive Maßnahmen erstellt. Die sinnvolle Verknüpfung jener Kataloge führt zu Bauformen, die funktionstüchtig sind im Sinne der Bedingungen aus physikalischer und Funktionsebene. Es sind jedoch weitere, detailliertere Lösungskataloge denkbar, deren Entscheidungen noch die erwähnte bauformbestimmende Signifikanz besitzen. Dies ist zunächst ein Katalog zur Problemstellung, eine große Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit zu schaffen. Die Erzeugung einer großen Phasengrenzfläche, d. h., die Vergrößerung der sich ohne weitere Maßnahmen einstellenden minimalen Grenzfläche zwischen Gas- und Suspensionsphase, ist durch die Zufuhr von Energie zu erwirken. Die Form, in der diese Energie zugeführt wird, ist ein Verfahrensmerkmal des jeweiligen Prozesses; z. B. Eintrag thermischer Energie bei der Verdampfung. Im vorliegenden Fall kommt aufgrund der Prozeßführung und der Art der beteiligten Stoffe nur kinetische Energie in Betracht, deren Erscheinungsformen in Abb. 4.3.5 in mechanische und fluiddynamische Energie gegliedert ist. Unter mechanischer Energie wird dabei Bewegungsenergie verstanden, die dem Reaktor durch äußeren, mechanischen Antrieb, z. B. einen Pulsator oder einen Rührer, zugeführt wird. Der fluiddynamische Energieeintrag erfolgt über die den Reaktor durchströmenden Fluide, also Gas und evtl. Flüssigkeit bzw. Suspensionsphase. Mechanischer Energieeintrag kann sowohl durch Rotations- als auch durch Translationsbewegungen des Antriebs erfolgen. Im Fall der Rotation wird die kreisende Bewegung von Einbauten als Konstruktionsvariante berücksichtigt, nicht aber - wie im Fall der Translation - die Rotation des Reaktorinhalts respektive des Reaktors. Letztgenannte

