

Konzeptionierung eines Reaktionsapparats für heterogen katalysierte Mehrphasenreaktionen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
der Technischen Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. Marius Gerrit Gelhausen

aus

Dissen

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 2018

1. Gutachter: Prof. Dr. David William Agar

2. Gutachter: Prof. Dr. Norbert Kockmann

Dortmund 2018

„Jede Kanone, die gebaut wird, jedes Kriegsschiff, das vom Stapel gelassen wird, jede abgefeuerte Rakete bedeutet letztlich einen Diebstahl an denen, die hungern und nichts zu essen bekommen, denen, die frieren und keine Kleidung haben. Eine Welt unter Waffen verpulvert nicht nur Geld allein. Sie verpulvert auch den Schweiß ihrer Arbeiter, den Geist ihrer Wissenschaftler und die Hoffnung ihrer Kinder.“

Dwight D. Eisenhower

Danksagung

Dass ich den Abschluss meiner Promotion mit dieser Dissertation vollenden kann, verdanke ich der Unterstützung vieler Personen. Mein größter Dank gilt meiner Familie: meiner Mutter Martina für ihren steten Rückhalt und ihre begeisternde und humorvolle Art; meiner Schwester Alina, zu der ich schon immer aufsehen konnte; meinen Großeltern Wilma und Günter, die mich nicht nur finanziell, sondern auch persönlich unterstützen. Zudem bedanke ich mich bei Anni für ihre Herzlichkeit, ihr Verständnis und ihre Geduld mit mir, insbesondere während des Schreibens. Ich habe dich nicht verdient.

Matze, Lisa, Sarah und Sören danke ich für ihre langjährige Freundschaft, steten Unterstützungen sowie Aufmunterungen und die vielen gemeinsamen Momente. Ich kann immer auf euch zählen. Ihr seid meine zweite Familie.

Ich danke herzlichst Prof. David William Agar für die vielzähligen Diskussionen und alle kreativen Denkanstöße, insbesondere jedoch für die mit Gutmütigkeit und Nachsicht gewährten forscherschen Freiheiten. Auch Prof. Norbert Kockmann habe ich zu verdanken, dass ich den Weg der Promotion nehmen durfte. Dafür, sowie für seine Hilfsbereitschaft und sein Engagement bei der Begutachtung, möchte ich mich vielmals bedanken.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls bedanke ich mich für die schöne Zeit und alle gerne angenommenen Ablenkungen. Durch euch hat es sich nicht wie arbeiten angefühlt. Auch fachlich habt ihr mich durch viele Diskussionen und kluge Kommentare weitergebracht. Besonderer Dank gilt meinen Bürokollegen Christian und David für all die lustigen Erinnerungen und unnützen Trivia.

Ohne die zahlreichen Studenten wäre diese Arbeit in ihrem Umfang nicht möglich gewesen, die durch ihr Engagement und inspirierenden Diskussionen zur Qualität dieser Arbeit beigetragen haben. Auch diesen gilt selbstverständlich mein herzlichster Dank.

Ihr alle habt mir diesen Weg ermöglicht und geebnet. Und nun wünsche ich beste Unterhaltung (oder einen erholsamen Schlaf?) mit dem folgenden Manuskript...

Marius Gerrit Gelhausen – Dortmund, Juli 2018

Zusammenfassung

Zur Prozessintensivierung chemischer Synthesen wird unter anderem eine Erhöhung der Effizienz zur Minimierung des Ressourceneinsatzes angestrebt. Verbesserungen im Reaktionsschritt wirken sich oftmals auch vorteilhaft auf konsekutive Separationsverfahren aus, weshalb eine Optimierung der Reaktortechnologie abseits der häufig durch den Syntheseweg bestimmten Chemie erstrebenswert ist. Bei Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten auf heterogenen Katalysatoren besteht die reaktionstechnische Herausforderung in einer effizienten Kontaktierung der involvierten Phasen. In den herkömmlich verwendeten Rieselbettreaktoren kann es zu einer radialen Ungleichverteilung der Fluide kommen, was die Produktivität limitiert. Durch den in dieser Arbeit entwickelten und charakterisierten Siphon-Reaktor wird durch geometrische Einbauten in Form von Siphon-Rohren eine inhärent periodische und radial homogene Variation des Flüssigkeitsanteils in Katalysatorschüttungen hervorgerufen. Durch die Alternierung zwischen gas- und flüssigkeitsreichen Zuständen sollen Reaktions- und Stofftransportprozesse harmonisiert werden.

Experimentelle Studien der Verweilzeitverteilung zeigten, dass sich mehrere Siphon-Reaktoren in Reihe analog zu einer Rührkesselkaskade verhalten und somit prinzipiell für Selektivsynthesen eignen. Der fest-flüssig Stofftransport im gefluteten Abschnitt der Schüttung ist analog zu einem einphasig durchströmten Festbettreaktor zu beschreiben und weist Stofftransportraten auf, die 2,2-5,8-fach höher sind als im Rieselbettreaktor. Somit sind im benetzten Zustand der Zu- und Abtransport von Reaktanden und Reaktionswärme höher. Besonders durch die Unabhängigkeit der Hydrodynamik vom Gasvolumenstrom werden die genannten Eigenschaften bei geringen Energiedissipationen erreicht.

In einer Technikumsanlage wurde dann anhand der heterogen katalysierten Hydrierung von Dicyclopentadien die reproduzierbare Anwendung des Konzepts gezeigt. Bei der Kaskadierung mit drei Siphon-Reaktoren unter zum Rieselbettreaktor vergleichbaren Betriebsbedingungen wurde eine um 7-18% höhere Leistung als ein stationär betriebener Rieselbettreaktor erzielt. Die Selektivität der Synthese im Siphon-Reaktor war jedoch deutlich geringer, was auf nicht-optimale Betriebszustände zurückgeführt wurde. Unter korrekter Wahl der Konfiguration und Betriebsparameter wurde in numerischen Studien eine Effizienzsteigerung um 36% auch in Bezug auf eine Selektivsynthese gezeigt, sodass der Siphon-Reaktor eine Prozessintensivierung von Rieselbettreaktoren darstellt.

Abstract

Process intensification yields to increase efficiency in chemical production to minimise the use of resources. Improvements in the reaction step often also have an advantageous effect on consecutive separation processes, which is why it is desirable to optimize reactor technology apart from the molecular chemistry, which is often determined by the synthesis route. For reactions between gases and liquids on heterogeneous catalysts, the reaction engineering challenge lies in efficient contacting of the phases involved. In conventionally used trickle-bed reactors, inhomogeneous radial distribution of the fluid phases can occur and limit the productivity. Due to the Siphon-Reactor developed and characterised in this work, geometrical installations in the form of siphon tubes cause an inherently periodic and radially homogeneous variation of the liquid volume fraction in the catalyst bed. Thus, reaction and mass transport processes can be harmonised by the alternation between gas- and liquid-rich states.

Experimental studies of the residence time distribution showed that several siphon reactors in series behave similarly to a stirring vessel cascade and are therefore suitable for selective synthesis. The solid-liquid mass transport in the flooded section of the catalyst bed is analogous to that of a single-phase fixed-bed reactor and has mass transport rates that are 2.2-5.8 times higher than in a trickle-bed reactor. Therefore, the transport of reactants and reaction heat is higher upon wetting. The above-mentioned properties are achieved with low energy dissipations, especially because the hydrodynamics are independent of the gas volume flow.

The reproducible application of the concept was then demonstrated in a bench-scale plant using the heterogeneously catalysed hydrogenation of Dicyclopentadiene. Cascades with three Siphon-Reactors resulted in a reactor performance 7-18% higher than that of a stationary trickle-bed reactor under comparable operating conditions. However, the selectivity of synthesis in the Siphon-Reactor was significantly lower, which was attributed to non-optimal operating conditions. With the correct choice of configuration and operating parameters, an increase in efficiency of 36% was shown by numerical studies for a selective synthesis, so that the Siphon-Reactor represents a process intensification of trickle-bed reactors.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	V
Indizes	VII
Abkürzungen	VII
Dimensionslose Kennzahlen	VIII
Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte	IX
1. Einleitung	1
2. Erarbeitung eines Intensivierungspotentials	3
2.1. Reaktorkonzepte	3
2.1.1. Rieselbettreaktoren und periodische Prozessführung	3
2.1.2. Vorsättigung und Rückführung	5
2.1.3. Strukturierte Packungselemente	6
2.1.4. Energiedissipation	8
2.2. Die Utopie eines idealen Phasenkontaktors	9
2.2.1. Erzeugung eines flexiblen Phasenkontakts	13
2.3. Das Konzept des Siphon-Reaktors	15
2.3.1. Apparative Gestaltung und Funktionsweise	15
3. Hydrodynamische Studien	19
3.1. Qualitative Funktionsweise	19
3.2. Quantitative Charakterisierung	21
3.2.1. Mathematische Beschreibung	21
3.2.2. Versuchsaufbau und -durchführung	23
3.2.3. Erste Periode, keine Packung	25
3.2.4. Erste Periode, statistische Partikelschüttung	26
3.2.5. Betrieb konsekutiver Perioden und Kaskaden	28
3.2.6. Zusammenfassung	29
3.3. Quantifizierung des Hold-ups und dessen Austauschfrequenz	29
3.3.1. Versuchsaufbau und -durchführung	30
3.3.2. Absoluter dynamischer und statischer Hold-up	32
3.3.3. Austauschfrequenz	35
3.3.4. Fazit	37
4. Studien zum Stofftransport	39
4.1. Methodenentwicklung	39
4.1.1. Experimentelle Funktionalisierung von ABS	40
4.1.2. Quantitative Analyse der NAS	41
4.1.3. Numerische Beurteilung der Anwendbarkeit	43
4.2. Experimentelle Validierung am Festbettreaktor	45
4.2.1. Durchführung und Berechnungsmethodik	45

4.2.2.	Validierung der Messmethodik	48
4.3.	Untersuchungen am Siphon-Reaktor	50
4.3.1.	Versuchsdurchführung	50
4.3.2.	Isolierte Zugabe	51
4.3.3.	Kontinuierliche Flüssigkeitszufuhr	55
4.3.4.	Periodische Flüssigkeitszufuhr	57
4.3.5.	Aktivitätsverteilung	59
4.3.6.	Literaturgestützte Einordnung der Stoffübertragung	60
4.4.	Fazit	62
5.	Heterogene Mehrphasenkatalyse im Siphon-Reaktor	65
5.1.	Charakterisierung einer Modellreaktion	65
5.1.1.	Versuchsaufbau und –durchführung	66
5.1.2.	Mathematische Darstellung der Messdaten	67
5.2.	Aufbau und Betrieb der Technikumsanlage	69
5.2.1.	Versuchsdurchführung	70
5.3.	Parametrische Untersuchung einer Reaktorebene	73
5.3.1.	Reproduzierbarkeit des Reaktorbetriebs	74
5.3.2.	Quantitative Effektbeurteilung	75
5.3.3.	Höhere Katalysatorbelastungen	77
5.3.4.	Aktivitätsverteilung	80
5.3.5.	Minimale gas-flüssig Stofftransportleistung während der Hydrierung	81
5.3.6.	Minimaler Wärmedurchgang während der Hydrierung	84
5.4.	Kaskadierung	86
5.4.1.	Kaskadierung und Aktivitätsverteilung	88
5.5.	Literaturvergleich	90
5.6.	Zusammenfassende Bewertung	93
6.	Simulationsstudien	95
6.1.	Grundlagen des Modells	95
6.2.	Modellvalidierung	97
6.2.1.	Temporale und lokale Aktivitätsverteilung	99
6.3.	Kaskadierung	103
6.3.1.	Reaktorleistung mit steigender Kaskadenanzahl	103
6.3.2.	Literaturvergleich	104
6.3.3.	Fazit	107
7.	Zusammenfassung und Ausblick	109
7.1.	Zusammenfassung	109
7.2.	Ausblick	111
	Literaturverzeichnis	113
	Abbildungsverzeichnis	121
	Tabellenverzeichnis	127
A.	Anhang: Reaktordimensionen	129
B.	Anhang: 3D-Druck und Nachbehandlung der Ionentauscher	131

C. Anhang: Chemikalien, Katalysator und Analytik	135
D. Anhang: Transportkorrelationen	139
Curriculum Vitae	141

Symbolverzeichnis

a	spezifische Oberfläche	m^{-1}
a_{Fit}	Fitparameter	-
b_{Fit}	Fitparameter	-
A	Fläche	m^2
c	Konzentration	$mol \cdot m^{-3}$
C_P	Wärmekapazität	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
d	Durchmesser	m
d_H	hydraulischer Durchmesser nach Gl. (3-10)	m
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{i,j}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i in Komponente j	$m^2 \cdot s^{-1}$
E	Enhancement-Faktor	-
E_A	Aktivierungsenergie	$J \cdot mol^{-1}$
E_i	instantaner Enhancement-Faktor	-
$F(\theta)$	Verweilzeit-Summenkurve	-
g	Erdbeschleunigung	$m \cdot s^{-2}$
h	Höhe	m
h'	Höhendifferenz Reaktorboden-Auslass Siphon	m
h_0	Höhendifferenz Scheitelpunkt-Auslass Siphon	m
H_e	Henry-Koeffizient	$mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}$
K_i	Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente i	$m^3 \cdot mol^{-1}$
K_W	Ionenprodukt Wasser	-
$K_{H^+}^{Na^+}$	Ionentauscherselektivität	-
k	Stoßzahl	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_{GL}	gas-flüssig Stoffübergangskoeffizient	$m \cdot s^{-1}$
k_{LS}	fest-flüssig Stoffübergangskoeffizient	$m \cdot s^{-1}$
L	Trägheitslänge	m
m	Faktor nach Gl. (4-10)	-
M	molare Masse	$g \cdot mol^{-1}$
n	Stoffmenge	mol
n_C	Anzahl an Kohlenstoffatomen	-
n_{Ebenen}	Anzahl an SR-Kaskaden	-
n_H	Anzahl an Wasserstoffatomen	-
p	Druck	Pa
r	Reaktionsrate	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
R	ideale Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
r,R	Radius	m
RZAS	Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf Ausbeute DHDCPD	$mol \cdot g_{Kat}^{-1} \cdot s^{-1}$
RZAX	Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf Umsatz DCPD	$mol \cdot g_{Kat}^{-1} \cdot s^{-1}$
S	Selektivität	-
s	Wegstrecke	m
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
u	Geschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$

U	Umfang	m
V	Volumen	m ³
V _A	molares Volumen	m ³ ·mol ⁻¹
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ ·s ⁻¹
X	Umsatz	-
z	relative Längenkoordinate	-
α	Anteil aktiver Partikel	-
β	Wärmedurchgangskoeffizient	W·m ⁻² ·K ⁻¹
δ	Filmdicke	m
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J·mol ⁻¹
ε	Porosität	-
ζ	Druckverlustbeiwert	-
η	dynamische Viskosität	Pa·s
η_w	Benetzungsfaktor	-
θ	dimensionslose Verweilzeit	-
κ	Sphärizität	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
λ_R	Reibungsbeiwert	-
ρ	Dichte	kg·m ⁻³
σ	Oberflächenspannung	N·m ⁻¹
τ	Verweilzeit	s
τ_B	Tortuosität des Haufwerks	-
Φ	Phasenkontaktwinkel	-
χ	Hold-up	-
ψ_0	Austauschfrequenz der ersten Periode	-
ω	zeitlicher Gewichtungsfaktor	-

Indizes

0	Startwert, Grenzwert	k	kritisch
90	90° Krümmer	L, fl	Flüssig
180°	180° Krümmer	lam	laminar
aus	Austritt	LS	fest-flüssig
CH	Cyclohexan	mod	modifiziert
diff	Diffusion	P	Partikel
DCPD	Dicyclopentadien	quer	Querschnitt
DHDCPD	Dihydrodicyclopentadien	R	Reaktor
DYN	dynamischer Hold-up	rad	radial
eff	effektiv	S	Siphon-Rohr
ein	Eintritt	Schütt	Schüttung
erw	erweitert	SLH	statischer Hold-up
F	Feststoff	SP	Einzelpartikel (single particle)
G	Gasphase	SR	Siphon-Reaktor
ges	gesamt	stat	stationär
GL	gas-flüssig	THDCPD	Tetrahydrodicyclopentadien
H ₂	Wasserstoff	turb	turbulent
i	Komponente i	Wa	Wand
interf	Phasengrenzfläche	Wi	Williamson

Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol (Polymer)
CSTR	Kontinuierlicher Rührkesselreaktor
DCPD	Dicyclopentadien
DHDCPD	Dihydrodicyclopentadien
FFF	Schmelzextrusion (engl. <i>Fused Filament Fabrication</i>)
NAS	Anzahl an aktiven Stellen (engl. <i>number of active sites</i>)
OMU	Oben, Mitte, Unten
POCS	Strukturen mit periodisch wiederkehrenden Einheitszellen (engl. <i>periodic open cellular structures</i>)
POLF	gesättigte Einphasenströmung (engl. <i>pre-saturated-one-liquid-flow</i>)
RBR	Rieselbettreaktor
RBC	Rotierende Biologische Kontaktoren (engl. <i>rotating biological contactors</i>)
RZAS	Raum-Zeit-Ausbeute (DHDCPD)
RZAX	Raum-Zeit-Ausbeute (DHDCPD und THDCPD)
SR	Siphon-Reaktor
THDCPD	Tetrahydrodicyclopentadien

Dimensionslose Kennzahlen

Bn_i	Bond-Zahl	$\rho_i g d_H^2 / \sigma$
Bn_{erw}	erweiterte Bond-Zahl	$2Bn / (1 + \cos(\phi))$
Bo	Bodenstein-Zahl	uL / D_{ax}
Nu	Nusselt-Zahl	$\beta d_p / \lambda$
Pe	Peclet-Zahl	$Re \cdot Sc$
Pr	Prandtl-Zahl	$\eta c_p / \lambda$
Re_i	Reynolds-Zahl der Phase i	$\rho_i u d / \eta_i$
Re_p	Partikel-Reynolds-Zahl	$\rho_i u d_p / \eta_i$
Sc	Schmidt-Zahl	$\eta / (\rho D_{i,j})$
Sh	Sherwood-Zahl	$k_{LS} d_p / D_{i,j}$ bzw. $k_{LS} \delta / D_{i,j}$

Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte

Teile dieser Arbeit sind bereits vom Autor veröffentlicht und präsentiert worden oder basieren auf Messdaten, die im Rahmen betreuter studentischer Arbeiten am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund) entstanden sind. Insbesondere die Datenerfassung und Auswertungen sind Reproduktion oder beruhen auf den explizit genannten Beiträgen anderer Autoren:

Kapitel 3	3.1.	in Teilen modifiziert aus	[A]
	3.2.	in Teilen modifiziert aus Datenerhebung aus	[A] [a]
	3.3.	in Teilen modifiziert aus Datenerhebung aus	[A] [b]
Kapitel 4	4.1.	in Teilen modifiziert aus Datenerhebung aus	[B] [c]
	4.2.	in Teilen modifiziert aus Datenerhebung und Auswertung in Teilen aus	[B] [d]
	4.3.2.	Datenerhebung und Auswertung aus	[d]
	4.3.3.-4.3.5.	Datenerhebung aus	[d]
Kapitel 5	5.1.1.	Datenerhebung aus	[e]
	5.2.	in Teilen modifiziert aus	[f,g]
	5.3.1.	Datenerhebung aus	[g]
	5.3.2.-5.3.4.	Datenerhebung und Auswertung aus	[g]
	5.4.-5.5.	Datenerhebung und Auswertung in Teilen aus	[g]
Kapitel 6	6.1.	in Teilen modifiziert aus	[A]
Anhang B		in Teilen modifiziert aus	[C]
		Datenerhebung aus	[d]
Anhang C		in Teilen modifiziert aus	[e]
		Messdaten von POROTEC GmbH	

Publikationen

- [A] Gelhausen, M. G.; Yang, S.; Cegla, M.; Agar, D. W. Cyclic mass transport phenomena in a novel reactor for gas-liquid-solid contacting. *AIChE J.* 2016
- [B] Gelhausen, M. G.; Lenz, D.; Krull, F.; Korkmaz, V.; Agar, D. W. 3D-printing for chemical process laboratories II: Measuring liquid-solid mass transfer coefficients. *Chem. Eng. Technol.* 2018, akzeptiert.
- [C] Gelhausen, A. M. G.; Feuerbach, T.; Schubert, A.; Agar, D. W. 3D-printing for chemical process laboratories I: Materials and connection principles. *Chem. Eng. Technol.* 2018, akzeptiert.

