

# Abschlussbericht zum Max-Buchner-Forschungsstipendium (MBFSt 2952)

## Entwicklung einer Methode zur Auslegung und Optimierung von Mehrphasenmonolithreaktoren

Prof. Dr.-Ing. habil. Rüdiger Lange, Dr.-Ing. Stefan Haase

Professur für Chemische Verfahrens- und Anlagentechnik, TU Dresden, 01062 Dresden

### Zielstellung

Mit dem geförderten Forschungsvorhaben sollte ein Beitrag zur experiment- bzw. modellgestützten Auslegung von Monolithreaktoren für heterogen katalysierte Gas-Flüssig-Reaktionsprozesse geliefert werden. Die Gesamtarbeit lässt sich in die Arbeitspakete 1) Entwicklung und Realisierung des Versuchsstandes, 2) Durchführung von Reaktionsstudien und Ableitung eines Stofftransportmodells sowie 3) Modellimplementierung und Prozesssimulation untergliedern. Wesentliche Ergebnisse der genannten Schwerpunkte werden im Folgenden kurz dargestellt.

### 1 Entwicklung und Realisierung des Versuchsstandes

Es wurde eine modularisierte Einzelkanalversuchsapparatur zur Untersuchung von quadratischen Minikanälen mit einem hydraulischen Kanaldurchmesser von 1,0 mm konzipiert und errichtet. Kernstücke der Apparatur sind so genannte Beobachtungsmodule, die optische Zugänge am Ein- und Austritt des Reaktionskanals gewährleisten. Alle Anlagenkomponenten sind für Dauerversuche bei Drücken von bis zu 5 MPa und Temperaturen von bis zu 363 K ausgelegt.

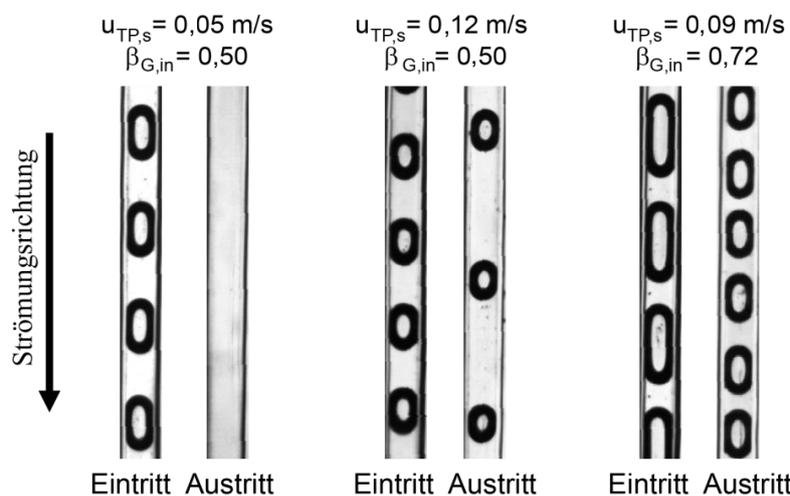


Abb. 1 Fotoaufnahmen der Zweiphasenströmung am Ein- und Austritt des Reaktionskanals für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten und Gasphasenanteile.

Mit der Versuchsapparatur wurde die Palladium-katalysierte Hydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten  $u_{TP,s}$  und Gasphasenanteilen  $\beta_{G,in}$  durchgeführt. Es konnte verifiziert werden, dass signifikante Änderungen der Strömungscharakteristik über der Kanallänge auftreten. Abb. 1 illustriert typische Bedingungen am Ein- und Austritt des Reaktionskanals: links) vollständiger Wasserstoffverbrauch, Mitte) unvollständiger Wasserstoffverbrauch mit Koaleszenz mehrerer Einheitszellen und rechts) unvollständiger Wasserstoffverbrauch mit Gasblasenschumpfung.

## 2 Durchführung von Reaktionsstudien und Ableitung eines Stofftransportmodells

In den Hydrierexperimenten in einem 0,6 m langen Reaktionskanal wurden die Auswirkung unterschiedlicher Betriebsbedingungen auf den erzielbaren Umsatz und die massenspezifische Reaktionsrate systematisch analysiert. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 343 K und einem Systemdruck von 1 MPa durchgeführt, da unter diesen Bedingungen externe Stofftransportprozesse die chemische Umsetzung im Reaktionskanal begrenzen.

Anhand der experimentellen Daten wurde der reaktionsvolumenbezogene Gesamtstofftransportkoeffizient für die limitierende Komponente Wasserstoff bei verschiedenen Betriebsbedingungen bestimmt. Laut gegenwärtiger Modellvorstellung lässt sich dieser Gesamtstofftransportkoeffizient  $ka_{OV,H_2}$  in 3 Stofftransportschritte unterteilen i) zwischen Gasblase und Kanalwand über den Flüssigkeitsfilm (gas-fest; GS), ii) zwischen Gasblase und Flüssigkeitskolben über die Blasenköpfe (gas-flüssig; GL) und iii) zwischen Flüssigkeitskolben und Kanalwand (flüssig-fest; LS):

$$ka_{OV,H_2} = k_{GS,H_2}a_{GS} + \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{GL,H_2}a_{GL}} + \frac{1}{k_{LS,H_2}a_{LS}}\right)} \quad (1)$$