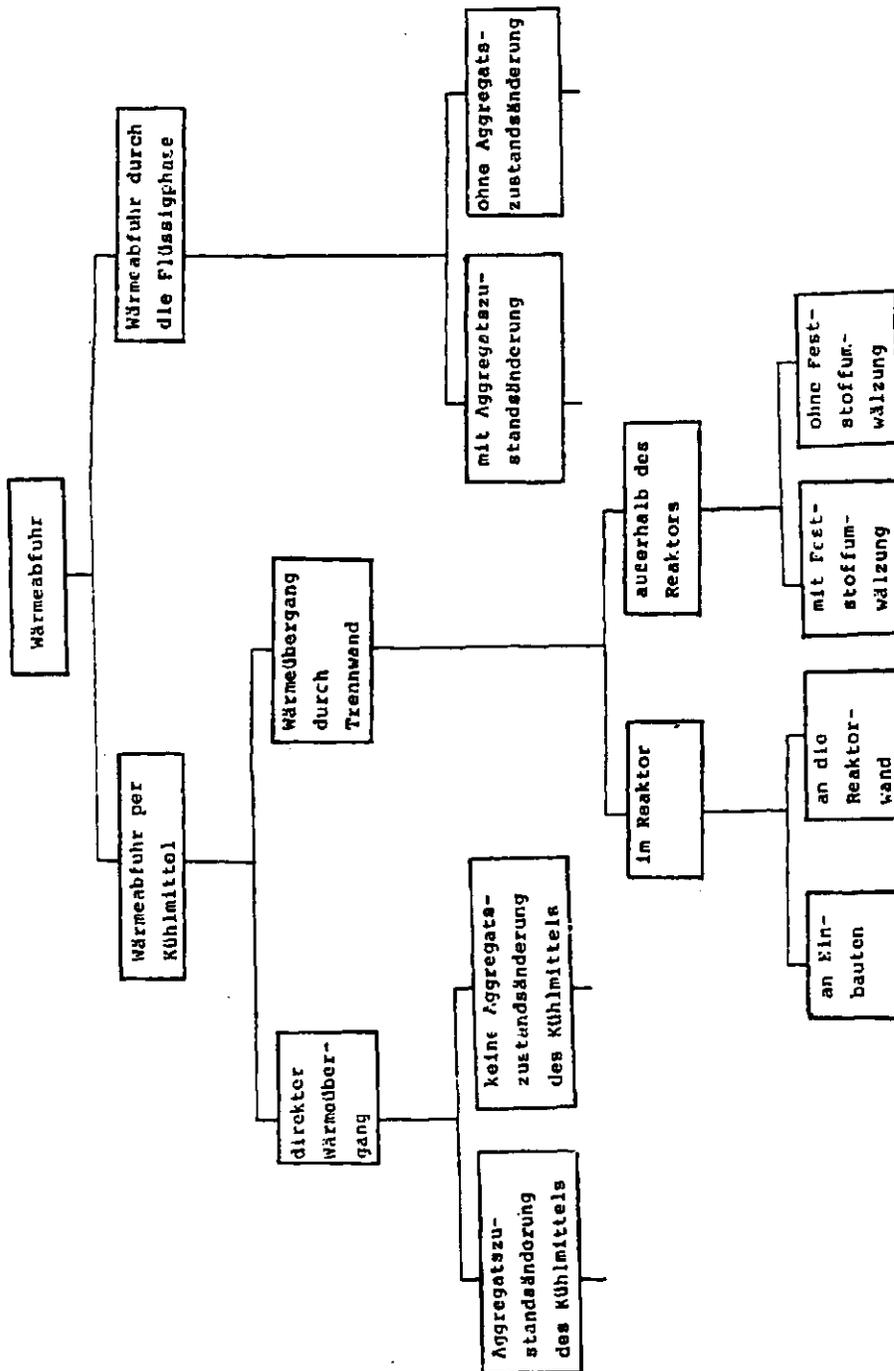


Abb. 4.3.4: Lösungskatalog zum Problem der Wärmeabfuhr aus dem Reaktor

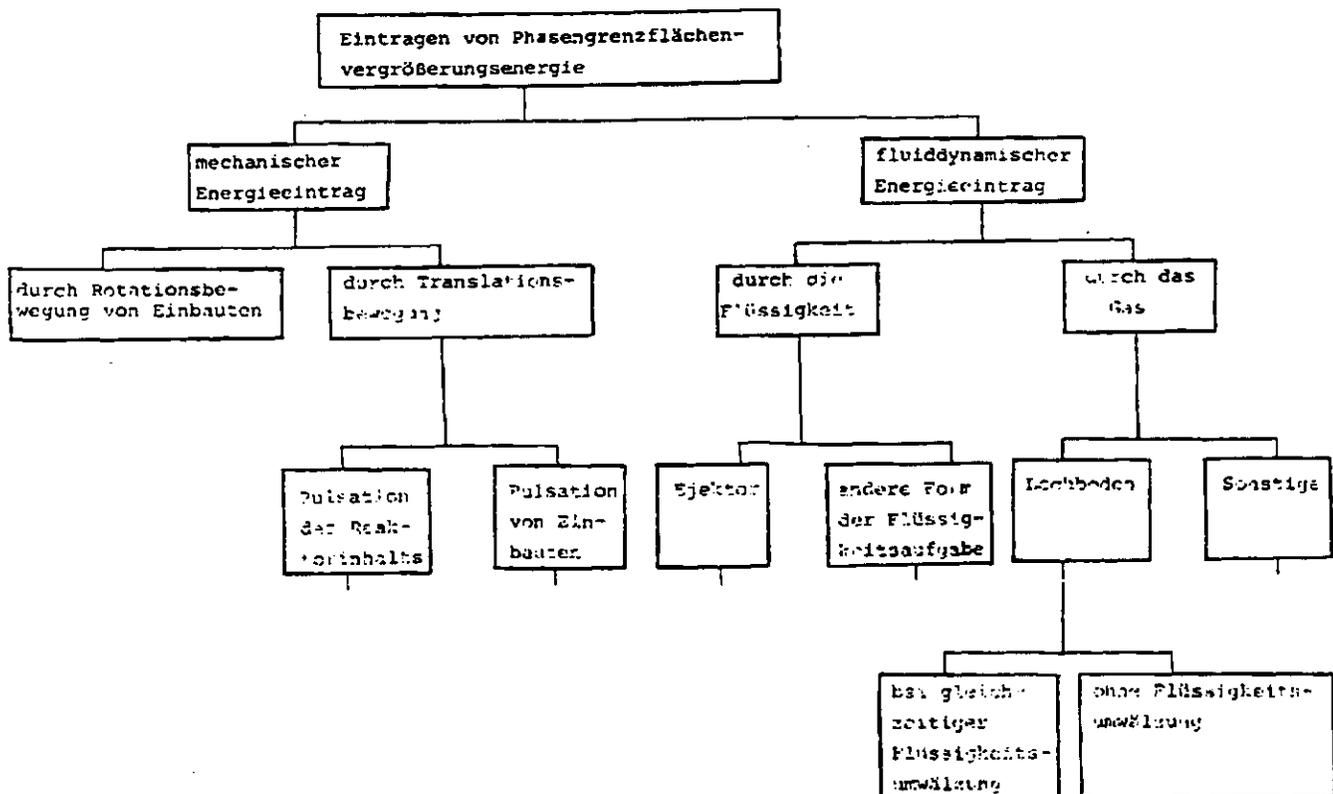
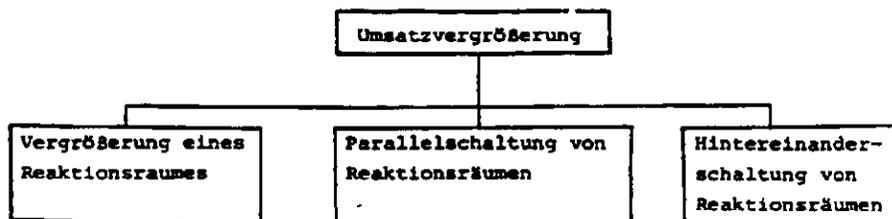


Abb. 4.3.5: Lösungskatalog zum Problem, die Phasengrenzfläche Gas-Flüssigkeit im Reaktor zu vergrößern

Möglichkeit ist offensichtlich unrealistisch. Demgegenüber können bei der Translationsbewegung beide Varianten - Pulsation des Reaktorinhalts und Pulsation von Einbauten - zu unterschiedlichen Strömungs- und Prozeßabläufen führen. Beide Möglichkeiten sind realistisch. Der Energieeintrag über die den Reaktor durchströmenden Fluide erfolgt entweder durch die Flüssigkeit oder durch das Gas. Im letztgenannten Fall gelingt die Umwandlung eines "geringen" Anteils der im Fluid enthaltenen potentiellen und kinetischen Energie in Phasengrenzflächenvergrößerungsenergie an Lochböden, Injektoren oder sonstigen Dispergiereinbauten. Unter "sonstige" sind dabei Düsenstöcke u. ä. zu verstehen. Bei der Dispergierung an Lochböden kann die Flüssigkeit ebenfalls den Boden durchströmen. In diesem Fall

erfolgt der Energieeintrag gemeinsam durch Gas und Flüssigkeit. Für den Fall, daß Phasengrenzflächenvergrößerungsenergie nur über die Flüssigkeit eingetragen wird, ist als Konstruktionsdetail für die Dispergierung des Gases der Ejektor bekannt. Unter "anderen Formen der Flüssigkeitsaufgaben" werden Brausen, Düsen u. ä. verstanden. Aus der Abfrage alternativer Möglichkeiten zum Eintrag von Phasengrenzflächenvergrößerungsenergie resultieren acht Konstruktionsvarianten.

Ein weiterer Katalog enthält Lösungsalternativen für das Problem, den Produktstrom zu vergrößern. Wird der Umsatz dabei als unbeeinflussbar angesehen, so resultiert die Problemstellung darin, Konstruktionsvarianten für einen hohen Gasdurchsatz zu finden. In Abb. 4.3.6 sind dafür die linkerhand und in Bildmitte gezeigten Alternativen denkbar. Ist der Umsatz in einem Reaktionsraum nicht vollständig, so ist die rechterhand dargestellte Kaskadenschaltung von Reaktionsräumen denkbar.



**Abb. 4.3.6: Lösungskatalog "Produktstromvergrößerung"**

Weitere Lösungskataloge sind denkbar, sie würden aber die Signifikanzbedingung im Sinne der vorliegenden Untersuchung nicht erfüllen. Die permutative Verknüpfung der in den Abb. 4.3.1 bis 4.3.6 dargestellten Entscheidungsvarianten liefert 4 536 alternative Möglichkeiten für die Konstruktion

von Flüssigphasesynthesereaktoren. Ziel einer genauen, in späteren Kapiteln dargestellten Analyse ist es, widersprüchliche bzw. von vornherein als unrealisierbar erkennbare Wege im Relevanzbaum aufzuspüren. Der Maximalwert der Anzahl von Möglichkeiten reduziert sich dann auf die Anzahl tatsächlich realisierbarer Alternativen, die im einzelnen diskutiert werden müssen.