Datenerhebung und Programmierung im Rahmen studentischer Arbeiten

- [a] S. Yang, 2016, Charakterisierung von Hydrodynamik und Stofftransport eines Siphons mit statischer Partikelschüttung, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund.
- [b] M. Cegla, 2016, 3D-Fabrizierte Einbauten unter periodischen Benetzungsvorgängen, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Dortmund.
- [c] V. Korkmaz, 2014, Sulfonierung von Acrylnitril-Butadien-Styrol, Forschungspraktikum, TU Dortmund, Dortmund.
- [d] D. Lenz, 2017, Charakterisierung des Stofftransports eines Siphon-Reaktors mit statistischer Partikelschüttung, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund.
- [e] T. Giele, 2016, Kinetik von heterogen katalysierten Gas-flüssig-Testreaktionen für den Einsatz in Mehrphasenkontakoren, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund.
- [f] U. Gogilan, 2017, Untersuchung der heterogen-katalytischen Hydrierung von Dicyclopentadien in einem Siphon-Reaktor, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund.
- [g] M. Peterwitz, 2017, Parameterstudie zur Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute im Siphon-Reaktor, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund.

1. Einleitung

Industrielle Synthesen chemischer Produkte sind hochkompetitiv und bedingen aus ökologischer und ökonomischer Sicht eine Minimierung eingesetzter Ressourcen. Anhand der konsekutiven Verschaltung von Reaktions- und Separationsverfahren wird deutlich, dass die verwendete Reaktortechnologie durch ihre Auswirkung auf nachfolgende Aufreinigungen von elementarer Bedeutung ist. Im Zuge der Prozessintensivierung wird daher unter anderem eine Effizienzerhöhung abseits der oftmals durch den Syntheseweg bestimmten Chemie angestrebt [1]. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Konzeptionierung einer Reaktortechnologie für Reaktionen, in denen gasförmige und flüssige Reaktanden an heterogenen Katalysatoren reagieren. Diese finden z.B. in der Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Entschwefelungen sowie der Fischer-Tropsch-Synthese Anwendung [2]. Hier führt die Mehrphasigkeit und somit die Vielzahl an Stofftransportvorgängen [3] zu der reaktionstechnischen Herausforderung der effizienten Phasenkontaktierung.

In der Industrie werden hauptsächlich Rieselbettreaktoren trotz hinlänglich bekannter Nachteile [3, 4] eingesetzt. Diese zeichnen sich durch ein Festbett an Katalysatorpartikeln aus, durch welches die fluiden Phasen üblicherweise im Gleichstrom gefördert werden. Problematisch ist die homogene Kontaktierung der Phasen mit der katalytisch aktiven Oberfläche [5]. Bei geringer Energiedissipation bildet die Flüssigkeit Rinnsale auf der Partikeloberfläche aus, was zu einer ineffizienten Katalysatorverwendung durch eine partielle Benetzung und eine mögliche radiale ungleichmäßige Phasenverteilung führen kann [2]. Ein Prozessintensivierungspotential liegt somit auf der Hand. Zur Überwindung der genannten Limitierungen werden bspw. oszillierende Betriebsweisen untersucht, in denen der Phasenkontakt von Gas sowie Flüssigkeit mit dem festen Katalysator zeitlich alterniert wird [4, 6]. Alternative Reaktorkonzepte sind rotierende Festbettreaktoren [7], Mikroreaktoren [8] und strukturierte Packungen [9, 10], die in Kapitel 2 näher betrachtet werden.

In dieser Arbeit wird ein neuartiger Mehrphasenreaktor konzeptioniert sowie experimentell und theoretisch untersucht: der **Siphon-Reaktor** (SR). In diesem werden Trennebenen mit hydrodynamischen Einbauten in Form von Siphon-Rohren verwendet, um eine zyklische Variation des Flüssigkeitsanteils in einer Katalysatorschüttung hervorzurufen. Zunächst wird in Kapitel 2 anhand des Stands der Technik die Interaktion von Hydrodynamik, Stoff- und Wärmetransport sowie Reaktionsvorgängen in herkömmlichen Reaktoren erarbeitet. Daraus resultieren Anforderungen, die ein optimaler Reaktor aufweisen muss. Auf dieser Basis wird das Konzept des SRs definiert, in Kapitel 3 konkretisiert und hydrodynamisch charakterisiert, um eine mathematische Beschreibung des periodischen Füllstands zu erzielen. Weiterhin werden Analysen der Verweilzeitverteilung vorgestellt. Dabei steht die Austauschfrequenz des Reaktorinhalts bei mehrfacher Befüllung im Fokus, die Rückschlüsse auf die Zugänglichkeit zwischen der flüssigen Phase und dem Katalysator erlaubt.

Weiterhin werden in Kapitel 4 Studien zum fest-flüssig Stofftransport beschrieben. Dazu wird zunächst eine Methode der Funktionalisierung von 3D-gedruckten Bauteilen zu Ionentauschern beschrieben, die in einer Methodvalidierung zur Messung von fest-flüssig Stofftransportraten in einem einphasig durchströmten Festbettreaktor Anwendung findet. Anschließend wird die Verwendung dieser Methodik zur Charakterisierung des SRs unter Variation der Betriebsparameter und Packungselemente vorgestellt.

Kapitel 5 schildert experimentelle Untersuchungen des SRs im Zusammenspiel mit der heterogen katalysierten Hydrierung von Dicyclopentadien. Dazu wird zunächst die kinetische Charakterisierung in einem Satzreaktor erörtert. Darauffolgend werden Experimente beschrieben, in der diese Reaktion im SR unter Variation der Betriebsparameter in Bezug auf die Reaktorleistung analysiert wird. Ein Literaturvergleich zum Rieselbettreaktor ermöglicht die Einordnung der Leistung des Konzepts. Abschließend wird in Kapitel 6 die numerische Abbildung des Reaktors unter periodischen Benetzungsvorgängen vorgestellt, um Einblicke in die Transportvorgänge auf Partikelebene zu erlangen. Das Modell wird anhand der experimentellen Daten validiert und verwendet, um Einflüsse der Reaktorkonfiguration auf die Reaktorleistung zu verdeutlichen. Ein abschließender Literaturvergleich zwischen experimentellen Daten des Rieselbettreaktors und Simulationsergebnissen ermöglicht letztendlich die Bewertung, ob der SR eine Prozessintensivierung heterogen katalysierter gas-flüssig Reaktionen darstellt.

2. Erarbeitung eines Intensivierungspotentials

Die Reaktionstechnik beschreibt die Kunst, Reaktionsvorgänge durch gezielte Maßnahmen in eine gewünschte Richtung zu lenken. Besonders in mehrphasigen Systemen überlagern Stoff- und Wärmetransportprozesse Reaktionen; der Reaktionsapparat stellt dabei den Hebel dar, mit dem der Ingenieur die Weichen zum optimalen Produktionsverfahren stellt. Dies wird schwieriger, je mehr Transport- und Wärmeproduktionsschritte involviert sind, besonders durch deren Kopplung. Es muss identifiziert werden, welcher der produktionslimitierende Einflussfaktor ist und welche Maßnahmen diesen umgehen. Die Einflüsse bei heterogen katalysierten Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit sind dabei mannigfaltig. Die gasförmige Komponente muss bspw. durch die flüssige Phase an die aktiven Stellen des Katalysators gelangen, wofür bereits drei Transportvorgänge nötig sind. Das Optimierungsproblem, drei fluide Phasen unter Berücksichtigung aller relevanten Transportvorgänge zu kontaktieren, bildet daher die Grundlage dieser Studie zu Intensivierungsmaßnahmen in der Mehrphasenkatalyse. Wird ein heterogener Katalysator auf der Porenebene betrachtet, kann eine Pore entweder im Austausch mit der flüssigen oder der gasförmigen Phase stehen – der Phasenkontakt ist jeweils exklusiv. Für eine effektive Reaktionsführung müssen jedoch beide fluiden Komponenten Zugang zu den aktiven Stellen des Katalysators haben. Anhand des Stands der Technik soll folgende Fragestellung erarbeitet werden:

Welche Strategien zur apparativen Umsetzung existieren? Was ist vorteilhaft, was sollte vermieden werden?

2.1. Reaktorkonzepte

Die Wahl des Reaktors hängt von der reaktionstechnischen Problemstellung ab. Für die hiesige Diskussion werden heterogen katalysierte gas-flüssig Reaktionen betrachtet. Dies wird weiter spezifiziert auf Reaktionen, deren produktivitätslimitierender Schritt zeitweise durch die gasförmige Komponente beschränkt wird, was bspw. der Fall für geringe Sättigungskonzentrationen des Gases und hohe Konzentrationen flüssiger Edukte ist. Zudem wird nur der Anwendungsfall exothermer Reaktionen diskutiert, da dies aus sicherheitstechnischen Gründen eine größere Herausforderung als endotherme Reaktionen darstellt und auf einen Großteil von Reaktionen zutrifft.

2.1.1. Rieselbettreaktoren und periodische Prozessführung

Das verbreitetste Konzept zur Mehrphasenkatalyse ist der Rieselbettreaktor (RBR) mit einem Produktionsvolumen von 1,6 Milliarden Jahrestonnen und einem Produktwert von ca. 300 Milliarden US-Dollar im Jahr 1998 [2]. Die Bandbreite an Reaktionen umfasst Oxidationen, Chlorierungen, Alkylierungen und Hydrierungen wie die Hydrodesulfurierung und Hydrodenitrogenierung von Kraftstoffen [2, 11, 12]. In RBR liegt der Katalysator in Form einer Partikelschüttung vor (Abbildung 2-1). Die Reaktanden werden meist im Gleichstrom

am Kopf des Reaktors zugegeben. Je nach Energiedissipation und physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems stellen sich unterschiedliche Strömungsregime ein, von denen die Rieselströmung und der Impulsfluss industriell relevant sind [2]. Erstere zeichnet sich durch die vergleichsweise geringe Energiedissipation durch Rinnsale an flüssiger Phase aus, welche die Partikel nur partiell benetzen und radial ungleichmäßig verteilt sein können [13–15]. Dies ist in vielerlei Hinsicht unerwünscht: die Zugänglichkeit der Edukte zum Katalysator wird limitiert, die radialen Gradienten in der Reaktionsrate führen zu Temperaturgradienten und somit ggf. zu Selektivitätseinbußen. Als Gegenmaßnahme wird die Reaktionsrate bspw. durch niedrige Prozesstemperaturen bewusst verringert [16], die flüssigen oder gasförmigen Reaktanden mit einer Zwischenkühlung rezykliert [3] oder der Katalysator mit Inert verdünnt [17, 18]. Am Kopf der Reaktoren werden Flüssigkeitsverteiler als Gegenmaßnahme verwendet. Die Gleichmäßigkeit der Verteilung wird jedoch durch die Kapillarität der Partikelschüttung aufgebrochen, wodurch eine Neuverteilung der Flüssigkeit notwendig sein kann. Trotzdem gibt es durch Kapillarkräfte einen Anteil der Flüssigkeit, der nicht bzw. nur durch Diffusion erneuert wird (sog. statischer Hold-up). Dieser kann, je nach Partikelgröße und Prozessparametern, 10-30% des Leerraumvolumens betragen [2]. Vorteile des RBR sind die Handhabung großer Katalysatormengen, die obsoletere Katalysatorabtrennung und hohe mögliche Betriebsdrücke [2].

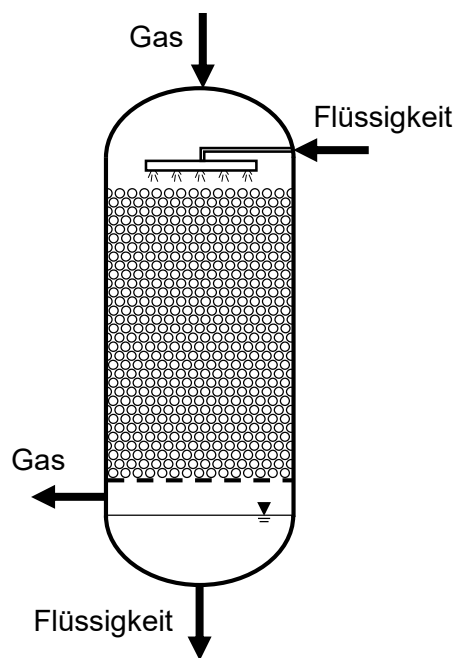


Abbildung 2-1: Schema eines RBR mit Gleichstrom der fluiden Phasen, modifiziert aus [19].

Ein gleichmäßiger Phasenkontakt ermöglicht eine definierte Temperaturführung [20] und kann dadurch zur Steigerung der Reaktoreffizienz beitragen. Gleichzeitig würde vermieden, dass die Partikelschüttung partiell mit Gas oder Flüssigkeit übersättigt wird (Trockenlaufen oder Ertränken). Dies ist bspw. im Impulsflussbereich gegeben, in dem die Flüssigkeit eine semikontinuierliche Strömung um die Partikel ausbildet. Dies stellt eine höhere Energiedissipation und einen erhöhten Stofftransportwiderstand für die gasförmigen Komponenten dar, kann jedoch die Wärmetransporteigenschaften verbessern [2]. Um eine verbesserte Phasenkontaktierung auch in der Rieselströmung zu gewährleisten, schlugen Gupta et al. [21] eine zeitliche Modulation der Flüssigkeitszufuhr vor. Durch Ausschalten der Flüssigkeitszufuhr (Off-Phase) wird der Hold-up an Flüssigkeit und somit der

Stofftransportwiderstand für die gasförmigen Komponenten zu den aktiven Stellen des Katalysators verringert [22]. Dieses Verhalten invertiert sich durch erneute Erhöhung der Flüssigkeitszufuhr (On-Phase), wodurch Wärme und Reaktionsprodukte zwischen Flüssigkeit und Katalysator ausgetauscht werden. Diese Maßnahme führt dazu, dass der Kontakt zwischen Katalysator und Flüssigkeit verringert wird und ist nur für Reaktionen mit Limitierung im Stofftransport der Gasphase geeignet [23]. Im Fall geringer Gaslöslichkeiten wurde in zahlreichen Studien die Anwendbarkeit des Konzepts zur Produktivitätssteigerung bestätigt (siehe Auflistungen in [11, 12, 24]). Hierbei muss jedoch differenziert werden, dass es während der Off-Phase zu Temperaturerhöhungen durch die geringere Wärmekapazität des Gases im Vergleich zur Flüssigkeit kommt [11] und flüssige Komponenten verdampfen können [25]. Die Phasenkontaktierung wird nicht für alle Betriebsparameter verbessert [15], Flüssigkeitsfronten werden über die Reaktorlänge durch Kapillareffekte „verschmiert“ [26, 22] und weisen unterschiedliche Stofftransporteigenschaften auf [27].

In der Monografie von Datsevich [3] argumentiert dieser, dass eine Modulation der Flüssigkeitszufuhr aus mehreren Gründen nicht erfolgversprechend sein kann. Zunächst sei für einen industriellen Prozess ein vollständiger Umsatz flüssiger Reaktanden bei möglichst unverdünnten Edukten gewünscht, was zu hohen adiabaten Temperaturerhöhungen führe. Am Reaktoreingang trifft in der Off-Phase das Gas auf den mit Flüssigkeit benetzten Katalysator, was Temperaturspitzen zur Folge hat. Zusätzlich wechselt die limitierende Komponente zwangsläufig vom Gas (Eintritt) zur Flüssigkeit (Austritt), da der Stofftransport flüssiger Reaktanden bei nahezu vollständigem Umsatz an die aktiven Stellen des Katalysators der dominierende Transportschritt ist und eine hohe gas-flüssig Phasengrenzfläche nicht notwendig ist. Somit wirkt sich die periodische Betriebsführung negativ auf die Reaktorleistung aus, wenn die Verweilzeit unter Limitierung flüssiger Edukte solche unter Limitierung gasförmiger Edukte überwiegt.

Im RBR führt der instationäre Betrieb nach dieser Argumentation lediglich für geringe Umsätze, verdünnte Edukte und schwach exotherme Reaktionen zu einer verbesserten Reaktorleistung. Damit impliziert Datsevich, dass für einen optimalen Reaktorbetrieb der Flüssigkeitshold-up bzw. der Phasenkontakt verweilzeitabhängig sein muss, da sich mit steigendem Reaktionsfortschritt die Anforderung der Reaktion ändern.

2.1.2. Vorsättigung und Rückführung

Datsevich et al. schlagen eine Sättigung der Flüssigkeit mit der gasförmigen Komponente vor dem Reaktoreintritt vor [28]. Im sog. POLF-Reaktorkonzept (gesättigte Einphasenströmung, engl. *pre-saturated-one-liquid-flow*) wird das Katalysatorbett einphasig von der flüssigen Phase durchströmt (Abbildung 2-2). Eine Rückführung mit Gassättigung und Zwischenkühlung gewährleistet sowohl die Temperaturkontrolle als auch einen ausreichenden Gaseintrag; in der Katalysatorschüttung gibt es effektiv keinen gas-flüssig Stofftransportwiderstand. In mehreren in der zitierten Veröffentlichung genannten Reaktionsystemen bietet der POLF höhere Produktivitäten bei niedrigeren Drücken (s. Tabelle 9.2 in [3]). Hervorzuheben ist, dass die Reaktionswärme durch die einphasige Strömung schneller abgeführt werden kann, als es in einer Zweiphasenströmung im RBR der Fall ist. In letzterem wird üblicherweise die Gasphase zur Temperaturkontrolle rezykliert, was einen nennenswerten Beitrag durch erhöhte Kompressionskosten mit sich zieht [28, 3]. Durch die Rezyklierung weist die flüssige Phase die Verweilzeitverteilung eines Rührkesselreaktors auf und ist somit nicht für selektive Syntheserouten geeignet [28]. Zudem

werden die Konzentrationen der flüssigen Reaktanden durch die Rezyklierung verdünnt, was (abhängig von der Kinetik) die Reaktionsgeschwindigkeit verringern kann.