Die spezifischen Grenzflächen für den Stofftransport zwischen den Phasen Gas-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Feststoff und Gas-Feststoff ( $a_{GL}$ ,  $a_{LS}$ ,  $a_{GS}$ ) konnten anhand der Hochgeschwindigkeitsvideoaufnahmen mit hoher Genauigkeit quantifiziert werden. Anschließend wurden die Stofftransportkoeffizienten  $k_{GL}$ ,  $k_{LS}$ ,  $k_{GS}$  mittels einer Funktion der Form

$$k_{int} = \frac{Sh_{int} D_{H_2,L}}{d_h} \quad \text{mit} \quad Sh_{int} = c_1 Re_{TP,s}^{c_2} \cdot Sc_L^{0,33} \quad (2)$$

korreliert.

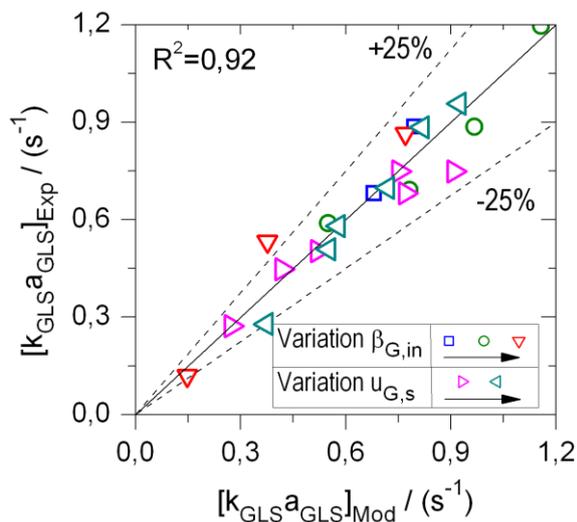


Abb. 2 Paritätsdiagramm für die experimentellen bzw. korrelierten volumetrischen H<sub>2</sub>-Gesamtstofftransportkoeffizienten.

Tab. 1: Parameter in den entwickelten Stofftransportkorrelationen siehe Gleichung (2).

Parameter	$c_1$	$c_2$
Grenzfläche gas-fest	0,12	0,46
Grenzfläche gas-flüssig	47	0,46
Grenzfläche flüssig-fest	0,41	0,46

Die Parameter für die einzelnen Transportkoeffizienten wurden mittels multipler Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt und sind in Tab. 1 zusammengefasst. Mit Hilfe der entwickelten Korrelationsgleichungen konnten alle experimentellen Daten sehr gut wiedergegeben werden (s. Abb. 2). Das Bestimmtheitsmaß lag bei 0,92.

### 3 Modellimplementierung und Prozesssimulation

Zur realistischen Beschreibung der ablaufenden Prozesse im Reaktor wurde ein mathematisches Modell entwickelt, das die Schrumpfung der Gasblasen aufgrund des Gasverbrauchs durch die chemische Reaktion berücksichtigt. Das mehrskalige adiabate Modell (Washcoatskala, Reaktorskala) beruht auf den Massen- und Energiebilanzen für die beteiligten Phasen. Die beiden Modellebenen sind durch entsprechende Randbedingungen verknüpft. Die Implementierung erfolgte in die Software Aspen Custom Modeler®.

Mit Hilfe des entwickelten Reaktormodells konnten durch umfangreiche Simulationsstudien vorteilhafte Betriebsbedingungen sowie günstige Reaktorpackungen identifiziert werden. Beispielhaft zeigt Abb. 3 den erzielbaren AMS-Umsatz  $X_{AMS}$  bzw. die flächenbezogene Produktivität  $X_{AMS} \dot{n}_{AMS,in} / A_{q,R}$  in Abhängigkeit der verwendeten Monolithstruktur, welche im Wesentlichen durch die Zelldichte in cpsi (cells per square inch) und die Wanddicke in mil (milli inch) charakterisiert ist.