Um einen groben Überblick zu erhalten, welche Typenklassen von Reaktoren für die FT-Flüssigphasesynthese überhaupt in Frage kommen, wurde die vorab erwähnte Permutation soweit wie sinnvoll erscheinend durchgeführt. Die Gliederung der Lösungskataloge erfolgte dabei in folgender Anordnung:

- 1.) Verteilung des Katalysators nach Abb. 4.3.3
- 2.) Verteilung der fluiden Phasen nach Abb. 4.3.1
- 3.) Flüssigkeitsführung im Reaktor nach Abb. 4.3.2

Bereits an dieser Stelle ist eine ausreichend detaillierte Einteilung der Reaktoren in Typenklassen möglich. Die Bearbeitung weiterer Lösungskataloge erfolgt in nachfolgenden Kapiteln.

Eine eingehende Betrachtung von Lösungsalternativen wäre in diesem Stadium sehr aufwendig und wenig nützlich für die Problematik der FT-Flüssigphasesynthese.

Die Verzweigung und Aufspaltung in Konstruktionsdetails wird deshalb an dieser Stelle abgebrochen.

## 5 Übersicht über wichtige, unter Standardbedingungen arbeitende Reaktoren

### 5.1 Einleitende Hinweise

Die mit der Relevanzbaumanalyse beschriebenen Reaktoren sind mit Abschluß des Kapitels 4 in sechs Typenklassen unterteilt worden. Jede dieser Klasse wird nachfolgend näher untersucht. Dabei werden alle Konstruktionsvarianten berücksichtigt, so daß im Endeffekt sämtliche jeweils sinnvollen Entscheidungsebenen der Analyse erfaßt sind. Die sechs Äste des Relevanzbaumes

1. Blasensäulen ohne Flüssigkeitsdurchsatz,
2. Sumpfreaktoren,
3. Trickle-Flow-Füllkörpersäulen,
4. Rieselrohrreaktoren,
5. Sprühkolonnen,
6. Blasensäulen mit von außen aufgeprägter Flüssigkeitsströmung,

dienen in den sechs folgenden Abschnitten als Startpunkte für weitere Verzweigungen.

Diese Vorgehensweise erweist sich als geeignet für das vorliegende, relativ komplexe Problem. Durch die Aufspaltung in eine grobe Unterteilung in sechs Reaktortypenklassen und nachfolgende Betrachtung weiterer Entscheidungsebenen nur im Rahmen jeweils einer Typenklasse wird leicht erkennbar, welche Entscheidungen über Konstruktionsdetails - z. B. Begasertypen - noch bauformentscheidend sind. Sind Entscheidungen über solche Konstruktionsdetails für die im Reaktor herrschende Fluidodynamik unerheblich, so kann die Betrachtung abgebrochen werden. Das gleiche gilt, wenn dem Konstruktionsprinzip bereits jeder Bezug zur Problematik der FT-Synthese fehlt.

Bei den nachfolgenden Betrachtungen zu den einzelnen Typenklassen von Reaktoren werden die Kenntnisse zu Fluiddyna-

mik, Stoff- und Wärmeübergang jeweils allgemein vorgestellt. Soweit möglich fließen diese Informationen in die Grobauslegung von FT-Reaktoren nach den jeweiligen Prinzipien der Strömungsführung ein. Dadurch wird ein Vergleich der Bauformen für ihre Eignung als FT-Reaktor möglich.

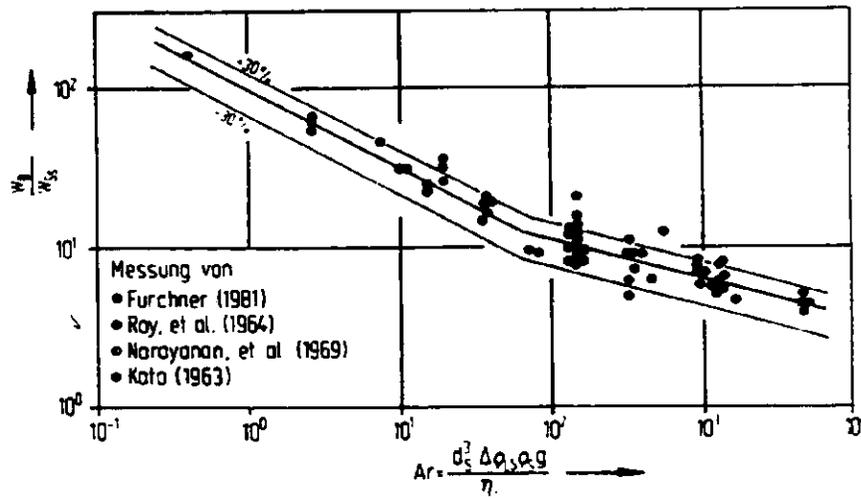
Nach Erarbeitung der Standardbedingungen im Kapitel 3 wurde offenbar, daß die anfänglich beschriebene Zielvorstellung, Standardbedingungen unabhängig von Reaktortypen angeben zu können, nicht ohne weiteres erfüllbar ist. In welcher Weise die reaktionskinetischen Daten von Konstruktionsdetails beeinflußt werden, ist nicht immer analysierbar. Es ist deshalb sinnvoll, zunächst jenen Reaktortyp zu betrachten, an dem die Mehrzahl an Informationen über die Synthese gewonnen wurden. Dann besteht die Möglichkeit, aus den jeweils herrschenden fluiddynamischen Gegebenheiten auf den dabei untersuchten Syntheseverlauf rückzuschließen. Jener meistuntersuchte Apparat ist die Blasensäule ohne von außen aufgeprägten Flüssigkeitsdurchsatz.

## 5.2 Blasensäulen ohne Flüssigkeitsdurchsatz

### 5.2.1 Der Feststoffgehalt

In diesem Reaktor werden die Katalysatorpartikel ausschließlich durch die aufsteigenden Blasen fluidisiert. Selbst bei Feststoffteilchen kleinen Durchmessers (aus den Standardbedingungen ist  $d_s = 50 \mu\text{m}$  vorgegeben) erfolgt eine vollständige Fluidisierung dann nur bei genügend hohem Gasdurchsatz. Aus den Arbeiten von Roy, Guha und Rao /37/ geht hervor, daß zur vollständigen Fluidisierung ein mit steigendem Partikelgehalt zunehmender Gasdurchsatz nötig ist. Bei  $50 \mu\text{m}$  großen Teilchen mit einer Dichte von  $2500 \text{ kg/m}^3$  und bei einem Feststoffanteil von 13 % z. B. beträgt die Gasgeschwindigkeit  $w_{G1} = 4 \text{ cm/s}$ . Die jener Abhängigkeit widersprechenden Ergebnisse anderer Autoren /38/ werden von Furchner /39/ mit eigenen Messungen