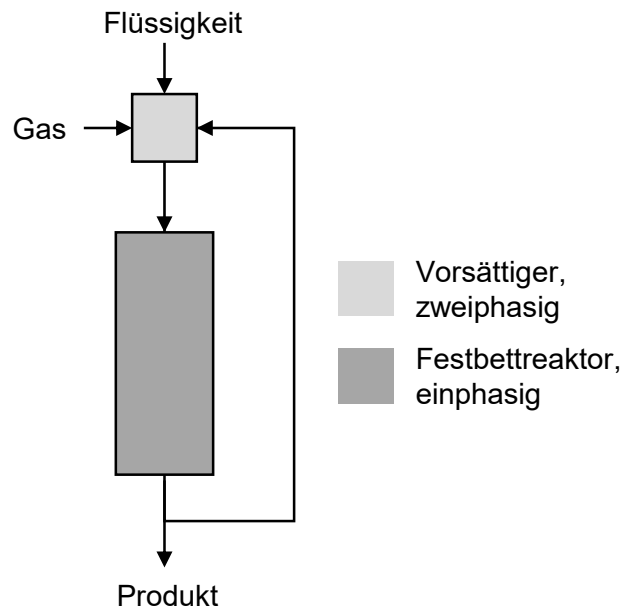


Abbildung 2-2: POLF-Reaktor, modifiziert aus [29].

2.1.3. Strukturierte Packungselemente

Um die Nachteile der ungleichmäßigen Phasenverteilung und des vergleichsweise hohen Druckverlusts zu umgehen, sind strukturierte Packungen mit einer aktiven Katalysatorspezies auf der Oberfläche untersucht worden [10, 30, 31]. Dazu gehören bspw. Monolithen, Schäume und zelluläre Strukturen, die meist in Form von Packungen in Reaktoren implementiert werden. Durch die Umgestaltung der Trägergeometrie sollen bei gleicher spezifischer Katalysatoroberfläche der Druckverlust sowie der statische Hold-up verringert werden.

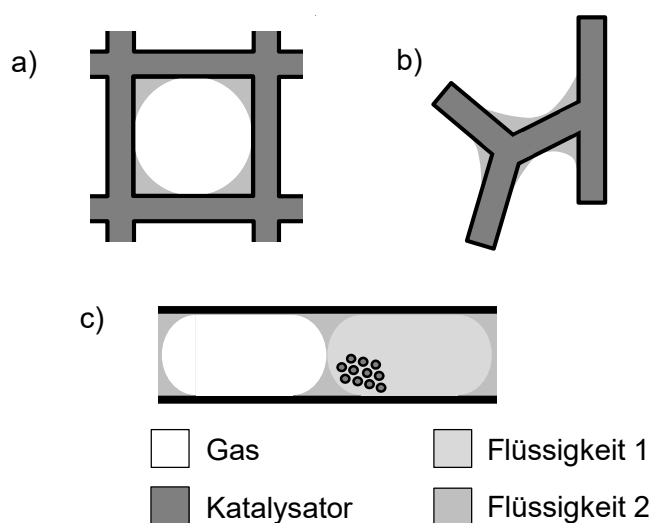


Abbildung 2-3: a) Monolith (quadratisch), b) katalytischer Schaum, c) gas-flüssig-flüssig Pfropfenströmung im Mikrokapillarreaktor.

Monolithen

Monolithen bestehen aus parallel angeordneten Kanälen, die durch ein keramisches oder metallisches Grundgerüst voneinander getrennt sind. In jedem Kanal bildet sich eine Gas-Flüssig Strömung aus, die je nach Fluidgeschwindigkeiten und physikalischen Eigenschaften des Systems ein unterschiedliches Strömungsbild aufweist [32]. In der Pfropfenströmung wandern Gas- und Flüssigkeitskompartimente durch den Kanal, wodurch sich durch den dünnen flüssigen Wandfilm ein geringer Stofftransportwiderstand für die Gasphase bildet [33]. Zudem sorgen Zirkulationswirbel für eine interne Vermischung der Pfropfen. Die Grundgeometrie der Kanäle stellt einen weiteren Freiheitsgrad dar, mit dem Strömungsregime und Phasengrenzflächen beeinflusst werden können [31]. Das System ist skalierbar [31], aber anfällig für eine radial ungleiche Phasenverteilung und adiabate Temperaturprofile [34, 10]. Zudem ist eine einheitliche Kanalgrößenverteilung erstrebenswert, da sich die daraus resultierenden unterschiedlichen Druckverluste in ungleichen Durchsätzen manifestieren. Trotzdem kommen Monolithen in der Mehrphasenkatalyse wie dem Anthrachinon-Prozess zum Einsatz. Anthrachinon wird zunächst in einer heterogen katalysierten Gas-Flüssig-Reaktion hydriert, um anschließend kontrolliert durch Oxidation Wasserstoffperoxid freizusetzen [35]. Die Produktionsmenge von jährlich 200 Kilotonnen [35] zeigt die industrielle Anwendbarkeit strukturierter Packungen.

Schäume

Katalytische Schäume besitzen eine schwammartige Struktur und sind aufgrund ihrer Herstellungsweise [36] durch eine statistische Verteilung von Makroporen und Festkörperbrücken gekennzeichnet, die zu hohen Porositäten von mehr als 85% führen [37]. Lämmermann et al. adaptierten das Prinzip katalytischer Schäume durch Packungen mit periodischen wiederkehrenden Einheitszellen (POCS, engl. *periodic open cellular structures*), die sich besonders durch niedrige Druckverluste und gute Stoff- und Wärmetransporteigenschaften auszeichnen [38]. Diese weisen (vergleichbar zur kubischen Kristallstruktur von Diamanten) ein periodisches Grundgerüst an Katalysatorträger auf, sind allerdings nicht auf solche Strukturen limitiert. Für mehrphasige Prozesse sind die Phasenverteilung am Eingang des Reaktors sowie die Struktur der periodischen Wiederholungseinheiten für ein homogenes Strömungsprofil entscheidend [38]. Die Autoren demonstrierten, dass mittels 3D-Druck die Geometrie diesbezüglich optimiert werden kann. Das beschriebene additive Fertigungsverfahren ermöglichte, die Randgängigkeit der flüssigen Strömung durch Fertigung von Packung und Reaktorwand in einem Bauteil zu vermeiden. Dies erhöht durch die einstellbare Anzahl an Kontaktpunkten [39] zwischen Packung und Wärmeaustauschfläche den Wärmetransport [40], was potentiell den Selektivitätsverlust durch Temperaturspitzen minimieren kann und für eine erhöhte Prozesssicherheit sorgt.

Milli- und Mikroverfahrenstechnik

Eine weitaus bessere Temperaturkontrolle bietet die Katalyse in milli- oder mikroskaligen Reaktorarchitekturen durch den hinlänglich bekannten Vorteil des hohen Verhältnisses von Austauschfläche zu Volumen. Auch hier kann der Katalysator wie bei den Monolithstrukturen an der Reaktorwand aufgetragen werden [41]. Dies ist im Vergleich zu einer Suspensionskatalyse in einer Gas-Flüssig oder Gas-Flüssig-Flüssig Pfropfenströmung ineffizient, da der Massenanteil des Katalysators begrenzt ist und die fest-flüssig

Stofftransportraten geringer sind [42]. In der Suspensionskatalyse liegen die Größen der in einer flüssigen Phase vorliegenden Katalysatoren im Bereich von Mikrometern und weisen so geringe Diffusionswiderstände auf. Weiterhin enthält die Strömung eine Gasphase (Gas-Flüssig). Durch die hohen Stoff- und Wärmetransportwerte stellt jeder flüssige Pfropfen quasi einen Satzreaktor dar. Problematisch sind eine inhomogene Partikelsuspendierung [8], die Skalierbarkeit und die anschließende Katalysatorrückgewinnung. Letzteres wird in aktuellen Forschungsarbeiten durch Hinzufügen einer weiteren flüssigen Phase (Gas-Flüssig-Flüssig) umgangen: jeweils eine gasförmige und flüssige Phase tragen die Reaktanden, eine weitere flüssige Phase die Katalysatorsuspension. Die Edukte müssen demnach in den Suspensionspfropfen übergehen, reagieren und zurück in die Eduktphase transportiert werden. Die Katalysatorphase kann nach der Reaktion rezykliert werden. Das Konzept überwindet nicht die Probleme der Partikelsuspension und Skalierbarkeit und zieht als weitere Herausforderungen die Phasenaufgabe und -trennung sowie zumindest erhöhte Stofftransportwiderstände im Vergleich zum Gas-Flüssig System mit sich.

2.1.4. Energiedissipation

Um einer möglichen Gaslimitierung entgegenzuwirken, wurden Reaktorkonzepte mit äußeren Kraftfeldern untersucht, in denen durch die zusätzlich aufgebrachte Energie die Phasengrenzfläche und Transporteigenschaften verbessert werden sollen. Relevante Studien zu rotierenden Reaktoren wurden von Visscher et al. in einem Übersichtsartikel zusammengefasst [43].

Suspensionsreaktor

In der Suspensionskatalyse werden Partikelgrößen von üblicherweise weniger als 200 μm in einer Eduktlösung suspendiert und unter Rühren mit einer zusätzlichen Gasphase kontaktiert. Der Phasenkontakt sowie der Wärmeaustausch kann über die Rührerdrehzahl angepasst werden, was durch Einbauten wie Gasverteiler, Strömungsverteiler und Resuspendierer unterstützt wird. Zusätzlich sind interne Porendiffusionswiderstände durch die im Vergleich zu Festbettreaktoren geringe Partikelgrößen verringert, was jedoch eine erschwerte Aufreinigung, besonders bei viskosen Flüssigkeiten, bedingt [44]. Es kommt darüber hinaus zum Abrieb und Agglomeration der Partikel. Weiterhin kann sich die Verweilzeitcharakteristik im kontinuierlichen Betrieb, analog zum POLF-Konzept, nachteilig auf selektive Synthesen auswirken. Ein Teil der eingebrachten Leistung wird des Weiteren in der Erzeugung von Wirbeln dissipiert.

Beschichtete Rührergeometrien

Hervorzuheben sind hier Rührkesselreaktoren mit Rührergeometrien in Form von Monolithen [45] oder katalytischen Schäumen [46]. Die fluiden Phasen verhalten sich hydrodynamisch ähnlich zu Suspensionsreaktoren. Es entfällt jedoch die Auftrennung einer Suspension durch Immobilisierung des Katalysators auf der Rühreroberfläche. Die Katalysatorgeometrie wird langsam durchströmt, da diese einen in Konkurrenz zur Umströmung der Geometrie stehenden Druckverlust erzeugt [43]. Dennoch weisen diese Rührergeometrien die gleichen Vorteile bzgl. Phasenkontaktierung und Wärmeaustausch auf. Die limitierte Katalysatormenge pro Flüssigkeitsvolumen beschränkt jedoch die Raum-Zeit-Ausbeute.

Rotierender Festbettreaktor

In angewinkelten, rotierenden Festbettreaktoren (engl. *inclined rotating tubular fixed bed reactors*) wird eine Festbettschüttung in ein Strömungsrohr integriert. Der Reaktoraufbau ähnelt dem eines RBR, bietet im Vergleich jedoch zwei weitere Freiheitsgrade: der Reaktor wird vertikal mit einem Anstellwinkel zur Richtung der Gravitation ausgerichtet und kann um die Längsachse rotiert werden [7]. Ähnlich zur periodischen Betriebsweise von RBR gibt es bei niedrigen Rotationsgeschwindigkeiten und hohen Anstellwinkeln (stratified und sickle flow) einen zeitlichen Wechsel des Flüssigkeitshold-up um den Katalysator und somit einen alternierenden Phasenkontakt. Steigende Rotationsgeschwindigkeiten rufen steigende Zentrifugalkräfte hervor, wodurch das Strömungsprofil von einer segregierten Gas-Flüssig Strömung bis zu einer Ringströmung (Flüssigkeit außen, Gas innen) manipuliert werden kann. Das Strömungsprofil hängt außerdem vom Anstellwinkel und den Fluidgeschwindigkeiten ab. Die gemessenen Bodenstein-Zahlen sind abhängig von den Betriebsparametern, lagen im untersuchten Bereich zwischen 1 und 22 [47] und liegen in der Größenordnung der einphasigen Laminarströmung in Festbettreaktoren. Härting et al. zeigten eine Leistungssteigerung des Konzepts im Vergleich zum RBR mit der Besonderheit geringer Temperaturspitzen [48]. Für eine segregierte Gas-Flüssig Strömung ist die Leistungssteigerung tendenziell größer. Dies weist Vorteile eines wechselnden Phasenkontakts des Katalysators auf. Der Betrieb erfüllt allerdings nicht die von Datsevich implizierte Änderung des Phasenkontakts mit steigendem Reaktionsfortschritt (siehe Kap. 2.1.1.), weshalb eine geringere oder sogar negative Leistungssteigerung für höhere Umsätze möglich wäre. Weiterhin ist der experimentelle Aufwand hoch und eine numerische Abschätzung der Leistungssteigerung durch die zusätzlichen Freiheitsgrade erschwert.

Rotierende Katalysatorträger in segregierter Strömung

Rotierende Biologische Kontaktoren (RBC, engl. *rotating biological contactors*), welche durch eine segregierte gas-flüssig Strömung einen zeitlich alternierenden Phasenkontakt der Fluide zum Katalysator hervorruft, basieren auf rotierenden Scheiben und finden Anwendung in der Abwasseraufbereitung. Auf den Scheiben, die bis zu einem gewissen Grad in das Abwasser eintauchen, befindet sich ein Biofilm, der durch Rotation abwechselnd die gasförmige (Luft) und flüssige (Abwasser) Phase durchläuft. Der nach der Immersion zurückbleibende Flüssigkeitsfilm besitzt eine hohe Phasengrenzfläche. Bei Reimmersion können die Reaktionsprodukte abgetragen werden. Durch die langsame Umwandlung des Abwassers in Biomasse sind die Rotationsgeschwindigkeiten mit 1-10 Umdrehungen pro Minute gering [49]. Hier liegt auch der Vorteil des Konzepts für diese Anwendung: die geringen Reaktionsraten machen eine Stofftransportlimitierung unwahrscheinlich und die Energiedissipation pro Reaktorvolumen ist vergleichsweise gering.

2.2. Die Utopie eines idealen Phasenkontakts

Aus den genannten Reaktorkonzepten werden generalisierte Tendenzen synthetisiert, die sich vorteilhaft auf die Produktivität eines Reaktors auswirken. Die Ausprägung des Vorteils hängt dabei von dem zu betrachtenden Syntheseproblem ab. Als Beispiel sei die Exothermie einer Reaktion angeführt, bei der je nach Ausgeprägtheit und Maximaltemperatur andere Anforderungen an die Temperaturführung eines Reaktors gestellt werden – generell ist eine präzise Temperaturführung immer vorteilhaft, aber nicht immer nötig.

Die aus den Literaturquellen abgeleiteten maßgeblichen Einflussfaktoren sind in Tabelle 2-1 mit den resultierenden Anforderungen an einen Reaktor unter der Beschränkung auf exotherme, heterogen katalysierte gas-flüssig Reaktionen mit geringer Löslichkeit eines reinen, gasförmigen Edukts aufgelistet.

Tabelle 2-1: Anforderungen an einen idealen Phasenkontaktor bzgl. verschiedener Einflussfaktoren für exotherme, heterogen katalysierte gas-flüssig Reaktionen mit geringer Löslichkeit gasförmiger Edukte.

Einflussfaktor	Anforderungen
Phasenkontakt	<ul style="list-style-type: none"> • eine langfristige oder dauerhafte partielle Benetzung der festen Phase mit flüssigen Reaktanden ist zu vermeiden • beide fluiden Phasen müssen einen geringen Stofftransportwiderstand zu den aktiven Katalysatorstellen erfahren • ein alternierender Phasenkontakt der festen mit beiden fluiden Phasen bietet Vorteile. Es muss dabei eine Manipulation mit steigendem Reaktionsfortschritt stattfinden, um den wechselnden Ansprüchen während der Reaktion gerecht zu werden
Wärmeabfuhr	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturspitzen sind aus sicherheitstechnischer Sicht unerwünscht und limitieren dadurch Produktivität und Selektivität • ein hoher Flüssigkeitshold-up ist gewünscht, da die Wärmekapazität der gasförmigen Phase geringer als die der flüssigen ist • die Wärmeabfuhr kann zusätzlich zum Austausch mit den fluiden Phasen auch über ein definiertes Einstellen der Festkörpergeometrie unterstützt werden
Verhältnis von Phasengrenzfläche zu Energiedissipation	<ul style="list-style-type: none"> • die aufgebrachte Arbeit sollte lediglich zur Schaffung von Phasengrenzflächen aufgebracht und bspw. nicht in Wirbeln dissipiert werden • Rezirkulationen der fluiden Phasen sollte vermieden werden, da dies stets die Dissipation erhöht
Grad an Rückvermischung	<ul style="list-style-type: none"> • für Synthesen mit Selektivproblem ist ein hoher Rückvermischungsgrad zu vermeiden
Katalysatorgröße	<ul style="list-style-type: none"> • um Diffusionswiderständen entgegenzuwirken, sollten möglichst kleine Katalysatorabmessungen gewählt werden; dies jedoch bei gleichzeitig geringen Druckverlusten (Festbett) bzw. guter Abtrennbarkeit (Suspensionen)
Skalierbar	<ul style="list-style-type: none"> • für den industriellen Einsatz sind großtechnische Durchsätze erforderlich, weshalb eine Skalierbarkeit über mehrere Größenordnungen möglich sein muss
Katalysatorbeladung und -geometrie	<ul style="list-style-type: none"> • durch die Proportionalität von Reaktionsrate und Katalysatorbeladung kann bei niedrigen Beladungen die Reaktionsrate geschwindigkeits-limitierend sein. Möglichst hohe Beladungen sollten möglich sein • durch den Einsatz unterschiedlicher Katalysatorgeometrien können Stofftransportprozesse beeinflusst werden, indem die Hydrodynamik der Fluidströmung beeinflusst wird. Der Einsatz unterschiedlicher Geometrien kann demnach vorteilhaft sein
Katalysatorregeneration	<ul style="list-style-type: none"> • erstrebenswert ist eine Abtrennung der Katalysatoren ohne Unterbrechung des Produktionsbetriebs
Modellierung	<ul style="list-style-type: none"> • die Vorhersage der optimalen Betriebsparameter ist gewünscht, was eine Reduktion der Einflussfaktoren bedingt

Da Wechselwirkungen der genannten Faktoren stattfinden, kann ein Konzept nicht alle postulierten Anforderungen gleichzeitig erfüllen. Durch die flüssigkeits- und gasreichen Pulse in RBR ist zwar der jeweilige Phasenkontakt hoch (bzw. der Stofftransportwiderstand gering) und kann über die Phasendauern eingestellt werden, die Wärmeabfuhr ist jedoch durch die geringe Wärmekapazität der Gasphase stark verringert. Wenn zudem Limitierungen im Stofftransport überwunden werden, erhöht dies die effektive Reaktionsgeschwindigkeit und kann Wärmetransportprobleme bedingen.

Die Bedeutung der Einflüsse für die Reaktorleistung der jeweiligen Faktoren ist nicht gleichwertig. Den maßgebenden Stellenwert besitzt der Phasenkontakt. Die in Kap. 2.1.1 zitierten experimentellen Studien belegen eine erhöhte Reaktorleistung durch eine zeitliche Variation des flüssigen Hold-ups, wenn der limitierende Transportschritt zeitweise die gasförmige Komponente umfasst. Dies kann bei geringen Umsätzen flüssiger Reaktanden und geringen Gaslöslichkeiten auftreten. Ein geringer flüssiger Hold-up minimiert den Stofftransportwiderstand des Gases durch die Flüssigkeit an die Oberfläche des Katalysators durch geringe Filmdicken der flüssigen Phase um den Katalysator. Existiert kein flüssiger Hold-up und sind die Poren des Katalysators durch Kapillarkräfte mit Flüssigkeit gefüllt, ist der Transportwiderstand minimal und an der Partikeloberfläche sind Gas und Flüssigkeit im chemischen Gleichgewicht. Zu diesem Zeitpunkt sind Diffusions- oder Reaktionsprozesse im Katalysatorpartikel geschwindigkeitsbestimmend.