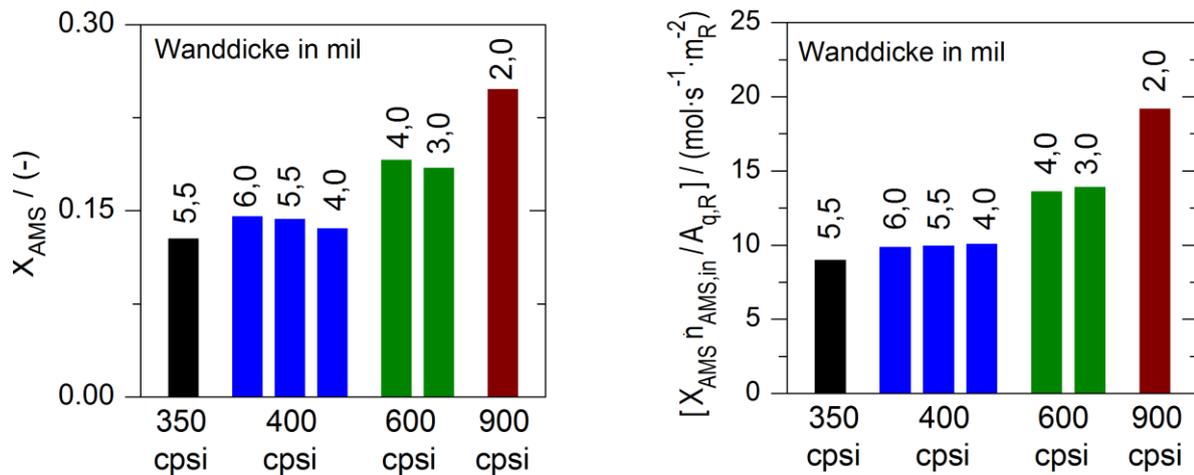


Abb. 3 Einfluss der verwendeten Monolithstruktur auf AMS-Umsatz (links) und flächenbezogene Reaktorproduktivität (rechts) bei  $u_{TP,in} = 0,125 \text{ m/s}$  und  $\beta_{G,in} = 0,5$ .

Es wird deutlich, dass höhere Eduktumsätze bei Einsatz von Monolithstrukturen mit hoher Zelldichte bzw. verhältnismäßig dicken Kanalwänden realisiert werden können. In beiden Fällen wird die erhöhte Stoffumsetzung durch einen schnelleren Antransport der gasförmigen Komponente verursacht, der wesentlich vom verwendeten hydraulischen Kanaldurchmesser (vgl. Gl. (2)) abhängt. So führt eine Steigerung der Zelldichte von 400 cpsi auf 600 cpsi für die analysierten Corning-Monolithsubstrate zu einem um 20 % kleineren Kanaldurchmesser (Wanddicke 4 mil). Hingegen bewirkt die Erhöhung der Wanddicke von 4 mil auf 6 mil bei den Substraten mit einer Zelldichte von 400 cpsi zu einem um 5 % reduzierten Kanaldurchmesser.

Bei Anwendung von Reaktorpackungen mit erhöhter Zelldichte wird die Reaktorausbeute drastisch verbessert. Beispielsweise kann durch Einsatz von Packungen mit einer Zelldichte von 900 cpsi anstelle von 400 cpsi die Produktivität um ca. 90 % gesteigert werden. Der Einfluss der Wanddicke ist für die untersuchten Szenarien zu vernachlässigen. In diesem Fall wird bei konstanter Zweiphasen-Strömungsgeschwindigkeit und Verringerung der Wanddicke der abgesenkte Eduktumsatz am Reaktorausstritt durch den erhöhten zugeführten Stoffstrom an Edukt kompensiert.

Das entwickelte Reaktormodell kann mit geringem Aufwand an andere Reaktionssysteme angepasst werden. Damit steht ein Werkzeug zur Abschätzung von Leistungsdaten wie Umsatz, Selektivität und Produktivität zur Verfügung, mit dem das Potential von Monolithstrukturen für verschiedene Mehrphasenreaktionsprozesse identifiziert werden kann.

## Veröffentlichungen

### *Fachartikel*

- Haase, S., Weiss, M., Langsch, R., Lange, R., 2013. Hydrodynamics and Mass Transfer in Three Phase Composite Minichannel Reactors. *Chemical Engineering Science*. 94, 224-236.
- Langsch, R., Zalucky, J., Haase, S., Lange, R., 2013. Hydrodynamik und Stofftransport in einem Perlschnurreaktor für Gas/Flüssig/Fest-Reaktionen. *Chemie Ingenieur Technik*, 85(5), 642-655.

### *Vorträge*

- Haase, S., Bauer, T., Lange, R., 2011. Hydrodynamics and mass transfer in minichannels with catalytic walls or catalyst particles. 8th European Congress of Chemical Engineering (ECCE 8) together with ProcessNet-Annual Meeting, Berlin, Deutschland.
- Haase, S., Langsch, R., Weiss, M., Lange, R., 2013. Hydrodynamis, mass transfer, and scale-up of miniaturised and structured fixed-bed reactors for gas-liquid-solid reactions. 9th World Congress of Chemical Engineering (WCCE9), Seoul, Republik Korea.

### *Poster*

- Haase, S., Bauer, T., Lange, R., 2011. Simulation of Gas/Liquid/Solid Reactors with Taylor Flow. 2011 World Congress on Engineering and Technology (CET), Shanghai, Volksrepublik China.
- Haase, S., Bauer, T., Lange, R., 2012. A dimensionless approach to predict gas-liquid Taylor flow boundaries, gas bubble and liquid slug lengths. 22th International Symposia Chemical Reaction Engineering (ISCRE), Maastricht, Niederlande.
- Haase, S., Bauer, T., Lange, R., 2013. Modelling and Scale-Up of Flow Reactors with Monolithic Catalyst Packings. 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland.
- Haase, S., Bauer, T., Lange, R., 2013. Hydrodynamik und Stofftransport in Strömungsreaktoren mit Minikanalkatalysatorpackungen für Gas-Flüssig-Fest Reaktionsprozesse. Jahrestreffen Reaktionstechnik 2013, Würzburg, Deutschland.