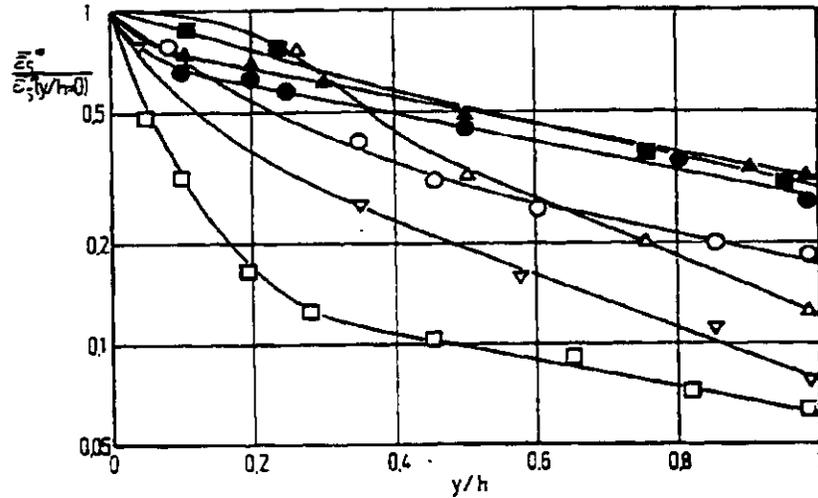
zusammengefaßt. In Abb. 5.2.1 sind jene Ergebnisse dargestellt. Hierbei ist über der Archimedes-Zahl ( $Ar$ ) das Verhältnis der Blasenauftstiegsgeschwindigkeit ( $w_B$ ) zu der Sinkgeschwindigkeit der Einzelpartikel ( $w_{SS}$ ) aufgetragen worden. Unter Standardbedingungen ergibt sich daraus eine Mindestgasgeschwindigkeit von  $w_{G1} \approx 3 \text{ cm/s}$ .



**Abb. 5.2.1: Mindestgasgeschwindigkeit zum Aufwirbeln von Feststoffpartikeln durch aufsteigende Gasblasen in Dreiphasen-Blasensäulen nach Furchner /39/**

Bei einer solchen Gasgeschwindigkeit sind die Partikel vollständig fluidisiert, d. h., kein Teilchen bleibt für längere Zeit am Boden liegen. Die Katalysatorverteilung ist jedoch nicht homogen. Vielmehr bilden sich stationäre axiale Konzentrationsprofile aus, wie sie u. a. von Molzahn /40/ und Imafuku et al. /38/ gemessen wurden und in Abb. 5.2.2 dargestellt sind. Hierbei ist über die relative Höhe der relative Feststoffvolumenanteil aufgetragen. Eigene Messungen /41/ bestätigen das und zeigen überdies, daß bei geringen Gasgeschwindigkeiten auch radiale Ungleichverteilungen des Feststoffgehaltes mit Maxima in Wandnähe auftreten.

In Abb. 5.2.3. sind solche Radialprofile dargestellt. Man



|   | Autor/Literatur      | h / mm | $\epsilon_s^*$ | $d_s$ / mm | $w_{bl}$ / cm/s | $w_{fl}$ / cm/s |
|---|----------------------|--------|----------------|------------|-----------------|-----------------|
| □ | Molzahn (1971)       | 1800   | 0,02           | 0,05       | 3,3             | 0               |
| ● | Molzahn (1971)       | 1800   | 0,02           | 0,05       | 12,5            | 0               |
| ▲ | Molzahn (1971)       | 1800   | 0,04           | 0,05       | 12,5            | 0               |
| ▽ | Cova (1966)          | 1000   | —              | 0,015      | 1,7             | 0,5             |
| ○ | Cova (1966)          | 1000   | —              | 0,015      | 6,8             | 0,7             |
| ■ | Farkas et al (1969)  | 1000   | 0,005          | 0,126      | 4,3             | 0               |
| △ | Imafuku et al (1968) | 1000   | 0,04           | 0,125      | —               | 0               |

Abb. 5.2.2: Axiale Feststoffkonzentrationsprofile in Dreiphasen-Blasensäulen ohne Flüssigkeitsdurchsatz

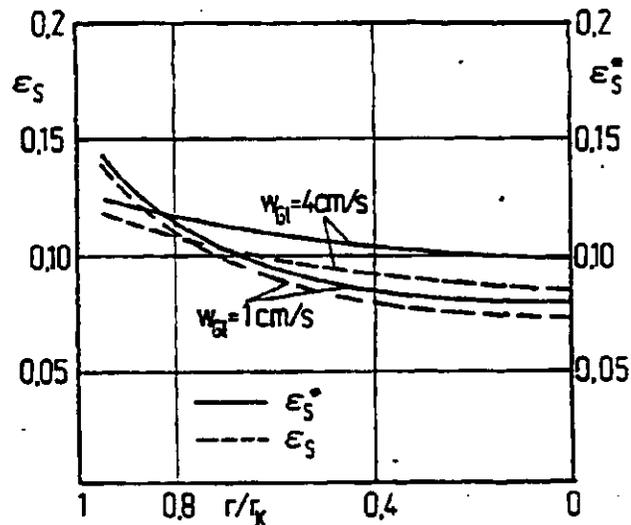


Abb. 5.2.3: Radiale Feststoffgehalte in Dreiphasen-Blasenströmungen Wasser-Luft-PMMA-Kugeln ( $r$  = radialer Abstand von Kolonnenmitte,  $r_k$  = Radius der Kolonne)

bezogenen Konzentrationen dargestellt sind ( $\epsilon_S^*$ ). In Abb. 5.2.3 sind auch die auf das Gesamtvolumen, d. h. auf Flüssigkeits-, Gas- und Feststoffvolumen bezogenen Feststoffgehalte dargestellt ( $\epsilon_S$ ).

Insgesamt wird erkennbar, daß kleine Gasdurchsätze zu axial wie auch radial inhomogener Verteilung des Katalysators führen. Erst bei Gasdurchsätzen weit oberhalb der Mindestbegasungsrate zur vollständigen Fluidisierung ( $w_{Gl} = 12,5 \text{ cm/s}$  in Abb. 5.2.2) wird die axiale Feststoffverteilung einigermaßen homogen.