Mit steigendem Verbrauch der flüssigen Reaktanden bis zu nahezu vollständigem Umsatz sinkt durch die verringerten Reaktandenkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass der benötigte Eintrag der gasförmigen Reagenz sinkt. Bei bestimmten Arten der Reaktionskinetik unter Adsorptionsprozessen kann eine hohe Gassättigung bei hohem Umsatz der flüssigen Edukte die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich limitieren (s. Kapitel 5.1). Der Stofftransportwiderstand für die Gasphase durch die Flüssigkeit zu den aktiven Zentren des Katalysators kann somit ohne Verlust an Produktivität erhöht werden, um gleichzeitig den durch den Hold-up zur Verfügung stehenden Anteil an flüssigen Reaktanden zu erhöhen. Ein Reaktorkonzept muss der mit dem Reaktionsfortschritt veränderlichen Anforderung flexibel gerecht werden, um einen Vorteil im Vergleich zum industriellen Standard zu erzielen.

Tabelle 2-2 bewertet, inwiefern die diskutierten Reaktorkonzepte den in Tabelle 2-1 gestellten Anforderungen gerecht werden. In Bezug auf den genannten veränderlichen Phasenkontakt identifizieren bisherige Forschungsarbeiten zwar dessen prozessintensivierenden Effekt, schlagen jedoch kein Konzept zur apparativen Umsetzung vor. Es ist somit eine Modifikation eines bestehenden Reaktors oder eine Übertragung des gewonnenen Wissens auf einen neuartigen Ansatz nötig, was im Folgenden diskutiert wird.

Tabelle 2-2: Bewertung der diskutierten Reaktorkonzepte bezüglich verschiedener Einflussfaktoren.

Reaktorkonzept	homogener Phasenkontakt	flexibler Phasenkontakt	Wärmeabfuhr	Phasengrenzfläche zu Energiedissipation	Katalysatorbeladung	Skalierbarkeit	Abtrennung des Katalysators	Katalysator-austausch	Grad der Rückvermischung
Rieselbett (stationär)	-	nein	-/o	-	+	+	+	-	moderat
Rieselbett (instationär)	-	nein	-	-	+	+	+	-	moderat
POLF	+	nein	+	+	+	+	+	-	hoch
Monolithen	o/+	nein	-	o	+	+	+	-	niedrig
POCS	+	ja	+	+	+	o/+	+	-	moderat
G/L/L-Mikroreaktoren	+	nein	+	o	-	-	o	+	niedrig
Suspensionsreaktor	+	nein	+	o	-	+	-	+	hoch
beschichtete Rührer	+	nein	+	o	-	+	+	o	hoch
rotierender Festbettreaktor	+	nein	o/+	+	+	-/o	+	-	moderat
RBC	+	ja	o	+	o	o/+	+	o/+	niedrig
Siphon-Reaktor	+	ja	o/-	+	+	+	+	-/o	niedrig

+ : gut, o : moderat, - : schlecht

2.2.1. Erzeugung eines flexiblen Phasenkontakts

Theoretisch wäre mit POCSs oder RBCs eine Umsetzung des flexiblen Phasenkontakts realisierbar. Bei Ersteren könnte die Strömungsführung durch Änderung der Katalysatorträgergeometrie so angepasst werden, dass die beiden fluiden Phasen segregieren und der fest-flüssig Stofftransport intensiviert wird. Eine Verringerung des Lückengrades über die Reaktorlänge könnte dies bewirken, indem die flüssigen Reaktanden durch Kapillarkräfte in eine bestimmte Richtung gelenkt werden. Anschließend müssten die Phasen redispersiert werden, da es ansonsten durch den Verbrauch der in der Flüssigkeit gelösten gasförmigen Reaktanden zu einer Limitierung im Stofftransport aus der Gasphase kommt. Eine solche praktische Realisierung wäre inflexibel und erfordert detaillierte Informationen zu Reaktions-, Wärme- und Stofftransportprozessen in solchen Strukturen. Besonders letztere sind durch die nötigen tiefgreifenden Geometrievariationen bislang unergründet und scheinen als alleiniges Konzept durch ihre Komplexität und Inflexibilität wenig aussichtsreich, um den gestellten Anforderungen gerecht zu werden.

Größere Vorteile bzgl. Einfachheit und Flexibilität bietet die Übertragung von RBC von biologischen Abbauprozessen auf heterogen katalysierte chemische Synthesen. Dabei müssen Gas und Flüssigkeit eine segregierte Strömung ausbilden. Über die Länge des Reaktors können rotierende Katalysatorgeometrien angebracht werden, die abwechselnd beide fluide Phasen durchlaufen. Mit steigender Flüssigkeitsverweilzeit kann der Gaskontakt verringert werden, indem der Eintauchgrad der Scheiben erhöht wird. Mit Übersetzungen könnte zudem die Rotationsgeschwindigkeit über die Reaktorlänge variiert werden, um die Frequenz der Filmerneuerung zu regulieren. Die Geometrie der rotierenden Katalysatorgeometrie könnte in Form einer archimedischen Schraube gestaltet werden, die gleichzeitig die Funktionen der Flüssigkeitsagitation und des Katalysatorträgers beinhaltet. Mit steigender Rotationsgeschwindigkeit kann allerdings ein Mitrisss der Flüssigkeit und somit ein Aufbruch der segregierten Strömung auftreten. Dies würde die Erneuerung des Flüssigkeitsfilms aufgrund limitierter Relativgeschwindigkeiten von Schraube und Fluid begrenzen. Die bewegliche Katalysatorgeometrie stellt zudem eine apparative Herausforderung dar. Insgesamt wird dieses Konzept als umsetzbar angesehen, jedoch insbesondere aus Gründen der apparativen Umsetzung nicht weiter verfolgt.

In der periodischen Betriebsführung von RBR konnte eine Effizienzerhöhung nachgewiesen werden, allerdings kann dies nicht flexibel auf hohe Umsätze übertragen werden [3]. Zusätzlich attenuieren die Pulse über die Reaktorlänge. Dem könnte eine Unterteilung einer Festbettschüttung in mehrere einzelne Kompartimente mit zwischenliegender Flüssigkeitsverteilung entgegenwirken. Diese Idee wurde bereits von Gupta et al. patentiert [21], allerdings ohne den Ansprüchen eines variablen Phasenkontakts gerecht zu werden.

Die zitierte Veröffentlichung beschreibt einen RBR mit katalytisch aktiver Festbettschüttung und zwischenliegenden horizontalen Ebenen, die jeweils eine periodische Neuverteilung der flüssigen Phase bewirken (s. Abbildung 2-4). Besonders hervorzuheben ist die Art und Weise, wie allein durch die apparative Gestaltung der Ebenen ein inhärent periodisches Auslaufverhalten ermöglicht wird. Die Kernelemente sind Siphon-Rohre in Form von umgedrehten U-förmigen Rohren mit ungleicher Schenkellänge. Fließt die flüssige Phase auf eine der Ebenen, akkumuliert sich diese zunächst. Steigt der Füllstand über den Scheitelpunkt des Siphon-Rohres an, kann die Flüssigkeit die Trennebene verlassen. Wenn der Rohrdurchmesser so gewählt wird, dass Kapillarkräfte dominieren, wird der volle Umfang des Rohres benetzt. Da eine potentielle Höhendifferenz zwischen der übertretenden

Flüssigkeit und dem Flüssigkeitsfüllstand auf der Ebene existiert, führt dies unter Beachtung einiger Gesichtspunkte (siehe Kapitel 3.2) zum vollständigen Entleeren des Flüssigkeitsinhalts. Ein kontinuierlicher Zustrom an flüssiger Phase wird durch jede Trennebene in einen periodisch austretenden Flüssigkeitsstrom transformiert und ein darunter befindliches katalytisches Festbett wird demnach periodisch benetzt. Der Einbau mehrerer Ebenen ermöglicht zwar die Aufrechterhaltung der Variation des flüssigen Hold-ups über die Reaktorlänge, allerdings wird dies mit einer erschwerten radialen Flüssigkeitsverteilung erkauft. Da der Auslauf durch das Siphon-Rohr hydrostatisch getrieben ist, können keine radialen Flüssigkeitsverteiler eingesetzt werden, da diese einen Druckverlust hervorrufen, der wiederum das Auslaufverhalten beeinflusst. Da eine radiale Ungleichverteilung zwangsläufig zu einer ineffizienten Katalysatornutzung führt, wird die Gestaltungsweise des Flüssigkeitsverteilers nach Gupta et al. als ineffizient eingestuft.

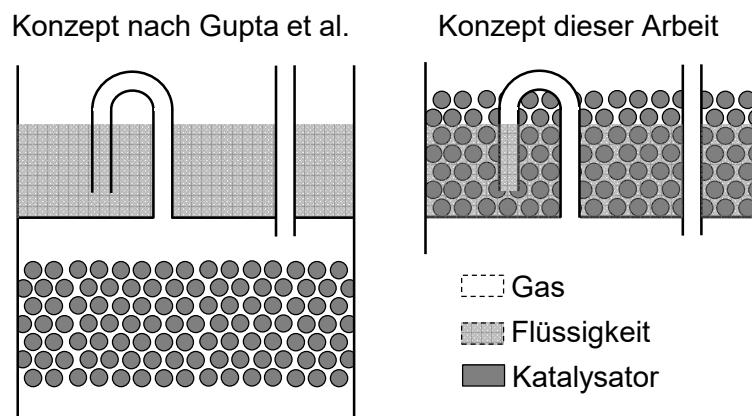


Abbildung 2-4: Übertragung des Konzepts von Gupta [21] und Generierung des Konzepts des SRs. Dimensionen sowie Abstände dienen lediglich der Veranschaulichung.

Die Autoren identifizieren, dass eine Manipulation der Pumpenleistung am Reaktoreingang den äquivalenten Effekt wie eine der Trennebenen hätte. Dieses auf dem Siphon-Effekt basierende Konzept wird lediglich als erste Studie zur periodischen Betriebsführung in RBR zitiert und anschließend nicht erneut aufgegriffen. In allen Folgearbeiten wird die Periodizität über die Pumpenleistung eingestellt und ermöglicht somit keine Manipulation des Phasenkontakts mit steigendem Reaktionsfortschritt. Eine Dokumentation über die Anwendung der Trennebenen im industriellen oder Forschungsmaßstab liegt nicht vor.

Vorstellung eines neuartigen Ansatzes

Zusammenfassend zeigt die Literaturübersicht, dass ein neuartiges Konzept mit homogenem und mit dem Reaktionsfortschritt veränderlichem Phasenkontakt eine Prozessintensivierung zum Industriestandard der Rieselbettreaktoren darstellen kann. Das Konzept nach Gupta et al. kann in einer Abwandlung die gestellten Ansprüche bzgl. des Phasenkontakts erfüllen und gleichzeitig das Problem der radialen Flüssigkeitsverteilung überwinden: dazu wird eine Trennebene mit integrierten Siphon-Rohren nicht zum periodischen Aufgeben des flüssigen Volumenstroms in ein darunter befindliches Festbett verwendet, sondern die Katalysatorschüttung befindet sich unmittelbar auf der Trennebene (s. Abbildung 2-4). Akkumuliert sich nun die Flüssigkeit dort, führt dies zum Fluten des Festbetts und dementsprechend zu einem homogenen fest-flüssig Phasenkontakt. Durch das Auslaufen wird der flüssige Hold-up und somit der Stofftransportwiderstand vom Gas zum Katalysator verringert.

Das Reaktorkonzept, welches den Siphon-Effekt zum periodischen Fluten einer Festbettschüttung verwendet, wird als Siphon-Reaktor (SR) definiert. Ziel dieser Arbeit ist die Überprüfung der Eignung dieses Konzepts zur Prozessintensivierung von exothermen heterogen katalysierten gas-flüssig Reaktionen mit geringer Löslichkeit eines reinen, gasförmigen Edukts. Warum der SR besonders geeignet sein kann, soll anhand einer detaillierten Betrachtung der Gestaltungs- und Funktionsweise sowie der Vor- und Nachteile bei der Verwendung des Konzepts erörtert werden.

2.3. Das Konzept des Siphon-Reaktors

Prima facie stellt die beschriebene Umstrukturierung des Konzepts von Gupta et al. nur einen geringfügigen Eingriff in die apparative Gestaltung dar. Bei detaillierter Betrachtung fällt jedoch auf, dass das hydrodynamische Verhalten des Reaktors signifikant manipuliert wird: die zweiphasige Rieselströmung mit zeitlich variierendem Flüssigkeitsanteil transformiert sich durch die periodische Abfolge von Fluten und Entleeren zu einer partiellen Einphasenströmung.

2.3.1. Apparative Gestaltung und Funktionsweise

Zur Gestaltungsweise einer Ebene im SR wird zwischen innen- und außenliegendem Siphon-Rohr unterschieden. In letzterer Konfiguration wird eine räumliche Trennung des Reaktionsraums und der hydrodynamischen Einbauten erzielt. Durch die hydrodynamische Kopplung beider Räume wird das zyklische Verhalten des flüssigen Füllstands garantiert. Der Katalysator kann in Form einer Partikelschüttung eingebracht werden, es sind aber auch strukturierte Packungen (Monolithen, POCS) möglich, die in Kapitel 3.3 näher betrachtet werden. Zur Nutzung des Siphon-Effekts sind zwei geometrische Ausführungen denkbar. Neben dem bereits vorgestellten Siphon-Rohr in Form eines umgedrehten U's mit ungleicher Schenkellänge ist auch ein Glockensiphon bekannt [21], der aus einem Rohr mit aufgesetzter Kappe besteht (s. Abbildung 2-5). Das Prinzip des letzteren muss dabei nicht zwangsläufig auf Kapillarkräften basieren. Wenn der Durchmesser des inneren Rohrs (s. Abbildung 2-5, Mitte) so groß gewählt wird, dass keine Kapillarkräfte dominieren und der übertretende Volumenstrom groß genug ist, kommt es zur Bildung eines Wandfilms an der Innenseite des Rohrs. Ist dieser Wandfilm dick genug, kann es zu einer radial vollständigen Benetzung des Querschnitts kommen, wodurch das Entleeren eingeleitet werden kann. Diese Bauweise liefert durch den geringeren Druckverlust bei der Durchströmung des Siphon-Rohrs höhere Austrittsgeschwindigkeiten und somit geringere Entleerzeiten.

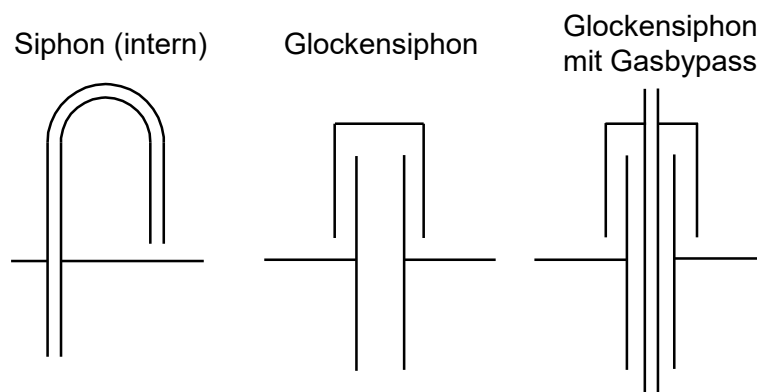


Abbildung 2-5: Verschiedene Ausführungen von Siphon-Rohren. Das Konzept mit Gasbypass wurde in [21] beschrieben.

Bei einem Katalysator in Form eines statistischen Haufwerks und einem innenliegenden Siphon-Rohr beeinflusst der Stutzen den Lückengrad der Schüttung und je nach Verhältnis von Partikelgröße und Wandabstand des Siphon-Rohres werden Randeffekte relevant. Andererseits erlaubt diese Konfiguration eine einfachere Modularisierung. Dazu können mehrere Kompartimente aus Festbettschüttungen gebildet werden, die jeweils über mindestens ein Siphon-Rohr miteinander verbunden sind. Mehrere Ebenen übereinander bilden eine Reaktorkaskade, die über die Ebenenanzahl skalierbar ist und trotzdem den periodischen Phasenkontakt über die Reaktorlänge aufrechterhält.

Die flüssige Phase gelangt entweder mit konstantem oder periodisch variierendem Volumenstrom (s. Kapitel 3.1) auf die Trennebene eines Moduls und kann diese, analog zum Konzept nach Gupta et al., nicht verlassen, bis der Flüssigkeitsfüllstand den Scheitelpunkt des Siphon-Rohres übersteigt. Da sich nun auf der Trennebene die Katalysatorschüttung befindet, wird diese bis zum genannten maximalen Füllstand benetzt. Die Benetzungseigenschaften der involvierten Fluide und der festen Phase bestimmen, ob es zu signifikanten Gaseinschlüssen kommt oder ob das Festbett vollständig mit Flüssigkeit geflutet wird. Eine Flüssigkeitsverteilung über der Katalysatorschüttung jedes Moduls würde eine gleichmäßigere Benetzung beim Durchlaufen der Flüssigkeit durch das Festbett bewirken, ist aber zum Fluten der Schüttung obsolet. Die Bildung von Hot-Spots durch eine ungleichmäßige radiale Phasenverteilung oder eine partielle Benetzung wird durch das Fluten verhindert. Im gefluteten Teil der Katalysatorschüttung sind die fest-flüssig Phasengrenzfläche und der Wärmeaustausch bspw. mit einer temperierten Reaktorwand durch den hohen flüssigen Hold-up groß. In dem Abschnitt der Schüttung mit niedrigem flüssigen Hold-up ist hingegen der Wärmeaustausch schlecht, der Stofftransportwiderstand für das Gas zum Katalysator aber gering. Nachteilig ist, dass der Katalysator über die Füllhöhe einer Kontaktzeitverteilung mit den Phasen unterliegt. Durch den Anstieg des Füllstands erfahren die untersten Partikel eher den Kontakt zur Flüssigkeit als die weiter oben liegenden – das komplementäre Verhalten gilt für die Gasphase. Da sich im Siphon-Rohr kein Katalysator befindet, stellt die darin befindliche Flüssigkeit während des Einlaufens keinen Beitrag zur Reaktorleistung dar.

Beim Auslaufen der Flüssigkeit verbleibt diese teilweise durch Kapillarkräfte in der Katalysatorschüttung. Die Auslaufgeschwindigkeit beeinflusst die Menge an verbleibender Flüssigkeit, wobei sich der Flüssigkeitsinhalt asymptotisch einem Anteil annähert (sogenannten statischer Hold-up), der nur von der Bettstruktur und physikalischen und thermodynamischen Größen der involvierten Phasen abhängt. Beim erneuten Einlaufen der flüssigen Phase wird der statische Anteil durch das Fluten des Festbetts erneuert und umgeht somit das Problem der verringerten Zugänglichkeit des Hold-ups in RBR (s. Kapitel 3.3). Während und nach dem Entleeren sind der flüssige Hold-up und der Stofftransportwiderstand für die Gasphase zum Katalysator minimal. Das Verhältnis von Phasengrenzfläche zu Energiedissipation ist deshalb im SR im Vergleich zum RBR gering, da die Phasengrenzfläche durch das inhärente Ebbe-Flut-Verhalten des Reaktors hervorgerufen wird. Lediglich die potentielle Energie zwischen Sumpf und Kopf der Reaktorkaskade wird dissipiert. Am Austritt eines Siphon-Rohres in die nächste Ebene werden Flüssigkeit und Gasphase kontaktiert, sodass die Flüssigkeit vor dem Kontakt mit dem Katalysator zum Teil vorgesättigt wird. Dies kann zusätzlich mit dem von Gupta et al. vorgestellten Entwurf zur Kombination von Gasbypass und Siphon-Rohr verwendet werden, um die Flüssigkeit beim Übergang in die nächste Ebene durch das Gas zu zerstäuben (s. Abbildung 2-5, rechts).

Hervorzuheben ist, dass das Konzept des SR die charakteristische Hydrodynamik im Gegensatz zu RBR unabhängig vom Gasvolumenstrom aufrechterhält. Denkbar ist ein Betrieb mit einkomponentiger Gasphase, indem der Reaktor lediglich unter Druck gesetzt wird und der einströmende gasförmige Stoffmengenstrom dem Verbrauch der gasförmigen Komponente durch die Reaktion entspricht. Dies minimiert die Kompressionsleistung, die bspw. in RBR zu 70-97% für die Erzeugung der Hydrodynamik sowie der Gaszyklisierung und -kühlung (siehe Kap. 5.7 in [3]) aufgewandt wird.

Die Gasphase kann nicht durch das Siphon-Rohr in die nächste Ebene gelangen. Würden Flüssigkeit und Gas im Gleichstrom durch das Rohr geleitet werden, würde dies selbst bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten die Flüssigkeit mitreißen und eine Akkumulation der Flüssigkeit auf der Trennebene verhindern. Im Gegenstrom blockiert die Flüssigkeit den Durchgang des Gases, sodass jedes Modul mit einem separaten Gasbypass ausgestattet werden muss. Dies ermöglicht den Druckausgleich der Gasphase über- und unterhalb jeder Trennebene. Die Strömungsführung durch den Bypass kann sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom erfolgen. Dieser darf dabei keinen signifikanten Druckverlust für die Gasströmung aufweisen, da dies Auswirkungen auf die Hydrodynamik beim Entleeren der Flüssigkeit hat.

Um den Stofftransportwiderstand der Gasphase mit steigender Verweilzeit flexibel zu variieren, benötigt es mehr als eine einzelne SR-Ebene. Dies wird besonders durch die Tatsache deutlich, dass die Katalysatorschüttung während des Befüllens über die Höhe eine unterschiedliche Kontaktzeit zu den Fluiden erfährt. Diese Kontaktzeitverteilung stellt nicht den (nahezu) optimalen Phasenkontakt dar, der nur durch ein instantanes Fluten und Entleeren (Rechteckbenetzung) des Katalysators erreicht wird. Die Kontaktzeitverteilung kann jedoch in Verbindung mit einer Aktivitätsverteilung, in welcher der Katalysator nur an einer gewissen Höhe der Schüttung positioniert wird (der Rest der Schüttung ist inert), von Nutzen sein. In einer Kaskade aus SR-Modulen kann demnach die Position des aktiven Katalysators sukzessive verändert werden, um mit steigender Verweilzeit unterschiedliche Phasenkontaktzeiten zu erreichen (Vgl. Kapitel 4.3.5 und 5.3.4): die weiter unten liegenden Ebenen können dem bereits verarmten flüssigen Edukt höhere fest-flüssig Kontaktzeiten zum Katalysator bieten, indem dieser im unteren Abschnitt der Schüttung positioniert wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, durch die Geometrie des Siphon-Rohres die Auslaufzeit zu beeinflussen, wobei in einem kaskadierten Aufbau die Auslaufzeit der einen Ebene der Einlaufzeit der nächsten entspricht. Dieses möglicherweise ungewünschte Verhalten kann durch ein zwischenliegendes katalysatorfreies SR-Modul verhindert werden. Dieses Modul hätte somit die Funktion eines Neuverteilers der Flüssigkeit und erlaubt ein flexibles Design der Füllzeiten über die Reaktorlänge. Dieses Zwischenmodul könnte gleichzeitig die Funktion eines Zwischenkühlers erfüllen.

Eine detaillierte Untersuchung des SR ist nach den bisher diskutierten Aspekten als sinnvoll zu betrachten. Im Folgenden sollen zunächst die strömungsmechanischen Grundlagen charakterisiert werden. Dazu wird das Füll- und Entleerverhalten mathematisch beschrieben, experimentell validiert und der Anteil sowie die Zugänglichkeit des flüssigen Hold-ups untersucht.

3. Hydrodynamische Studien

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur hydrodynamischen Beschreibung des Ein- und Auslaufverhaltens im SR dargestellt. Zunächst werden die physikalischen Gegebenheiten für ein periodisches Betriebsverhalten erläutert und dessen mathematische Beschreibung vorgestellt und experimentell validiert. Dabei wird ein einzelnes SR-Modul ohne Packungselement untersucht, dessen Ergebnisse anschließend auf eine Partikelschüttung übertragen werden. Es folgt die Charakterisierung des flüssigen Hold-ups durch Messungen der Verweilzeitverteilung, anhand derer auf den Absolutwert sowie die Austauschfrequenz des Hold-ups unter periodischer Betriebsweise geschlossen werden kann. Untersucht werden Packungselemente in Form von Partikelschüttungen sowie Monolithstrukturen, um die Flexibilität des Konzepts bzgl. der eingebrachten Katalysatorgeometrie zu demonstrieren.

3.1. Qualitative Funktionsweise

Über die Funktionsweise von Siphons herrschte lange Zeit Uneinigkeit trotz des weitläufigen Gebrauchs. Hughes durchsuchte im Jahr 2010 mehrere englischsprachige Wörterbücher nach der Wortdefinition und stieß dabei auf Definitionen, die den Atmosphärendruck für das Entleeren eines höherliegenden in ein tieferliegendes Flüssigkeitsreservoir nach dem Siphon-Prinzip verantwortlich machen [50]. Hughes schreibt, dass keines der Wörterbücher die Gravitation als eigentliche Wirkkraft nennt. Er schlägt eine sog. Kettentheorie als Funktionsweise für den Siphon vor. Das längere Ende der Kette auf einem tieferen Niveau verursache eine höhere Gewichtskraft und ziehe somit die Kette aus einem höherliegenden Reservoir nach. Mit den Elementen der Kette bildete Hughes eine Analogie zu Wasserstoffbrücken in Flüssigkeiten. Mit der Annahme der Gravitation als einzigen Einflussfaktor liegt er allerdings, was nachfolgende Studien belegen [51, 52], falsch, denn auch die potentielle Energie ist nach dem mechanischen Energieerhaltungssatz relevant. Die Studien von Sliško et al. bewiesen dies durch einen Versuchsaufbau, in dem die Flüssigkeit durch den Siphon-Effekt entgegen der Richtung der höchsten Gewichtskraft fließt [52].

Zwischen dem Flüssigkeitsfüllstand im Behältnis und dem Auslass eines mit Flüssigkeit gefüllten Siphon-Rohres besteht eine Höhendifferenz, welche die treibende Kraft des Prinzips darstellt. Der Unterschied in potentieller Energie bewirkt einen Druckgradienten über die Länge des Siphons: da am Ende des Rohres atmosphärischer Druck herrscht und sich eine gewisse Flüssigkeitssäule im langen Schenkel des Rohres befindet, ist der Druck am Scheitelpunkt des Siphons $p_s = p_u - \rho g h_0$. Der Druck am Einlass des Siphons ist durch die darüber befindliche Flüssigkeitssäule größer als p_u , wodurch die Flüssigkeit entgegen der Gravitation nach oben fließen kann. Dies bedingt, dass der Betrieb des Siphons durch den Dampfdruck der Flüssigkeit bzw. eines gelösten Gases limitiert sein kann. Eine Differenz im Atmosphärendruck der beiden Reservoirs würde die Triebkraft des Auslaufens beeinflussen, ist aber durch den hohen Dichteunterschied zwischen Gasen und Flüssigkeiten von keiner praktischen Relevanz. Experimentelle Untersuchungen des Siphon-Effekts im Vakuum widerlegen zudem jeglichen Einfluss des Atmosphärendrucks, solange dieser an beiden Flüssigkeitsreservoirs identisch ist [53].

Wenn der Füllstand im Flüssigkeitsreservoir unter den Einlass des Siphon-Rohres fällt, gelangt die gasförmige Phase aufgrund der geringeren Dichte bevorzugt in den Siphon (Abbildung 3-1a). Die Menge an mitgerissenem Gas hängt dabei von der Sinkgeschwindigkeit des Füllstands ab. Aufgrund der Trägheit der Flüssigkeit im Siphon-Rohr fällt der Flüssigkeitsfüllstand bei hohen Sinkgeschwindigkeiten deutlich unter den Einlass des Rohres und es tritt überwiegend Gas in das Siphon-Rohr ein (Abbildung 3-1b). Dieser Effekt wird mit steigender Rohrlänge nach dem Scheitelpunkt verstärkt.

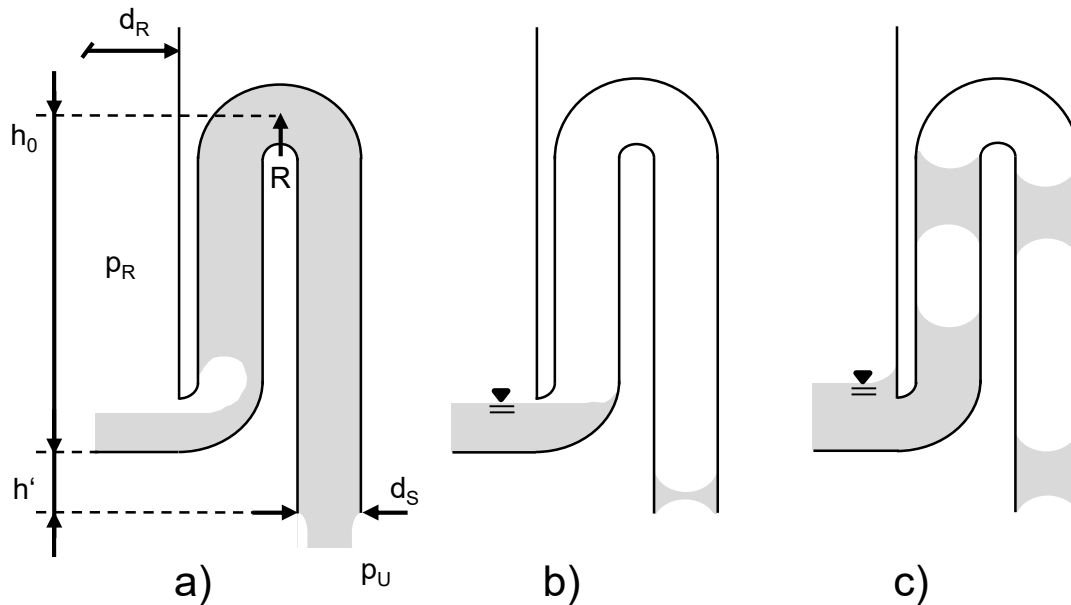


Abbildung 3-1: a) SR mit seinen charakteristischen Dimensionen und externem Rohr zum Ende des Entleervorgangs sowie die Phasenverteilung bei b) hohen und c) niedrigen Sinkgeschwindigkeiten. Die beiden Krümmungsradien des Siphon-Rohrs sind identisch. Für die Modellierung befindet sich $h=0$ auf der Höhe des Ausgangs des Siphon-Rohrs.

Liegt ein zweiphasiges Gemisch im Siphon-Rohr vor, ist der Flüssigkeitsfüllstand im Reservoir während des Einlaufens mit dem Auslass des Siphon-Rohres hydrodynamisch gekoppelt. Während des Befüllens wird die Zweiphasenströmung aus dem Stutzen verdrängt. Der Umschlagspunkt zwischen Befüllen und Entleeren hängt vom Druck am Scheitelpunkt ab. Der dortige Druck wird durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit nach dem Scheitelpunkt (und Kapillarkräfte) beeinflusst. Mit sinkendem Gasanteil nach dem Scheitelpunkt des Siphon-Rohres herrscht dort demnach ein größerer Unterdruck, welcher die Triebkraft für einen Umschlag zwischen Befüllen und Auslaufen erhöht – es ist weniger hydrostatischer Druck (weniger Füllhöhe) im Reservoir nötig, um die Flüssigkeit über den Scheitelpunkt zu befördern und ein Auslaufen einzuleiten. Dieses Verhalten ist unerwünscht, da nicht das vollständige Reaktorvolumen bis zum Scheitelpunkt des Rohres genutzt werden kann. Nennenswert ist, dass das Verhalten nur für eine kontinuierliche Flüssigkeitszugabe und für die erste Ebene einer Kaskade aus SR relevant ist. Eine detaillierte Vorhersage des maximalen Füllstands ist aufgrund des statistischen Verhaltens dieses Prozesses und durch die vielparametrischen Einflüsse komplex und geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Notwendig ist die systematische Analyse des charakteristischen Auslaufverhaltens bzw. des zeitlichen Höhenverlaufs im Flüssigkeitsreservoir, um ein zuverlässiges mathematisches Modell zur Vorhersage des Flüssigkeitsfüllstands zu erlangen. Besonderer Fokus wird dabei auf den Einfluss von Druckverlusten durch die Geometrie des Siphon-Rohres und Ein- und Austrittseffekte gelegt.

3.2. Quantitative Charakterisierung

Die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs des Flüssigkeitsfüllstands ist eine elementare Grundlage zur Studie des SR. Die Einlaufzeit hängt dabei lediglich vom eintretenden Volumenstrom, den geometrischen Abmessungen des Flüssigkeitsreservoirs und dem freien Flüssigkeitsvolumen ab. Es wird im Folgenden die mathematische Beschreibung des Auslaufverhaltens angestrebt und anschließend ein Versuchsaufbau beschrieben, bei dem der zeitliche Verlauf des Füllstands in einem Flüssigkeitsreservoir optisch verfolgt und quantifiziert werden kann. Ein Vergleich der theoretischen Berechnungen und den experimentellen Ergebnissen demonstriert die Anwendbarkeit des erarbeiteten mathematischen Modells.

3.2.1. Mathematische Beschreibung

Wird ein leeres Flüssigkeitsreservoir mit einem konstanten Volumenstrom befüllt, steigt der Füllstand in diesem sowie im damit verbundenen Siphon-Rohr an. Dieser Abschnitt des Siphon-Rohres muss nicht zwangsläufig durch Kapillarkräfte dominiert sein. Letztendlich ist entscheidend, dass am höchsten Punkt des Siphon-Rohres der Scheitelpunkt ist, sodass die gasförmige Phase vollständig aus dem mit dem Flüssigkeitsreservoir verbundenen Teil des Siphon-Rohres verdrängt wird. In dem hier behandelten Aufbau dominieren überall im Rohr Kapillarkräfte. Theoretisch kann dies dazu führen, dass der Füllstand im Reaktor schneller ansteigt als im Siphon-Rohr, da letzteres durch den deutlich geringeren Durchmesser einen Druckverlust für die Strömung hervorruft. In allen praktisch relevanten Fällen tritt dies jedoch nicht auf, besonders da das hydrostatische Gleichgewicht mit einem geringeren Füllstand im Reservoir erreicht wird. Trotzdem herrscht durch die Kapillarität und somit abhängig vom Kontaktwinkel, der Oberflächenspannung und dem Rohrradius ein unterschiedlicher Füllstand im Reaktor und im Siphon-Rohr.

Vom Scheitelpunkt bis zum Auslass des Siphon-Rohres müssen Kapillarkräfte dominieren. Der kritische Radius, unter dem sich die charakteristische Pfropfenströmung ausbildet, kann nach Cai et al. durch eine Energieminimierung der Flüssigkeitsoberfläche unter dem Einfluss von Gravitation zu Gleichung (3-1) mit der Oberflächenspannung σ und dem Phasenkontaktwinkel ϕ bestimmt werden [54].

$$r_K = \sqrt{\frac{\sigma \cos(\phi)}{\rho g}} \quad (3-1)$$

Nach dem Scheitelpunkt muss diese Bedingung für den Stutzen stets erfüllt sein. Übertritt die Flüssigkeit den Scheitelpunkt, wird sie in Analogie mit dem klassischen Physikproblem der schiefen Ebene mit der Hangabtriebskomponente der Gravitation beschleunigt und durchläuft den 90° Bogen des Rohres. Anschließend wird sie bei senkrechter Ausrichtung des Stutzens vollständig der Gravitation ausgesetzt. Die Triebkraft des Fallens der Flüssigkeitsfront ist die (mit dem weiteren Fall steigende) potentielle Höhendifferenz sowie die Gravitation. Dem Fall entgegen wirken die Druckverluste durch Ein- und Austrittseffekte, die Krümmer und Reibung mit der Rohrwand. Prinzipiell kann das Fallen der Flüssigkeitsfront zur mathematischen Beschreibung des Auslaufverhaltens mit berücksichtigt werden. Allerdings liegt die Zeitskala im Bereich einer Zehntelsekunde (unter Vernachlässigung der Rohrreibung und des Luftwiderstands ist $t_{Fall} = \sqrt{h_{Fall}/g}$) und eine

Vernachlässigung des Fallens der Flüssigkeit führt in dieser Zeit lediglich zum Überschätzen des Druckverlusts. Eine detailliertere Betrachtung zeigte dies zudem auch experimentell [55], wodurch eine Vernachlässigung des Fallens der Flüssigkeitsfront gerechtfertigt werden kann.

Bei kontinuierlicher Betriebsweise stellt sich nicht zwangsläufig ein zyklisch periodischer Füllstands-Zeit-Verlauf ein. Ein stationärer Flüssigkeitsfüllstand wird während des Auslaufens erreicht, wenn der ein- und austretende Volumenstrom identisch sind. Während des Auslaufens sinkt die Triebkraft der potentiellen Höhendifferenz (und somit der austretende Volumenstrom), die zusätzlich durch den Druckverlust der Rohrleitung vermindert wird. Das gewünschte, inhärent periodische Fluidverhalten stellt sich ein, wenn die Triebkraft am Minimum, also am niedrigsten möglichen Füllstand, noch groß genug ist, um einen größeren austretenden als eintretenden Volumenstrom zu gewährleisten. Wird also bei vorgegebener Siphon-Geometrie der zugegebene Volumenstrom von Null an erhöht, wandert die stationäre Füllhöhe h_{stat} von außerhalb ($0 < h_{stat} \leq h'$) in den Reaktor ($h' < h_{stat}$) (Vgl. Abbildung 3-1). Nur für ersteren Fall ist ein inhärent periodisches Füll- und Entleerverhalten zu erwarten. Eine detaillierte mathematische Beschreibung des Auslaufens ist somit zur Abschätzung des Betriebsfensters unter kontinuierlicher Flüssigkeitsförderung in die erste SR-Ebene notwendig.