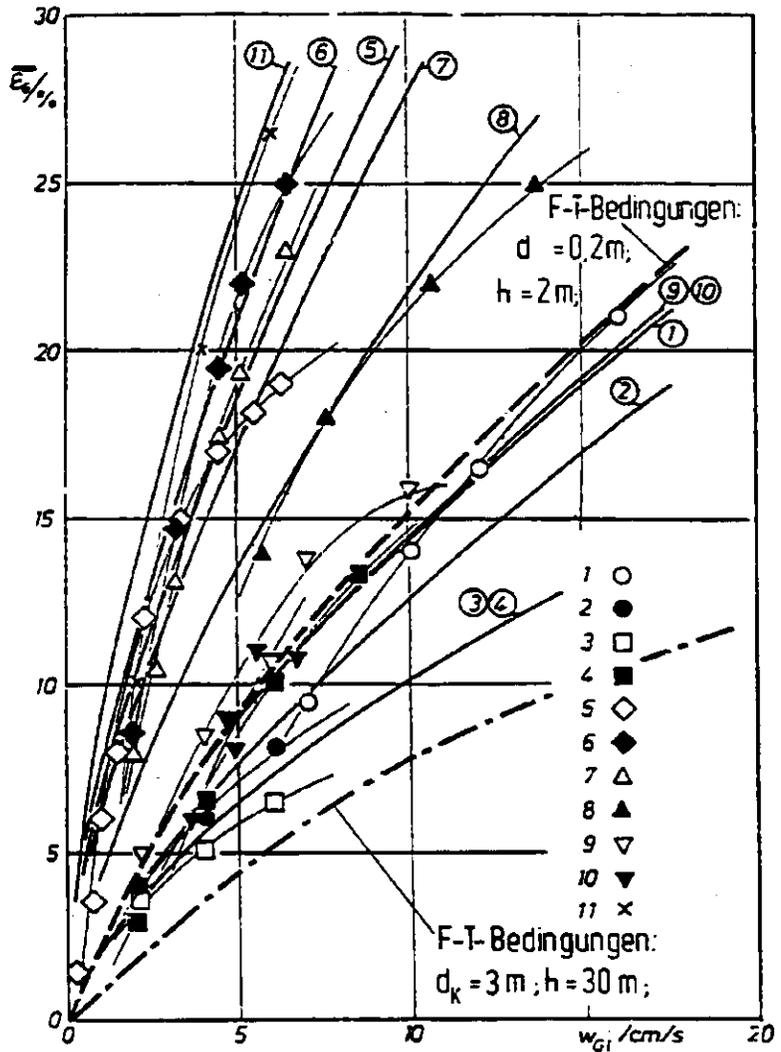
### 5.2.2 Der Gasgehalt

In Dreiphasen-Blasensäulen wird der sich einstellende Gasgehalt durch den Einfluß des Feststoffs gegenüber dem in Zweiphasen-Blasensäulen verringert. In Abb. 5.2.4 sind ausgewählte Untersuchungsergebnisse zum Gasgehalt in Blasensäulen mit und ohne Flüssigkeitsgleichstrom zum Gas dargestellt /41/.

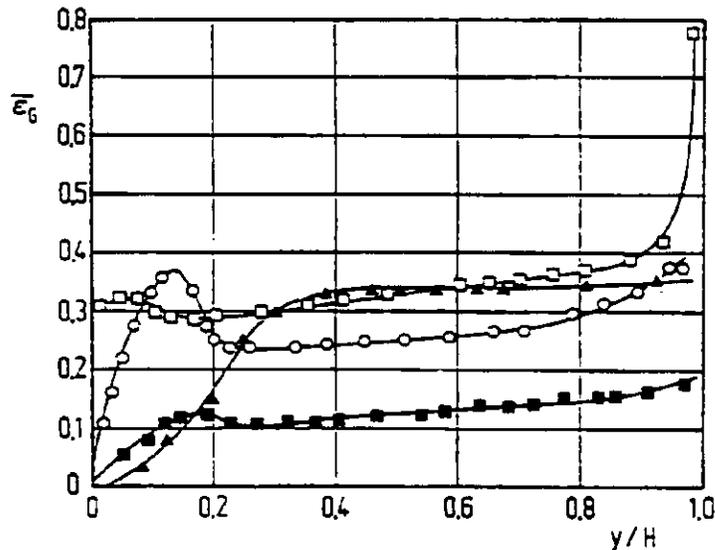
Der Versuch, jene Meßdaten mit Hilfe einer logarithmischen Regressionsanalyse zu korrelieren, führt zu folgender Gleichung /41/:

$$\bar{\epsilon}_G = 0,6692 \cdot 10^{-2} w_{Gl}^{0,74} w_L^{0,006} \epsilon_S^{0,189} d_S^{-0,257} \bar{\epsilon}_S^{-0,277} d_K^{-0,219} h^{-0,045} \quad (5.2.1)$$

Alle dabei berücksichtigten Stoffwerte sind in weiten Bereichen variiert worden. Das dimensionsrichtige Einsetzen der Standardbedingungen liefert für einen Laborreaktor ( $d_K = 0,2 \text{ m}$ ,  $h = 2 \text{ m}$ ) die unterbrochen dargestellte Kurve. Die Extrapolation auf technische Reaktorabmessungen ( $d_K = 3,0 \text{ m}$ ,  $h = 30 \text{ m}$ ) führt zu unverhältnismäßig geringen Werten des Gasgehalts, durch eine strichpunktierte Linie gekennzeichnet.



| Nr | Autor  | Lit. | $\tau_{0,1} / \frac{\rho g}{s}$ | $S_{0,1} \frac{h^2}{m^2}$ | $d_s / m$         | $E_s^*$ | $S_L / \frac{h^2}{m^2}$ | $\tau_{0,1} \frac{h^2}{m^2}$ | $d_k / m$ | $h / m$ |
|----|--|------|---------------------------------|---------------------------|-------------------|---------|-------------------------|------------------------------|-----------|---------|
| 1  | Dattajimurthy, Subramanyam, Venkatasubba Rao | 73   | 0,09                            | 2670                      | $106 \cdot 10^3$  | 0,0405  | 1000                    | $10^{-3}$                    | 0,056     | 1,0     |
| 2  | Eltromov, Kohnenker                          | 70   | 0,0522                          | 2660                      | $0,97 \cdot 10^3$ | 0,0598  | —                       | —                            | 0,05      | 0,5     |
| 3  | —  | 70   | —                               | —                         | $1,47 \cdot 10^3$ | 0,0822  | —                       | —                            | —         | —       |
| 4  | Kumar, Roy                                   | 76   | 0,0752                          | 2650                      | $1,79 \cdot 10^3$ | 0,0405  | —                       | —                            | 0,0895    | 0,07    |
| 5  | Mesli  | 56   | $10^{-5}$                       | 3370                      | $30 \cdot 10^3$   | 0,0297  | 977                     | $5 \cdot 10^{-3}$            | 0,078     | 1,0     |
| 6  | Malzahn                                      | 67   | —                               | 2270                      | $53 \cdot 10^3$   | 0,0275  | 1000                    | $10^{-2}$                    | 0,05      | 1,8     |
| 7  | —  | 67   | —                               | —                         | —                 | 0,0422  | —                       | —                            | —         | —       |
| 8  | Roy, Guha, Rao                               | 23   | —                               | 2650                      | $80 \cdot 10^3$   | 0,0378  | —                       | —                            | 0,114     | 1,0     |
| 9  | Bhatia                                       | 75   | 0,128                           | 2270                      | $10^3$            | 0,0405  | —                       | —                            | 0,05      | —       |
| 10 | —  | 75   | 0,0785                          | —                         | —                 | —       | —                       | —                            | —         | —       |
| 11 | Malzahn                                      | 67   | $10^{-6}$                       | —                         | $53 \cdot 10^3$   | 0,0109  | —                       | —                            | —         | —       |



|   | Literatur              | $w_g$ /cm/s | Stoffsystem               | H/m | $q_g$ /m | Gasverteiler                         |
|---|------------------------|-------------|---------------------------|-----|----------|--------------------------------------|
| □ | Langemann/Köbel (1967) | 18          | Mineralöl-CO <sub>2</sub> | 5,2 | 0,092    | Metallsinterplatte                   |
| ○ | Müller (1976)          | 5           | Wasser-Luft               | 3,2 | 0,24     | Ejektor                              |
| ■ | ---                    | 3           | ---                       | 2,8 | 0,24     | Lachböden $d_{\text{Lach}} = 1,5$ mm |
| ▲ | Ueyama, et al. (1980)  | 33          | ---                       | 2,5 | 0,60     | Dusen $d_{\text{Dusen}} = 0,1$ mm    |

Abb. 5.2.5: Axialprofile des Gasgehalts in Zweiphasen- und Dreiphasen-Blasensäulen

Ebenso wie beim Feststoffgehalt ergeben sich auch für den Gasgehalt örtlich unterschiedliche Werte. In Abb. 5.2.5 sind Axialprofile für unterschiedliche Begasertypen dargestellt, in Abb. 5.2.6 die Radialprofile. Eigenen Untersuchungen folgend /41/, stellen sich jene radialen Profile erst oberhalb der Anströmzone ein und bleiben über die Höhe der Gleichgewichtszone erhalten (s. Abb. 5.2.6). Es ist insgesamt festzustellen, daß die Begasung einen erheblichen Einfluß besitzt auf die Gasverteilung im Strömungsfeld und damit auch auf den mittleren Gasgehalt. Der Einfluß des Feststoffes ist vernachlässigbar /41/.

### 5.2.3

#### Der Stoffübergang Gas-Flüssig

Die Ähnlichkeit der Strömungsformen in 2 und 3-Phasen-Blasensäulen läßt es in diesem Kapitel sinnvoll erscheinen,

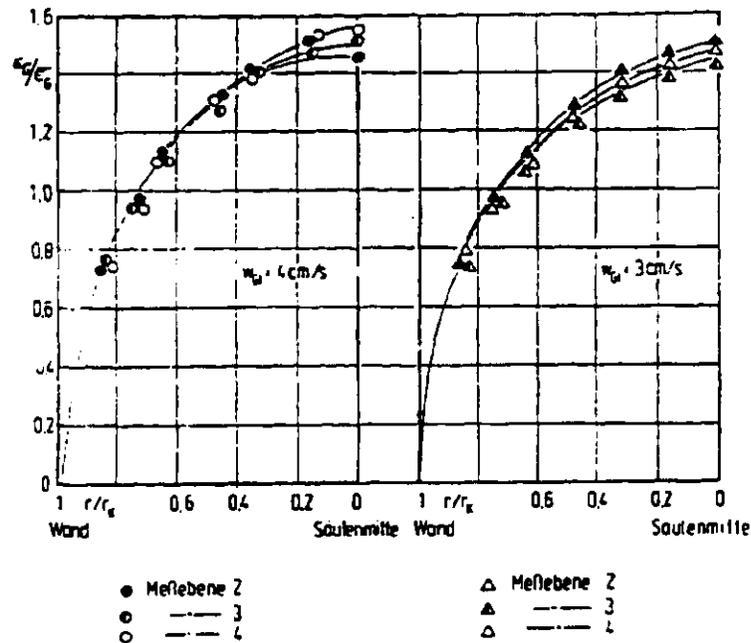


Abb. 5.2.6: Radialprofile des Gasgehalts in Zweiphasen-Blasensäulen

auf die an 2-Phasen-Blasensäulen gewonnenen Untersuchungsergebnisse zurückzugreifen. Stoffübergangsmessungen liefern dort Werte des Produkts aus Stoffübergangskoeffizient und spezifischer Phasengrenzfläche von ca.  $0,1$  bis  $0,5 \text{ s}^{-1}$ . Die Größenordnung der zu erwartenden Übergangsströme in wäßrigen Lösungen ist damit festgelegt.

Wird bei Stoffübergangsuntersuchungen gleichzeitig die Phasengrenzfläche  $a_{G1}$  bestimmt, (s. Abb. 5.2.7) so ist der Stoffübergangskoeffizient  $k_{G1}$  berechenbar. Deckwer et al. /42/ zeigen, daß im Anströmbereich einer Blasensäule mit einem sehr viel größeren Stoffübergangskoeffizienten gerechnet werden muß als in der übrigen Säule.

Diverse Untersuchungen beschäftigen sich mit der Bestimmung jener spezifischen Phasengrenzfläche in Zweiphasen-