Der Fluss durch ein vollständig gefülltes Siphon-Rohr wird, analog zur Literatur [51, 52], mit der Stromfadentheorie nach dem mechanischen Energieerhaltungssatz von Bernoulli beschrieben. Im Gegensatz zu den zitierten Literaturstellen werden hier zusätzlich Trägheitseffekte und Strömungsdruckverluste mit berücksichtigt. Wird die Geometrie des Siphons analog zu Abbildung 3-1 betrachtet und ist der Reaktor zwischen Füllstand im Flüssigkeitsreservoir und dem Auslass des Siphons gasfrei, ergibt sich Gleichung (3-2).

$$\int_{h(t)}^{h'} \frac{du_R}{dt} ds + \int_0^L \frac{du_S}{dt} ds + \frac{1}{2}(u_S^2 - u_R^2) + \frac{(p_S - p_R)}{\rho} - gh(t) + \frac{\Delta p}{\rho} = 0 \quad (3-2)$$

Die Geschwindigkeiten u_R und u_S sind über die Kontinuitätsgleichung unter der Annahme einer konstanten Dichte miteinander verbunden, wobei u_R die interstitielle Geschwindigkeit darstellt. Die Querschnittsfläche des Reaktors A_R ist durch die Krümmungen am Einlass und am Scheitelpunkt eine Funktion der Reaktorhöhe, wird jedoch als konstant betrachtet.

$$u_R A_R = u_S A_S \quad (3-3)$$

Zudem kann das gesamte Flüssigkeitsvolumen bilanziert werden.

$$\frac{dV_R}{dt} = \frac{d}{dt}(h(t)A_R) = \dot{V}_{ein} - \dot{V}_{aus} \quad (3-4)$$

Unter der Annahme, dass sich die Geschwindigkeit entlang der Weglängen der Trägheitsterme nicht ändert und eines konstanten eintretenden Volumenstroms \dot{V}_{ein} folgt eine nichtlineare, gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung zur Beschreibung des zeitlichen Höhenverlaufs im Flüssigkeitsreservoir. Diese kann durch Überführung in ein Differentialgleichungssystem erster Ordnung numerisch gelöst werden.

$$\begin{aligned} \frac{d^2 h(t)}{dt^2} \left(h(t) - h' - \frac{A_R}{A_S} L \right) + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{A_R}{A_S} \right)^2 - 1 \right) \left(\frac{\dot{V}_{ein}}{A_R} - \frac{dh(t)}{dt} \right)^2 - gh(t) \\ + \frac{(p_S - p_R)}{\rho} + \frac{u_S^2}{2} \left(\lambda_R \frac{L}{d_S} + \sum \zeta_i \right) = 0 \end{aligned} \quad (3-5)$$

Der Druckverlustterm in Gleichung (3-2) bezieht sich auf die Strömungsgeschwindigkeit u_s im Siphon-Rohr und wird unterteilt in Rohrreibung und die jeweiligen geometriebedingten Verluste analog zu Tabelle 3-1. Der Reibungsbeiwert λ_R ist für eine laminare Strömung angegeben, kann aber auch für eine turbulente Strömung bspw. nach Blasius [56] abgeschätzt werden. Die Druckverlustbeiwerte für die Krümmer können aufsummiert werden, wenn dazwischen $\geq 10d_s$ Wegstrecke liegt.

Tabelle 3-1: Berechnungsgleichungen zur Druckverlustbestimmung.

Druckverlust	Berechnung	Quelle
Rohrreibung	$\lambda_R = 64/Re$	[56]
Eintritt	$\zeta_{ein} = 0,5$	[57]
Austritt	$\zeta_{aus} = 1$	[57]
90° Krümmer	$\zeta_{90} = \frac{12,8}{\sqrt{R/d_s}} \lambda$	[58]
180° Krümmer	$\zeta_{180} = 1,2 \cdot \zeta_{90}$	[58]

Zur Abschätzung der stationären Füllhöhe h_{stat} ergibt sich aus Gleichung (3-5) unter stationären Bedingungen die im Folgenden genannte Berechnungsgleichung. Es sei erwähnt, dass für den maximal gewünschten Volumenstrom die Bedingung $h' \gg h_{stat}$ gelten sollte, da der Übergang zwischen stationärem und instationärem Fluidverhalten experimentell keine definierte Grenze darstellt und sich bei Höhen (bzw. eingehenden Volumenströmen) nahe h_{stat} das Betriebsverhalten durch den Flüssigkeitsanteil im Siphon-Rohr nach dem Auslaufen deutlich ändert.

$$h_{stat} = \frac{1}{2g} \left(\left(\frac{A_R}{A_S} \right)^2 - 1 \right) \left(\frac{\dot{V}_{ein}}{A_R} \right)^2 + \frac{(p_S - p_R)}{\rho g} + \frac{u_S^2}{2g} \left(\lambda_R \frac{L}{d_s} + \sum \zeta_i \right) \quad (3-6)$$

Theoretisch erlaubt der SR die Messung von Druckverlustbeiwerten, indem für verschiedene \dot{V}_{ein} die stationären Flüssigkeitsfüllstände vermessen werden. Letztere werden allerdings nur asymptotisch erreicht, da die Triebkraft für $h(t) \rightarrow h_{stat}$ asymptotisch gegen Null läuft.

Im Folgenden werden Versuche zur experimentellen Validierung der in Gleichung (3-5) und Tabelle 3-1 genannten Methodik zur Berechnung des zeitlichen Höhenverlaufs vorgestellt. Dies wird durch optische Aufnahmen des Flüssigkeitsfüllstands angestrebt.

3.2.2. Versuchsaufbau und -durchführung

Konstruiert wurde ein SR mit außenliegendem Siphon, um eine ungestörte Beobachtung des Flüssigkeitsreservoir zu gestatten. Aus selbem Grund befindet sich der Einlass der Flüssigkeit am Boden des Moduls, um eine automatisierte Auswertemethodik durch eine von oben eintretende Flüssigkeit nicht zu stören. Die geometrischen Abmessungen des Reaktormoduls sind in Tabelle A-1 aufgeführt. Die Dimensionen wurden so gewählt, dass das Flüssigkeitsvolumen im Siphon-Rohr durch $d_R/d_s = 15$ vergleichsweise gering ist, aber trotzdem die Zeit zum Befüllen des Reaktors zur Minimierung des experimentellen Aufwands gering gehalten wird. Zusätzlich wurde mit $h' > 50h_{stat}$ ein geringer Gasanteil im Siphon-Rohr nach dem Auslaufen erzielt.

Auf der Oberfläche des Reaktormoduls wurde Millimeterpapier aufgebracht, um durch Videoaufnahmen der Versuche nachträglich den zeitlichen Verlauf des Füllstands auszuwerten. Ein grüner Referenzstreifen wurde zur automatisierten Auswertung der Versuche angebracht. Dieser hat eine definierte Länge von 100 mm und ermöglicht die

Umrechnung von Pixeln der Videoaufnahme in physikalische Längeneinheiten. Nach der Aufnahme wurde das Video mittels Matlab in Einzelbildern analysiert. Dazu wurden diese in die verschiedenen Farbanteile zerlegt und binarisiert (s. Abbildung 3-2). Ein Ausschnitt des Reaktors diente dazu, den Flüssigkeitsfüllstand mit Hilfe des Referenzmessstreifens zu quantifizieren.

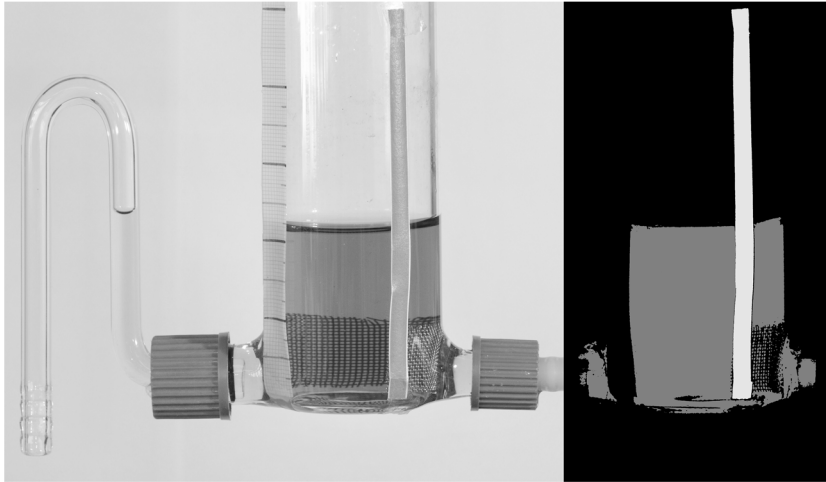


Abbildung 3-2: Fotografische Aufnahme des SR (links) mit eingefärbter Flüssigkeit, einem Referenzstreifen, Millimeterpapier und einem Rückhaltenetz. Die Flüssigkeit tritt über den rechtsseitigen Stutzen in den Reaktor ein. Nach der Binarisierung (rechts) wird anhand der bekannten Größe des Referenzstreifens (hellgrau) der Flüssigkeitsfüllstand (dunkelgrau) ermittelt.

Die Doppelkolben-Spritzenpumpe *Syrdos2* von *Hi-Tec Zhang* wurde zur Aufgabe der flüssigen Phase verwendet. Ein möglichst exakter Volumenstrom ist für diesen Versuchsaufbau essentiell, da sich eine Schwankung im Volumenstrom direkt auf die Zielgröße des Höhe-Zeit-Verlaufes auswirkt. Des Weiteren ist die Positionierung des Siphon-Rohres bedeutungsvoll – die Höhe seines Scheitelpunktes bestimmt den maximalen Füllstand im Flüssigkeitsreservoir. Durch die geringe Absoluthöhe des Stutzens von ca. 70 mm führen Schwankungen durch die händische Positionierung des Rohres von wenigen Millimetern bereits zu messbaren relativen Abweichungen der Füll- und Entleerzeiten. Um das mathematische Modell zu validieren, wurden zwei Eingangsparameter des Modells gewählt, welche aus den experimentellen Daten ermittelt wurden. Die Steigung des Höhe-Zeit-Verlaufs während des Befüllens erlaubt bei bekanntem Reaktorquerschnitt die Ermittlung des mittleren Volumenstroms. Die maximale Steighöhe wurde aus der maximalen Füllhöhe bestimmt. Diese aus dem Befüllvorgang resultierenden Daten wurden dann zur Berechnung des Auslaufverhaltens verwendet, was die Messfehler bei der Höhenbestimmung und Fehlkalibrierungen der Pumpe umgeht. Das Modell muss nun aus diesen Daten extrapolieren, was nur mit den Messdaten übereinstimmen kann, wenn es alle relevanten Faktoren berücksichtigt.

Die Versuche wurden bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur durchgeführt. Da wie bereits erwähnt lediglich die Druckdifferenz oberhalb des Flüssigkeitsreservoirs und am Auslass des Siphon-Rohres ausschlaggebend ist, hat der Absolutdruck keinen Einfluss auf die hydrodynamische Betriebsweise. In diesem Aufbau wurde zudem auf einen konvektiven Gasstrom und somit einen Gasbypass verzichtet, da ausschließlich das hydrodynamische Verhalten der flüssigen Phase im Siphon-Rohr untersucht werden soll. Verwendet wurde vollentsalztes Wasser mit einem geringen Volumenanteil (<1 Vol%) an blauer Tinte.

3.2.3. Erste Periode, keine Packung

Im ersten Versuchsabschnitt wurde isoliert das erste Befüllen und Entleeren einer leeren Reaktorebene vermessen. Zwischen zwei Versuchen wurde die Flüssigkeit aus dem Reaktor und dem Stutzen mittels Druckluft entfernt. Die Volumenströme von 10, 20, 50, 80 cm³·min⁻¹ wurden jeweils vierfach reproduziert. Abbildung 3-3 zeigt exemplarisch jeweils einen experimentell ermittelten und simulierten Höhen-Zeit-Verlauf für jeden dieser Volumenströme.

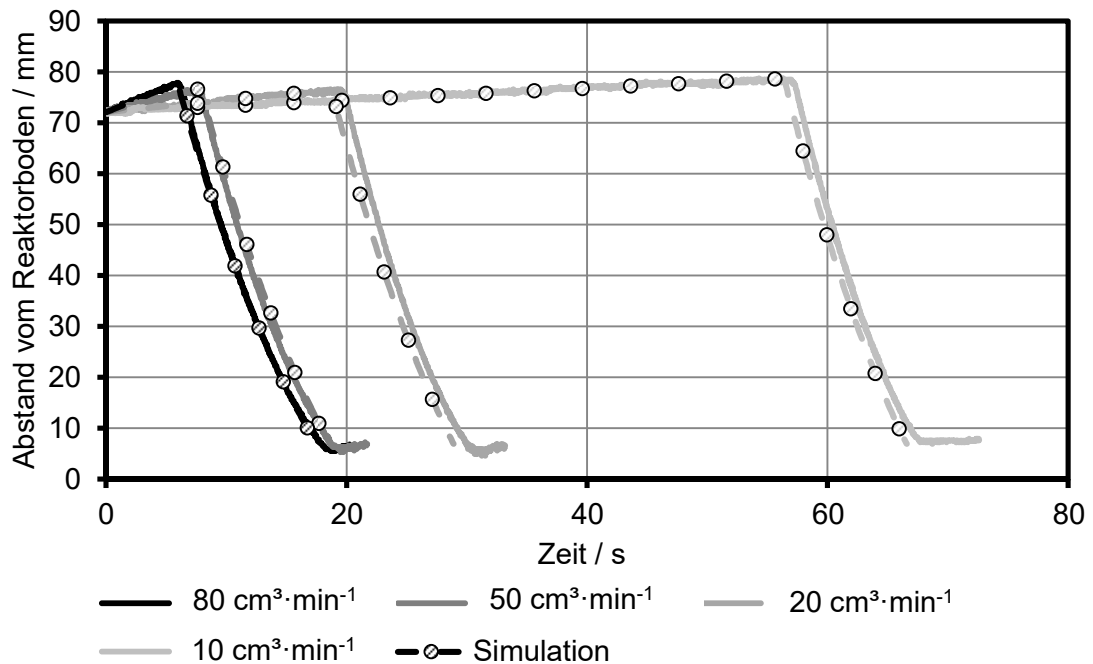


Abbildung 3-3: Zeitliche Höhenverläufe des Abstands Füllstand-Reaktorboden (nicht Füllstand-Koordinatenursprung wie in Abbildung 3-1a definiert) im Vergleich zwischen Theorie und Experiment für vier verschiedene Volumenströme.

Der Vergleich zwischen experimentellen und numerischen Daten zeigt, dass mit dem aufgestellten Modell der zeitliche Höhenverlauf reproduziert werden kann. Dazu wurden der Volumenstrom aus der Steigung während des Befüllens und der maximale Füllstand aus den Messwerten ermittelt. Letzteres ist nötig, da sich die Ausrichtung des Siphon-Rohres durch den flexiblen Aufbau und das Entfernen der Flüssigkeit mit Druckluft zwischen den Versuchen im Bereich von 3 mm in der Höhe änderte. Eine Übereinstimmung mit der Höhe des Scheitelpunkts im Versuchsaufbau ist gegeben, dient allerdings nur als Abschätzung der Umschlagshöhe. Lediglich bei hohen Steiggeschwindigkeiten während des Befüllens kann der Füllstand im Reaktor die Höhe des Scheitelpunkts übersteigen. In diesem Fall ist die Abweichung der zeitlichen Vorhersage aufgrund der schnellen Änderungsraten absolut gesehen gering. Demnach ist besonders bei geringen Steiggeschwindigkeiten (geringen Volumenströmen oder hohen Querschnittsflächen) eine exakte Kenntnis der Höhe des Scheitelpunkts notwendig, da bereits kleine Höhenänderungen Unterschiede der Füllzeit im Sekundenbereich hervorrufen. Mit dem Weg-Zeit-Gesetz kann eine vorgegebene zeitliche Toleranz mit der Steiggeschwindigkeit in eine Höhentoleranz zur Positionierung des Scheitelpunkts überführt werden. Um ein Auslaufen des SR zu garantieren ist nicht die Förderzeit, sondern das dem Reservoir hinzugefügte Flüssigkeitsvolumen das Kriterium der Wahl.

3.2.4. Erste Periode, statistische Partikelschüttung

Der in Kapitel 3.2.2 beschriebene Versuchsaufbau wurde um ein Drahtgeflecht zum Partikelrückhalt am Eingang des Siphon-Rohres erweitert. Im Reservoir wurden nichtporöse Glassphären mit den Durchmessern 3, 4 und 5 mm zugegeben. Die Schüttung reichte jeweils vom Boden des Reaktors bis 20 mm über den Scheitelpunkt hinaus und wurde zwischen den Versuchen entnommen und getrocknet.

Neben der Berücksichtigung der bereits vorgestellten Druckverluste durch Rohrreibung, Krümmer sowie Ein- und Auslauf wurden diese nun um die Partikelschüttung als zusätzlichen Druckverlust erweitert. Dazu wird die Ergun-Gleichung verwendet [56], wobei die Länge der durchströmten Schüttung $L_{Schütt}$ direkt proportional zum Flüssigkeitsfüllstand ist.

$$\frac{\Delta p_{Ergun}}{\rho} = \frac{L_{Schütt}}{d_P} \left(150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\eta}{d_P \rho} u_{R,leer} + 1,75 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} u_{R,leer}^2 \right) \quad (3-7)$$

Die Porosität kann nach Gleichung (3-8) ermittelt werden [59].

$$\epsilon = 0,375 + 0,34 \frac{d_P}{d_R} \quad (3-8)$$

Zur Abschätzung der Relevanz des Strömungsdruckverlusts wird der Druckverlust der Schüttung Δp_{Ergun} ins Verhältnis zu den Druckverlusten durch Krümmer und Rohr Δp_S gesetzt. Hierbei ist eine Abschätzung für u_{Leer} nötig. Diese wird mit der Gleichung nach Toricelli für den Grenzfall einer reibungsfreien Strömung mit $A_R/A_S \rightarrow \infty$ berechnet, da diese auch bei komplett reibungsfreier Strömung nicht überschritten werden kann. Es ergibt sich aus Gleichung (3-5) mit Tabelle 3-1 und Gleichung (3-7) eine Berechnungsgleichung zur Abschätzung der Relevanz des Strömungsdruckverlusts durch die Festbettschüttung.

$$\frac{\Delta p_{Ergun}}{\Delta p_S} = \frac{1}{32} \frac{L_{Schütt}}{L} \frac{d_S^2 A_S}{d_P^2 A_R} \frac{1}{\left(1 + 2,2 \frac{12,8}{\sqrt{R/d_S}} \frac{d_S}{L} \right)} \left(150 \frac{(1-\epsilon)^2}{d_P \epsilon^3} + 1,75 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{\rho A_S}{\eta A_R} \sqrt{2gh_0 d_P} \right) \quad (3-9)$$

Für den hier untersuchten Versuchsaufbau führt die Schüttung zu einer maximalen Druckverlusterrhöhung von 5%, weshalb dieser in der Gesamtbetrachtung des Auslaufverhaltens eine untergeordnete Rolle spielt, insbesondere in Anbetracht der experimentell beobachteten Messschwankungen.

Die Darstellung des zeitlichen Höhenverlaufs bei $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ eintretendem Volumenstrom in Abbildung 3-4 zeigt Abweichungen der maximalen Füllhöhe der drei experimentellen Messkurven von ca. 6 mm auf, obwohl die maximalen Füllhöhen der jeweils dreifach reproduzierten Versuche geringer sind (Differenzen von maximal 3 mm). Es ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Füllstandshöhe und dem Partikeldurchmesser zu erkennen, obwohl die verschiedenen Durchmesser unterschiedliche Kapillardrücke hervorrufen, die das Füllstandsverhältnis zwischen Reservoir und Siphon-Rohr beeinflussen. Die Abweichungen der Füllzeiten sind statistisch signifikant und in zwei Einflüssen begründet. Zunächst bildet die Messmethode lediglich den Füllstand nahe der Reaktorwand ab, welcher sich somit durch die lokale Porosität im Vergleich zum Kern der Schüttung unterscheidet [60]. Eine lokale Messung ist aufgrund der statistisch angeordneten Partikel zudem mit einem systematischen Fehler behaftet. Weiterhin wird die Porosität der Schüttung

durch das niedrige Verhältnis von Reaktor- zu Partikeldurchmesser beeinflusst ($d_R/d_P \geq 5$), was zusammen mit Variationen im Volumenstrom zu verschiedenen Steigungen während des Befüllens führt und den Einfluss eines unterschiedlichen Kapillardrucks in Wandnähe verstärkt. Ist die Maximalhöhe durch Ermittlung aus den Messdaten bekannt, sind Theorie und Experiment in guter Übereinkunft.

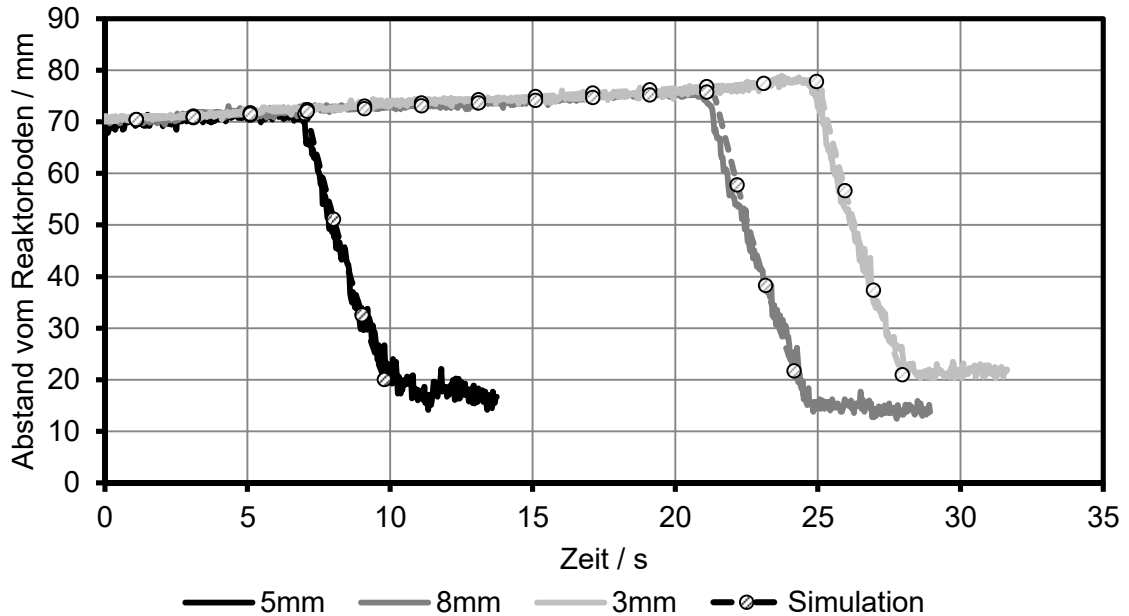


Abbildung 3-4: Zeitliche Höhenverläufe des Abstands Füllstand-Reaktorboden (nicht Füllstand-Koordinatenursprung wie in Abbildung 3-1a definiert) im Vergleich zwischen Theorie und Experiment für drei verschiedene Partikeldurchmesser.

Die Experimente verdeutlichen, dass zum garantierten Auslaufen des Reaktors nicht die Förderzeit, sondern das geförderte Volumen das maßgebliche Kriterium sein muss. Für ein gleichmäßiges und zeitlich definiertes Fluten einer Füllkörperschüttung ist die Zugabe eines Absolutvolumens in einer definierten Zeit vorzunehmen. Zudem ist $d_R/d_P > 24$ sicherzustellen, um Randeffekte zu minimieren [61].

In Abbildung 3-4 kann weiterhin die Variation der minimalen Höhe nach Beendigung des Auslaufens beobachtet werden. Dies ist einer Kurzschlussströmung entlang der Reaktorwand nahe des Einlasses des Siphon-Rohres zuzuordnen. Da bei Kugelschüttungen in Wandnähe durch den punktförmigen Kontakt zwischen Partikel und Wand die Porosität eins beträgt, herrscht dort der geringste Druckverlust für die Strömung. Dies steht einem konkurrierenden Druckverlust einer Strömung durch das Partikelbett gegenüber, welcher aufgrund der niedrigeren Porosität einem geringeren Druckverlust bei einer Durchströmung unterliegt. Bei kleinen Partikeldurchmessern ist dieser Druckverlust tendenziell größer und eine Kurzschlussströmung tritt früher während des Auslaufens ein. Bei den in Abbildung 2-5 vorgestellten Gestaltungsweisen des Siphon-Rohres wird dieses Verhalten sowohl für innen- wie auch außenliegende Stutzen erwartet, da durch die Außenwand des Siphon-Rohres inhärent die Möglichkeit zur Bildung einer Kurzschlussströmung geboten wird. Eine Umgestaltung, in welcher der Druckverlust an der Außenseite des Siphon-Rohres künstlich erhöht wird bspw. durch eine Rohroberfläche in Form einer Schlaucholive, könnte das Problem minimieren.

Optisch wurde festgestellt, dass das Fluten des Festbetts nicht maßgeblich durch Lufteinschlüsse unterhalb des Flüssigkeitsfüllstands beeinflusst wird. Dies wird zudem durch

Messung der austretenden Massen und einem Vergleich zu theoretisch berechneten Werten mittels der maximalen Füllhöhe, des Durchmessers und der Porosität in Kapitel 4.3.2 belegt.

Bei kleineren Partikeldurchmessern kann der Strömungsdruckverlust durch die Partikelschüttung relevant sein. Dies impliziert die Fragestellung, welche Partikelgrößen im SR einsetzbar sind. Aus reaktionstechnischer Sicht ist eine Minimierung der Partikelgröße zur Verringerung der diffusiven Transportwiderstände im Katalysator sinnvoll. Das Hauptargument gegen kleine Partikelgrößen in RBR ist die damit einhergehende Erhöhung der Energiedissipation durch den induzierten Strömungsdruckverlust. Diese Proportionalität kann nicht auf den SR übertragen werden, da in diesem lediglich die potentielle Energie dissipiert wird und kein weiterer Energieeintrag notwendig ist, um die charakteristische Hydrodynamik zu gewährleisten. Eine erhöhte Energiedissipation durch kleinere Partikeldurchmesser führt lediglich zur Verringerung der Auslaufgeschwindigkeit und somit zu einer größeren Abweichung einer zeitlichen Rechteckbenetzung der Partikel. Zusätzlich muss ein Partikelrückhalt vor dem Einlass des Siphon-Rohres angebracht werden, der einen zusätzlichen Druckverlust erzeugt. Dies kann zur Verschiebung der stationären Füllhöhe h_{stat} nahe dem Reaktorboden oder innerhalb des Reaktors führen. Dem kann mit einer Erhöhung des potentiellen Höhenunterschieds entgegengewirkt werden und stellt keine Limitierung der Partikelgröße dar. Bei kleinen Partikelgrößen <1 mm ist zu erwarten, dass es bei einer Befüllung des SR-Moduls von oben zu einer zeitlichen Verzögerung des Flutens der Schüttung kommt und die Flüssigkeit zunächst an der Reaktorwand entlang fließt. Dies kann eine Limitierung des SR-Betriebs darstellen, da bei einer ungleichmäßigen Flutung das periodische Verhalten des Reaktors durch Lufteinschlüsse gestört werden kann. Eine Flüssigkeitszugabe am Reaktorboden bspw. durch ein separates Kompartiment könnte dies verhindern, würde aber trotzdem zu einer zeitlichen Verzögerung der Flüssigkeitsausbreitung in der Schüttung führen. Ein minimaler Partikeldurchmesser hängt demnach vom jeweiligen Problem ab und kann nicht generalisiert angegeben werden.

3.2.5. Betrieb konsekutiver Perioden und Kaskaden

Da die Sinkgeschwindigkeit asymptotisch gegen den Wert null strebt, wenn sich $h(t)$ der stationären Füllhöhe annähert, sinkt der Gasanteil nach Beendigung des Auslaufens und demnach auch die maximale Füllhöhe einer konsekutiven Periode. Geringe Sinkgeschwindigkeiten führen zu einem geringen Unterschwingen im Flüssigkeitsreservoir, wodurch während des Umschaltens zwischen Befüllen und Entleeren weniger Gas in den Stutzen gelangt. Zur Minimierung dieses Effekts muss $h' \gg h_{stat}$ mit h_{stat} nach Gleichung (3-6) gewählt werden. Ein Gasanteil analog zu Abbildung 3-1b ist dabei unproblematisch, reproduzierbar und modellierbar, da die verbleibende Flüssigkeit während des Befüllens aus dem Stutzen befördert wird. Anschließend stellt sich das Füll- und Entleerverhalten analog zu Kapitel 3.2.3 ein, wodurch der Betrieb eines SR-Moduls unter kontinuierlicher Flüssigkeitszugabe unter Betrachtung der genannten Abschätzungen gegeben ist.

Zur Erhöhung der Auslaufgeschwindigkeit und demnach zur Verringerung des Flüssigkeitsanteils im Siphon-Rohr nach dem Auslaufen kann die Flüssigkeitszugabe auch periodisch geschehen. In dieser wird zwischen zwei Phasen unterschieden, in denen die Flüssigkeitszufuhr ein- (On-Phase) bzw. ausgeschaltet (Off-Phase) ist. Gewünscht ist ein Beginn der Off-Phase unmittelbar nach Beginn des Auslaufens, da so ein schnellstmögliches Auslaufen stattfindet. Die Zeit, in welcher der Reaktor nach dem Entleeren nicht erneut

befüllt wird, wird als gasstagnierende Zeit definiert. Die Off-Phase ergibt sich also aus der Summation an Auslaufzeit und gasstagnierender Zeit.

Werden Packungselemente in das Flüssigkeitsreservoir eingebracht, verbleibt Flüssigkeit (sog. Hold-up) aufgrund der Kapillarität und Benetzungseffekten an der Packungsoberfläche bzw. an den Kontaktpunkten zwischen Partikeln. Bei der Betrachtung mehrerer konsekutiver Betriebszyklen des SR ist die Kenntnis dieses Anteils vorteilhaft, da die verbleibende Flüssigkeit das effektiv zur Verfügung stehende Flüssigkeitsvolumen und demnach die charakteristischen Betriebszeiten beeinflusst. Der Anteil an verbleibender Flüssigkeit hängt von der Sinkgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Reaktor ab, da das Aufbrechen der Kapillarität ein zeitabhängiger Vorgang ist. In den in Kapitel 3.3 beschriebenen Studien wird deshalb der Hold-up sowie seine Austauschfrequenz mit unterschiedlichen Packungselementen quantifiziert, um den Kenntnisstand diesbzgl. zu erweitern.

Beim Betrieb einer Kaskade aus SR unterscheidet sich die erste Ebene von den darauffolgenden, da diese eine Flüssigkeitszufuhr erfährt, während alle weiteren Ebenen durch die jeweils vorherige befüllt werden. Alle Module nach dem ersten besitzen demnach bei identischen Reaktorvolumina identische Ein- und Auslaufzeiten. Der reproduzierbare Betrieb einer Kaskade wird erreicht, wenn das in die erste Ebene zugegebene Flüssigkeitsvolumen zum Auslösen des Auslaufverhaltens in allen darauffolgenden ausreicht. Zu beachten ist, dass sich bspw. durch das Verdampfen von Flüssigkeit das Volumen verringern kann, was das reguläre Auslaufverhalten der weiteren Module stört. Zusätzlich ist erwähnenswert, dass sich die Verweilzeit der Flüssigkeit von der Periodendauer unterscheiden kann. Die Flüssigkeit befindet sich für $2t_{aus}$ in einem SR-Modul, während sich die gesamte Periodendauer auf die Summe aus Einlauf-, Auslauf-, und gasstagnierender Zeit bezieht. Diese vereinfachte Darstellung trifft jedoch nur auf den Fall zu, dass keine Flüssigkeit im SR-Modul nach dem Auslaufen verbleibt.

3.2.6. Zusammenfassung

Es ist ersichtlich, dass sich das Auslaufverhalten des SR mit und ohne Partikelschüttung lediglich durch den minimalen und maximalen Füllstand unterscheiden und im untersuchten Bereich nicht signifikant vom Strömungsdruckverlust durch die Schüttung beeinflusst wird. Bei beiden Konfigurationen sollte berücksichtigt werden, dass eine Vorhersage der Füllzeit auf Basis des Volumens und Volumenstroms keine repräsentativen Ergebnisse produziert. Zur möglichst exakten Einstellung der Füllzeit muss die Zugabe eines Mindestvolumens, welches zum Auslösen des Siphon-Effekts ausreicht, im gewünschten Zeitraum erfolgen. Die Auslaufzeit ist dabei durch die Geometrie des Siphons bestimmt und kann wie bereits diskutiert mittels Stromfadentheorie beschrieben werden. Die Gültigkeit der Anwendung der Ergun-Gleichung zur Beschreibung des Druckverlusts durch eine Partikelschüttung wird angenommen, konnte allerdings aufgrund des geringen Einflusses nicht quantitativ bestätigt werden. Des Weiteren bedarf es weiterer Studien zum minimal möglichen Partikeldurchmesser.

3.3. Quantifizierung des Hold-ups und dessen Austauschfrequenz

Der Reaktorbetrieb hängt aus hydrodynamischer Sicht wie beschrieben von der verbleibenden Flüssigkeitsmenge nach dem Auslaufen im Reaktor ab. Aber auch die Reaktorleistung ist vom Anteil und der Zugänglichkeit des flüssigen Hold-ups abhängig, was

besonders für Selektivsynthesen relevant ist [62]. Ein für die Bulkflüssigkeit schlecht zugänglicher Hold-up limitiert die Katalysatornutzung durch Belegung von Austauschfläche sowohl für den gas-fest als auch den flüssig-fest-Austausch und verringert das effektive Reaktionsvolumen.

Der statische Hold-up χ_{SLH} ist der Volumenanteil der Flüssigkeit, welcher nach dem Fluten und vollständigen abtropfen in den Packungselementen verbleibt und wird auf das Leervolumen des Reaktors bezogen [63]. Die Flüssigkeit bestrebt eine Minimierung der Oberflächenenergie (proportional zur Oberflächenspannung σ), während die Gravitation eine Minimierung der potentiellen Energie erzwingt. Die Kennzahl zur Beschreibung des Verhältnisses von Gravitations- zu Oberflächenkräften ist die Bond-Zahl (Bn) (auch Eötvös-Zahl) [64] und wird für Haufwerke wie folgt definiert.

$$Bn_l = \frac{\rho_l g d_H^2}{\sigma} \text{ mit } d_H = 4 \frac{(1 - \epsilon)}{a_p + 4/d_R} \quad (3-10)$$

Neben dem mit der Bond-Zahl beschriebenen Kräfteverhältnis sind die Einflüsse auf den sich ausbildenden statischen Hold-up zahlreich und umfassen u.a. die Feststoffgeometrie und dessen Oberflächenbeschaffenheit, die Porosität, die physikalischen Flüssigkeitseigenschaften und thermodynamische Größen wie den Kontaktwinkel [62].

Zusätzlich zum statischen Anteil tritt unter konvektiver Flüssigkeitsströmung ein dynamischer Hold-up χ_{DYN} auf. Dieser beschreibt den zeitlich variablen Volumenanteil an Flüssigkeit, welcher bspw. während des Abtropfens einer einst gefluteten Partikelschüttung asymptotisch gegen null läuft [65].

Da für chemische Synthesen die Stoffeigenschaften durch den Syntheseweg oftmals vorgegeben sind, kann die Bildung eines Hold-ups nicht verhindert, sondern lediglich minimiert werden. Abseits der physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften sind die Möglichkeiten zur Beeinflussung des Hold-ups auf die Katalysatorgeometrie beschränkt.

In RBR liegt der Anteil an gesamtem Hold-up je nach Stoffsystem und Betriebsbedingungen bei 10-30% [2] und ist, wie zahlreiche Untersuchungen zur Verweilzeitverteilung belegen [66–68], schlecht zugänglich. Durch die grundlegend unterschiedliche Hydrodynamik des SR wird erwartet, dass das periodische Fluten und Entleeren einer Schüttung im Flüssigkeitsreservoir einen im Vergleich zu RBR erhöhte Austauschfrequenz bietet. Zudem ist die Geometrie der Packungselemente nahezu frei wählbar, was somit zwei Parameter zur Verbesserung der Zugänglichkeit des Hold-ups bietet. Die Kenntnis des dynamischen Anteils ist darüber hinaus notwendig, um beim Betrieb des SR über mehrere Zyklen den für die Flüssigkeit zugänglichen Hohlraumanteil während des Befüllens abzubilden.

Die im Folgenden beschriebenen Studien sollen diese Thesen experimentellen verifizieren und das Wissensdefizit bzgl. des statischen und dynamischen Hold-ups überwinden. Mittels der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Verweilzeitverteilung beim Betrieb des SR soll abgeschätzt werden, wie hoch der Hold-up ist (abhängig von den Betriebsparametern) und wie gut dieser zugänglich ist.

3.3.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Der in Kapitel 3.2.2 verwendete Reaktor mit außenliegendem Siphon-Rohr wurde durch die Zahnradpumpe *ISMATEC* (Typ *REGLO-Z*, Pumpenkopf *Z-040*) gespeist. Mit einem davorliegendem Dreiwege-Ventil konnte zwischen zwei Feedlösungen gewechselt werden – einer mit vollentsalztem Wasser und einer Lösung mit 3-5 Gew.% Natriumchlorid.

Unmittelbar vor dem Eintritt in den SR befand sich ein weiteres Dreiwege-Ventil als Purge. Der Ausgang des Siphon-Rohres wurde optional mit einer Drossel (*Swagelok*, Modell *SS-31RF4*) versehen, um durch Ändern einer Ventilstellung den induzierten Druckverlust und somit die Auslaufzeit zu manipulieren.

Da der Reaktor nie vollständig entleert wird (s. Abbildung 3-4) und lediglich der Hold-up in den Packungselementen relevant ist, wurde ein Abstandshalter am Reaktorboden angebracht, um 20 mm Distanz zwischen Schüttung und Boden zu gewährleisten. Als Packungselemente wurden sphärische Glaspartikel mit den Durchmessern von 3, 5, 6, 8 und 10 mm verwendet. Es wurde eine Schütthöhe von mindestens 70 mm auf den Abstandshalter aufgebracht. Außerdem wurden per 3D-Druck gefertigte Monolithen (näheres zur Fabrikation und geometrischen Größen siehe Anhang B) eingesetzt. Die Grundgeometrie der Monolithen umfasste hexagonale, quadratische und quadratisch-gefinnte Strukturen (Abbildung 3-5) und das verwendete Material war Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS).

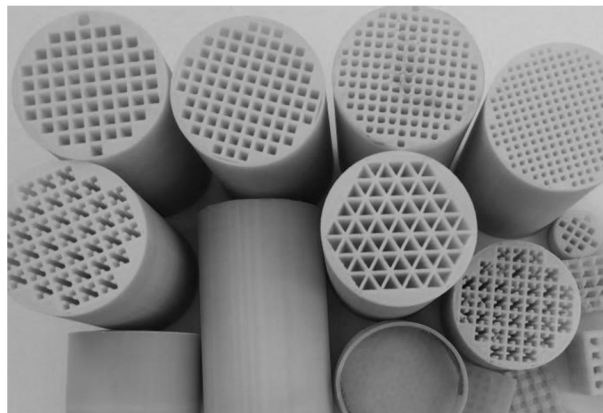


Abbildung 3-5: Per 3D-Druck gefertigte Monolithen als Packungselement im SR.