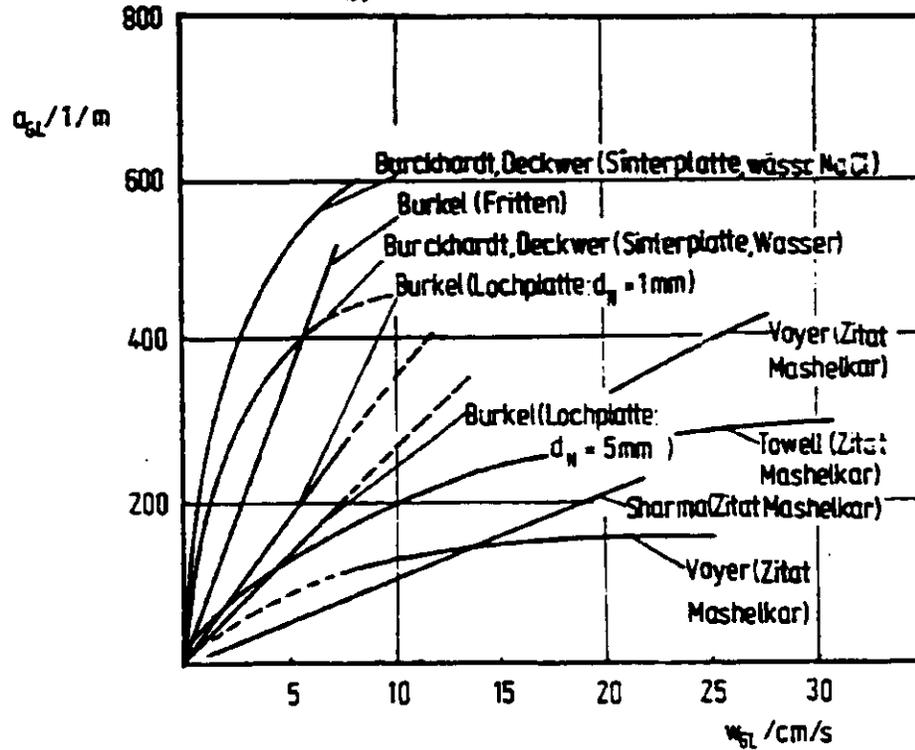


Abb. 5.2.7: Die spezifische Phasengrenzfläche in Zweiphasen-Blasensäulen

Blasensäulen. Gestrich und Krauss /43/ fassen alle bis dato bekanntgewordenen Ergebnisse in einer Korrelation zusammen;

$$a_{GL} = 26 \left(\frac{h}{d_K}\right)^{-0,3} K_L^{-0,003} \quad (5.2-2)$$

mit der Flüssigkeitskennzahl 
$$K_L = \frac{\rho_L \sigma_{GL}^3}{\tau_L^4 g} \quad (5.2-3)$$

Der geringe Einfluß der Stoffdaten läßt vermuten, daß Extrapolationen z. B. der Grenzflächenspannung auf die in FT-Reaktoren herrschenden Werte zumindest größenordnungsmäßig richtige Werte der Phasengrenzfläche liefern. Auch der Einfluß der festen Partikel darf bei der Betrachtung u. U. außer acht bleiben /33/. In Abb. 5.2.8 sind die Ergebnisse Joostens et al. /44/ dargestellt.

Demnach nimmt in Rührkesseln erst bei Feststoffgehalten unter 20 % der  $k_{GL} a_{GL}$ -Wert merkbar ab. Den gleichen Trend ermitteln Juvekar und Sharma /45/. Größenordnungsmäßig kann daher mit den in 2-Phasen-Blasensäulen ermittelten Ergebnissen gerechnet werden.

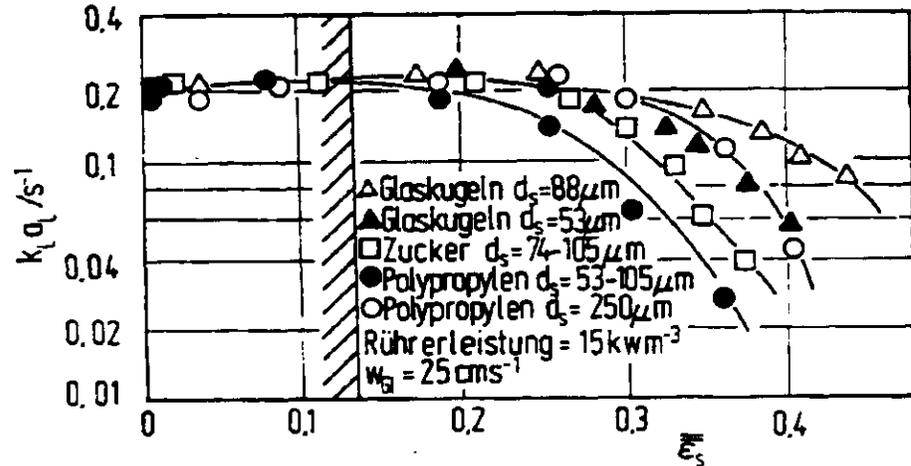


Abb. 5.2.8: Der Einfluß von Feststoffpartikeln auf den Stoffübergangskoeffizienten, gemessen im Rührkessel von Joosten et al./44/

#### 5.2.4 Der Stoffübergang Flüssig-Fest

Die FT-Reaktionen finden an der Oberfläche des Feststoffes statt, nachdem die Edukte die Diffusionsgrenzschicht um das Katalysatorkorn durchdrungen haben. Die Produkte diffundieren durch jene Grenzschicht in die "bulk"-Flüssigkeit. Die Vorgänge in der Grenzschicht sind so komplex, daß Berechnungen en detail bislang nicht möglich sind. Mit Sicherheit beeinflußt die Grenzschichtdicke die Reaktionsvorgänge. Alper, Wichtendahl und Deckwer /33/ vertreten sogar die Vorstellung, daß bei kleinen Partikeln Wechselwirkungen zwischen dem Stoffübergang Gas-Flüssig und demjenigen am Katalysatorkorn auftreten können, wenn kleine Partikel in die Konzentrations-Grenzschicht um die Blase eindringen. Für die weiteren Betrachtungen ist die Information wichtig, daß der Stoffübergangskoeffizient mit zunehmendem Partikeldurchmesser bis zu  $d_s \approx 500 \mu\text{m}$  abnimmt. Dieser Zusammen-

hang ist in Abb. 5.2.9 dargestellt, er läßt sich aus der Betrachtung zum Stoffübergang an Einzelkugeln leicht nachvollziehen /46/.

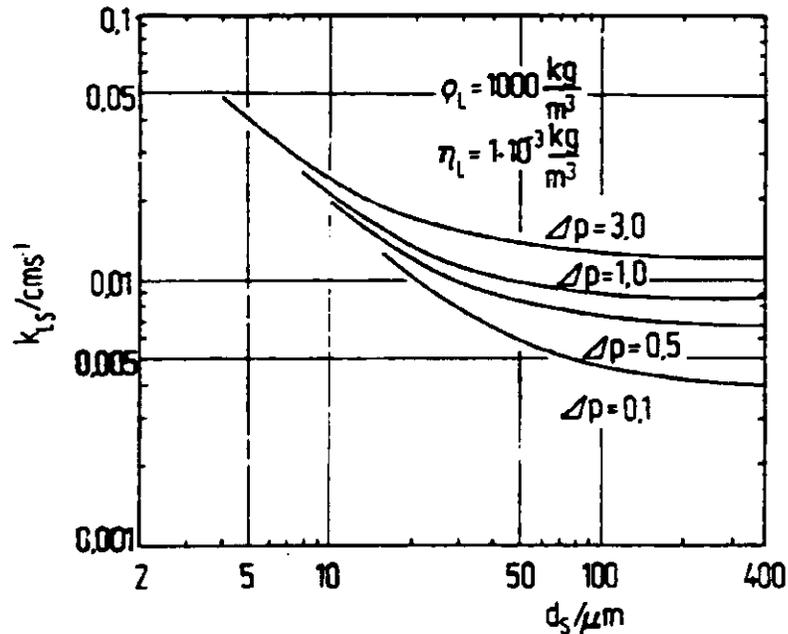


Abb. 5.2.9: Der Einfluß der Partikelgröße auf den Stoffübergangskoeffizienten an sedimentierende Teilchen

### 5.2.5 Die Durchmischung der Flüssigphase

Die Auswertung von Durchmischungsuntersuchungen in Bläsensäulen erfolgt im allgemeinen mit Hilfe des axialen Dispersionsmodells.

$$\frac{dc}{dt} = D_{yL} \frac{d^2c}{dy^2} - w_L \frac{dc}{dy} \quad (5.2-4)$$

Der Dispersionskoeffizient kennzeichnet dabei formal den stochastischen Bewegungsanteil, die Geschwindigkeit  $w_L$  den deterministischen. Für den Dispersionskoeffizienten  $D_{yL}$  finden Krizan und Pilhofer /47/ nach Zusammenfassung der wesentlichen Literaturdaten für 2-Phasen-Bläsensäulen

$$D_{yL} = a \cdot d_K^{b_1} w_{G1}^{b_2} v_L^{b_3} \quad (5.2-5)$$

mit

$$\begin{aligned} 1,2 &\leq a < 3,1, \\ 1,35 &\leq b_1 < 1,5, \\ 0,33 &\leq b_2 < 0,5, \\ - 0,14 &\leq b_3 < 0. \end{aligned}$$

Der unverhältnismäßig große Einfluß des Kolonnendurchmessers macht eine Extrapolation der an Laborkolonnen gewonnenen Ergebnisse auf Reaktoren im industriellen Maßstab äußerst fragwürdig. Im Sonderforschungsbereich (SFB) 153 der Deutschen Forschungs-Gesellschaft (DFG) /48/ wird derzeit an der Technischen Universität München daran gearbeitet, die Aussagefähigkeit von Dispersionskoeffizienten zu überprüfen. Da in allen in Gl. (5.2-4) zusammengefaßten Untersuchungen mit bezogenen Volumendurchsätzen für  $w_L$  gerechnet wird, müssen - formal deterministische - Geschwindigkeitsprofile in der kontinuierlichen Phase durch den Dispersionskoeffizienten berücksichtigt werden. In welcher Weise sich Änderungen von Kolonnendurchmesser und Höhe auf solche Geschwindigkeitsprofile auswirken, ist für den Bereich industrieller Reaktorabmessungen bislang unbekannt. Um zu einem Vergleichswert mit anderen Reaktoren zu kommen, wird deshalb zur Berechnung der Flüssigphasedurchmischung ein Reaktor im Labormaßstab vorgegeben (DN 100). Dann ergeben sich die in Abb. 5.2.10 in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz dargestellten Werte für den Durchmischungskoeffizienten.

Jene Werte ändern sich durch den Einfluß einer 3. festen Phase kaum /41/, sofern die Partikel klein genug sind. In Abb. 5.2.11 sind vergleichende Untersuchungen dargestellt.

#### 5.2.6 Die Durchmischung der Gasphase

Die Durchmischung der Gasphase wurde in 3-Phasen-Reaktoren bislang nicht untersucht. Aus 2-Phasen-Blasensäulen ist der gleiche starke Einfluß des Säulendurchmessers auf den Dispersionskoeffizienten bekannt /49/.  $D_{yG}$  liegt in der gleichen Größen-

ordnung wie jener der Flüssigphase. Die ansatzweise Rechnung mit einer pfropfenprofilartig fortbewegten Gasphase (z. B. /50/) ist daher nicht gerechtfertigt.

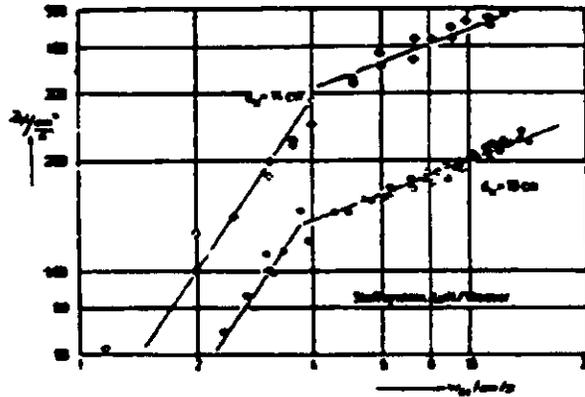
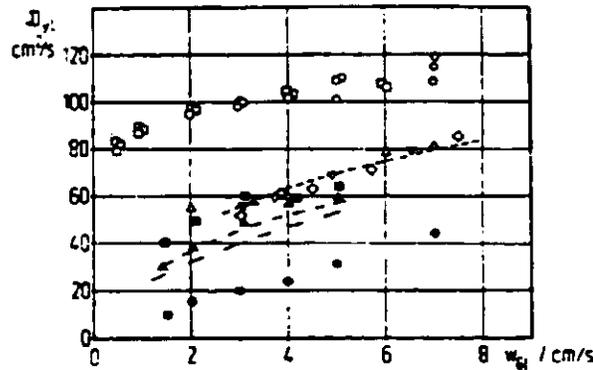


Abb. 5.2.10: Dispersionskoeffizienten der Flüssigphase in Zweiphasen-Blasenströmungen nach Mangartz /49/



| Symbol   | Literatur               | $d_b$ /cm | $w_{g1}$ /cm/s | $d_s$ /mm             |
|----------|-------------------------|-----------|----------------|-----------------------|
| □        | Imafuku et al. (1966)   | 10        | 0              | Blasensäule a/festst. |
| ○        | ---                     | 10        | 0              | 0,180                 |
| △        | Kato et al. (1972)      | 6,6       | 0,72           | 0,088 - 0,105         |
| ▽        | ---                     | 6,6       | 2,0            | 0,088 - 0,105         |
| ◇        | ---                     | 6,6       | 2,0            | 0,125 - 0,149         |
| Kurve--- | ---                     | 6,6       | 2,0            | Blasensäule a/festst. |
| ■        | El-lemamy et al. (1979) | 5         | 3,25           | 0,450                 |
| ▲        | ---                     | 5         | 2,5            | 0,960                 |
| ●        | ---                     | 5         | 5,3            | 2,00                  |
| Kurve--- | ---                     | 5         | 3,25           | Blasensäule a/festst. |
| Kurve--- | ---                     | 5         | 5,0            | Blasensäule a/festst. |

Abb. 5.2.11: Dispersionskoeffizienten der Flüssigphase in Zwei- und Dreiphasen-Blasenströmungen