Zur Untersuchung des absoluten Hold-ups wurde zunächst die Leitfähigkeit der salzhaltigen Vorlage vermessen. Der SR wurde für mindestens fünf Perioden aus dieser Vorlage mit der gewünschten Drosselstellung (Auslaufzeit) gespeist. In einer nachfolgenden Periode wurde der eintretende Volumenstrom unmittelbar nach Beginn des Auslaufens ausgeschaltet. Die Ventilstellung wurde auf die Förderung aus dem Vorlagebehälter der vollentsalzten Lösung umgestellt, sobald das Auslaufverhalten vollständig beendet war und sich der für die eingestellte Auslaufzeit charakteristische Hold-up eingestellt hat. Mit einem Volumenstrom von ca. $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ wurde der Reaktor folgend für weitere fünf Perioden betrieben und die Masse, die Auslaufzeit sowie die Leitfähigkeit des Austritts aus jedem Zyklus dokumentiert. Aus der Summation der Stoffmengen jeder einzelnen Periode kann die Stoffmenge errechnet werden, die insgesamt nach dem Auslaufen (nach der Umstellung der Vorlage) im Reaktor verblieben ist. Da die Konzentration der Ursprungslösung bekannt ist, kann mit Hilfe dieser und der gesamten Stoffmenge aller Perioden das Volumen des Hold-ups ermittelt werden. Zusätzlich wurden Referenzmessungen mit einem SR ohne Packungselement durchgeführt, um den Flüssigkeitsanteil der Peripherie rauszurechnen. Zwischen zwei Versuchen wurden die Packungselemente ausgetauscht, um bspw. bei den Partikelschüttungen die statistische Verteilung der Partikel als experimentellen Messfehler zu erfassen. Jeder Datenpunkt wurde dreifach vermessen.

Zur Messung der Austauschfrequenz des Hold-ups wurde der Reaktor über mindestens fünf Perioden mit salzhaltiger Flüssigkeit betrieben. In der darauf folgenden Periode wurde der eintretende Volumenstrom unmittelbar vor dem Erreichen der maximalen Füllhöhe ausgeschaltet. Die Ventilposition wurde auf die vollentsalzte Vorlage umgestellt und alle

Leitungen über den Purge gespült. Durch anschließendes Befüllen des Reaktors mit Volumenströmen von 10, 20, 50 und 80 cm³·min⁻¹ wurde zunächst das erste Auslaufen eingeleitet und der Reaktor dann für weitere fünf Perioden betrieben. Erneut wurde die Flüssigkeit jeder Periode aufgefangen, ausgewogen und auf ihre Leitfähigkeit analysiert. Durch Summation der Stoffmengen der einzelnen Perioden kann erneut der gesamte Hold-up ermittelt werden. Zudem wird der Konzentrationsverlauf über die fünf vermessenen Perioden erhalten, indem die austretende Stoffmenge jeder Periode durch die Gesamtstoffmenge des Hold-ups geteilt wird. Jeder Datenpunkt wurde dreifach vermessen.

3.3.2. Absoluter dynamischer und statischer Hold-up

In Abbildung 3-6 sind die experimentellen Ergebnisse der Vermessung des absoluten Hold-ups einer Partikelschüttung aus 3 mm Glassphären mit 95%igem Vertrauensbereich dargestellt. Durch diese Darstellung wird ein exponentiell abklingender Verlauf des gesamten Hold-ups auf den Grenzwert eines statischen Anteils deutlich.

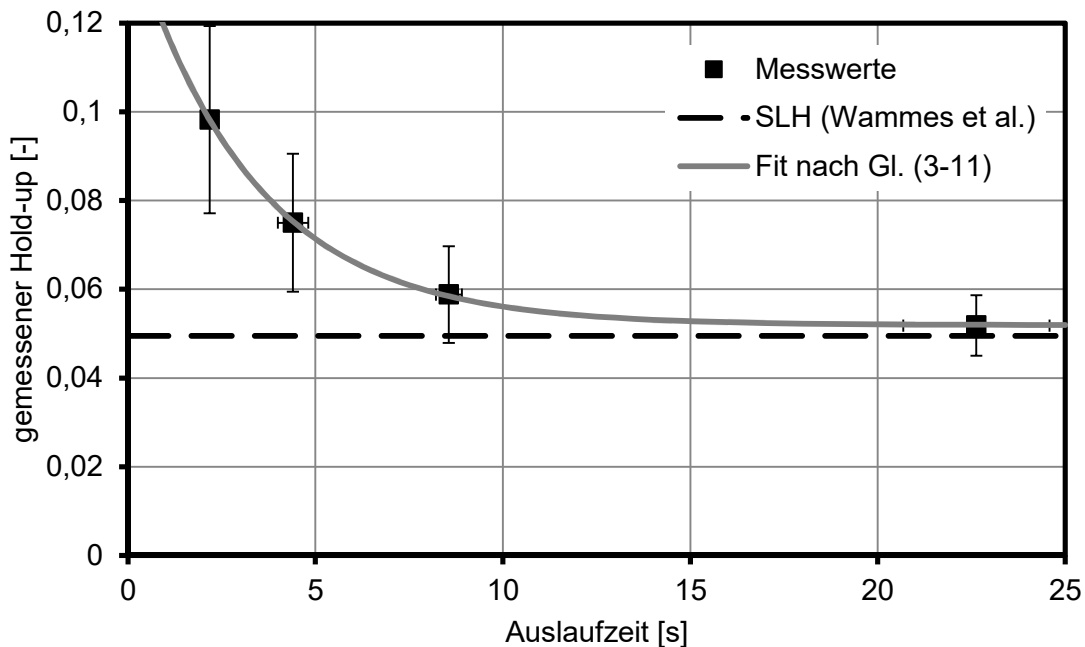


Abbildung 3-6: Hold-up in Abhängigkeit der Auslaufzeit. Die Referenzdaten für den Anteil an statischem Hold-up (gestrichelt) wurden nach [69] berechnet.

Die Messfehler der Auslaufzeit werden durch die verwendete Drossel hervorgerufen, da diese durch ihre Gestaltungsweise keine Entlüftung am Stellquerschnitt gewährleistet und dies den Druckverlust in statistischem Maß beeinflusst. Die Messfehler des Hold-ups betragen mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung maximal 18% (95%iges Konfidenzintervall) und sind im maximalen Füllstand und der mit der Sinkgeschwindigkeit veränderlichen minimalen Füllhöhe begründet. Letztere beeinflusst den Flüssigkeitsanteil im Siphon-Rohr und das Totvolumen am Reaktorboden nach dem Auslaufen. Durch Referenzmessungen des Hold-ups im Reaktor ohne Partikelschüttung wurde dieser Anteil bestimmt (der Anteil dieses Messfehlers am Gesamtfehler beträgt ca. 25%) und von dem vermessenen Hold-up mit Partikelschüttung subtrahiert. Trotzdem wird durch die unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten zwischen Messung und Referenz ein systematischer Fehler begangen, durch den der gemessene Hold-up mit steigenden Auslaufzeiten überschätzt wird.

Die der Abbildung beigefügten Daten nach Wammes et al. [69] unter vergleichbaren Bedingungen bestätigen, dass die angewandte Messmethodik den Grenzwert einer vollständig abgetropften Partikelschüttung abbilden kann (weitere Referenzdaten sind in [62] zusammengefasst). Hervorzuheben ist, dass die Schüttung während des Auslaufens abtropft und nicht, wie in der zitierten Literaturstelle, vollständig abtropfen kann und anschließend vermessen wird. Die Abtropfzeit variiert somit über die Höhe des SR und es wird nur im asymptotischen Grenzfall für eine unendliche Auslaufzeit der reale Wert für den statischen Hold-up ermittelt. Obwohl ein erhöhter Messfehler für die größte Auslaufzeit beobachtet wird, ist der Messfehler des gemessenen Hold-ups vergleichsweise gering. Dies bestätigt zudem, dass die Schüttung zu dieser Zeit nahezu vollständig abgetropft ist und der Messwert den statischen Anteil realistisch abbildet.

Für geringe Auslaufzeiten wird im SR ein um bis zu 90% erhöhter Hold-up vermessen. Dies wirkt sich potentiell für den Betrieb des SR nachteilig aus, da die verbleibende Flüssigkeit eine mögliche Zone schlechter Durchmischung darstellt. Zusätzlich erhöht dies den Transportwiderstand für gasförmige Reaktanden zu den aktiven Stellen des Katalysators, stellt aber auch einen Stoffspeicher dar, der bspw. während der gasstagnierenden Zeit Verwendung findet (siehe Kapitel 5.3.4).

Wird ein exponentiell abklingendes Abtropfverhalten mit $\lim_{t \rightarrow \infty} \chi(t) = \chi_{SLH}$ und $\chi(0) = \chi_0$ veranschlagt, können die vier Messdaten durch einen dreiparametrischen Fit wie folgt wiedergegeben werden (Bestimmtheitsmaß 99,98%):

$$\chi(t) = 0,09e^{-0,3t} + 0,052 \quad (3-11)$$

Nach dieser Gleichung ergibt sich der extrapolierte Hold-up bei instantanem Auslaufen zu $\chi_0 = 0,142$ und ist demnach im Vergleich zum statischen Anteil um ca. 170% erhöht. Für die mathematische Abbildung mehrerer Zyklen nach Gleichung (3-5) ist demnach die empirische Darstellung des Abtropfverhaltens nach Gleichung (3-11) notwendig, um den für die Flüssigkeit zugänglichen Hohlraumanteil zu ermitteln. Dies ist besonders für Auslaufzeiten geringer als 15 s relevant.

Zur Übertragung auf andere Stoffsysteme sei erwähnt, dass das System aus Glas-Wasser-Luft einen vergleichsweise hohen Hold-up aufgrund des geringen Kontaktwinkels ($31,76^\circ$ [64]) und der hohen Oberflächenspannung ($71,87 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [70]) aufweist. Der Kontaktwinkel zwischen ABS-Wasser-Luft ist mit 80° [71] deutlich höher als das Referenzsystem der Glassphären. Durch die Definition der Bond-Zahl nach Gleichung (3-10) wird der Einfluss der charakteristischen Abmessung der Kapillare und der Oberflächenspannung berücksichtigt. Um den Kontaktwinkel mit zu berücksichtigen, wird der Zusammenhang zwischen statischem Hold-up und Stoff- und Geometrieigenschaften in Form der erweiterten Bond-Zahl nach Gleichung (3-12) dargestellt [64].

$$Bn_{erw} = \frac{2Bn}{1 + \cos(\phi)} \quad (3-12)$$

Monolithstrukturen

Monolithische Strukturen bieten hohe spezifische Oberflächen bei geringen Druckverlusten und geringem statischem Hold-up [34]. Abbildung 3-7 zeigt die experimentell vermessenen Werte für den gesamten Hold-up in Abhängigkeit der erweiterten Bond-Zahl und für Glassphären und Monolithen mit verschiedenen Grundgeometrien und charakteristischen Abmessungen (siehe Tabelle B-2). Die Betriebsparameter des Siphons wurden hier so gewählt, dass der eintretende Volumenstrom am maximalen Füllstand ausgeschaltet wurde,

um ein möglichst schnelles Auslaufen zu erreichen. Die Reaktorebene wurde dann mehrmals geflutet, um den gesamten Hold-up zu ermitteln, der sich aufgrund der geringen Auslaufzeit von 2 s durch den dynamischen Anteil deutlich erhöht.

Der Hold-up der Monolithen ist klein im Vergleich zum gesamten Flüssigkeitsinhalt (Totvolumen) der Leermessung, weshalb eine erhöhte Anzahl an Reproduktionen für einen möglichst exakten Wert für den mittleren Hold-up der Packung notwendig war. Der gesamte Versuchsumfang der gezeigten Datenpunkte umfasste 147 Einzelmessungen. Die dargestellten Fehlerbalken sind für ein 95%iges Konfidenzintervall mittels Fehlerfortpflanzung berechnet worden.

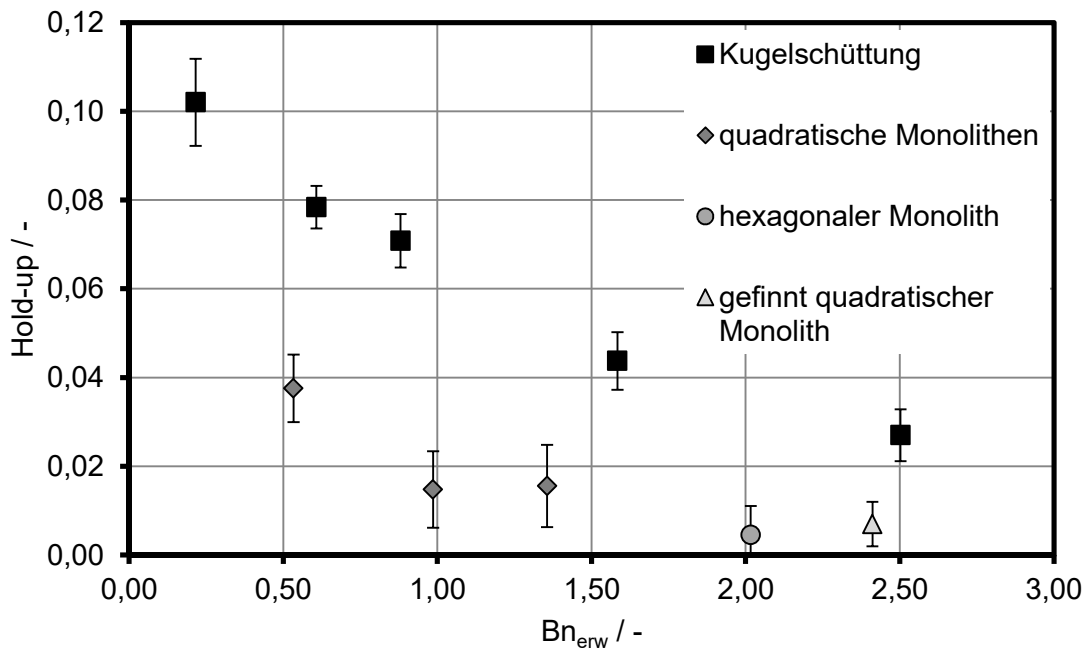


Abbildung 3-7: Gesamter Hold-up in Abhängigkeit der erweiterten Bond-Zahl für verschiedene Packungen. Für die Kugelschüttungen ist eine steigende erweiterte Bond-Zahl äquivalent zu einem steigenden Partikeldurchmesser.

Durch den Abstand der Monolithstrukturen zur Reaktorwand kann die dortige Strömung das Messergebnis beeinflussen. Zudem ist das vollständige Fluten der Monolithstrukturen abhängig vom Durchmesser. Durch den Kontaktwinkel $<90^\circ$ wird die Flüssigkeit bevorzugt in die Kanäle der Monolithen eintreten und einen um ca. 2 mm höheren Flüssigkeitsfüllstand (im Gleichgewicht) aufweisen. Bei $90^\circ < \theta < 180^\circ$ kann es dazu kommen, dass die Strömung bevorzugt zwischen der Reaktorwand und der Monolithstruktur stattfindet. Dem kann mit einem Randabschluss entgegengewirkt werden, durch den am Rand keine Flüssigkeit eindringen kann. Trotzdem steigt die Flüssigkeit im Siphon-Stutzen möglicherweise schneller an als in der Packung, was jedoch durch die kapillare Steighöhe abgeschätzt und somit beim Design des Siphon-Stutzens berücksichtigt werden kann.

Die Daten der Kugelschüttung zeigen, dass sich der gesamte Hold-up mit steigendem Durchmesser (steigender Bn_{erw}) verringert. Dies ist einerseits darin begründet, dass durch die Änderung des Partikeldurchmessers das Kräfteverhältnis in der Bn_{erw} zugunsten der Gravitation verschoben wird. Dieser Effekt wird durch ein schnelleres Abtropfen und somit einen geringeren Anteil des dynamischen Hold-ups am gesamten Hold-up verstärkt. Der Einfluss der Packungsgeometrie wird durch den Vergleich der Kugelschüttung mit den Monolithen bei gleicher Bn_{erw} abgebildet. Alle monolithischen Strukturen weisen bei gleichen charakteristischen Kennzahlen deutlich verringerte Hold-ups mit einer Verringerung von

mehr als 50% auf. Dies kann durch einen generell verringerten statischen Hold-up oder ein schnelleres Abtropfen der Packung (geringeres χ_{DYN}) hervorgerufen werden. Der Effekt der Grundgeometrie der Monolithen (quadratisch, hexagonal, gefinnt quadratisch) ist aufgrund der vorliegenden Datenbasis nicht quantifizierbar. Nennenswert ist, dass Hold-ups von nahezu null erreicht werden können. Dies stellt einen klaren Vorteil bezüglich der Zugänglichkeit und der Verweilzeitverteilung einer Siphon-Kaskade mit diesen Packungselementen dar, da so der Stofftransportwiderstand für die Gasphase zu den aktiven Stellen des Katalysators minimiert wird.

3.3.3. Austauschfrequenz

Da der statische Hold-up durch die Systemeigenschaften definiert ist, ist generell eine gute Zugänglichkeit dieses Anteils gewünscht. Deshalb wurde die Austauschfrequenz des gesamten Hold-ups untersucht, indem der Reaktor am minimalen Füllstand von einer salzhaltigen auf eine salzlose Flüssigkeitszufuhr umgestellt wurde. Die gesamte Stoffmenge n_{ges} (ausgetreten in allen Perioden zusammen) kann durch Summation der in jeder einzelnen Periode austretenden Stoffmenge n_i bestimmt werden. Die Verweilzeit-Summenkurve ergibt sich dann nach Gleichung (3-13).

$$F(\theta) = \frac{1}{n_{ges}} \sum_{i=1}^{\theta} n_i \quad (3-13)$$

Abbildung 3-8 zeigt die daraus resultierenden Summenkurven. Die Besonderheit dabei ist, dass während des Befüllens die Flüssigkeit bereits abtropft ($t_{Füll} = 95 \text{ s}$ bei $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Die dreifach reproduzierten Messungen unterscheiden sich von den vorherigen Messungen, weil nun am minimalen Füllstand der Feed umgestellt wird und somit lediglich die eintretende Flüssigkeit ab dem Befüllen zu einer Durchmischung des Reaktors führt. Die gezeigten Austauschanteile beinhalten sowohl den Hold-up in der Partikelschüttung als auch den der Peripherie, des Siphon-Rohrs, der benetzten Wände und des Totvolumens am Reaktorboden.

Der Unterschied in der Austauschfrequenz zwischen den Partikeln und dem leeren Reaktor verdeutlicht den signifikant erhöhten Anteil des Hold-ups durch die Schüttung. Anhand der Kurven ist ersichtlich, dass die Partikelgröße mit steigendem Durchmesser eine steigende Austauschfrequenz ausbildet und somit durch die erhöhte Anzahl an Kontaktpunkten der Partikel pro Reaktorvolumen der statische Anteil des Hold-ups schlechter zugänglich ist. Ein Vergleich zwischen den quadratischen Monolithen und den 5 mm Glassphären zeigt, dass trotz vergleichbarer Kennzahlen ($Bn_{erw,quad} = 0,534$ vs. $Bn_{erw,5mm} = 0,608$) die Austauschfrequenz des Hold-ups der Monolithen geringer ist, was auf eine ungleichmäßige Durchströmung einzelner Monolithkanäle hindeutet.

Die Austauschfrequenz des SR mit unterschiedlichen Packungselementen wird zudem mit konventionellen Reaktorkonzepten verglichen, um eine Einschätzung der Güte des Austauschs zu erlangen. Kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren (CSTR) sind geprägt durch ein exponentielles Abklingverhalten [72] und zeigen eine vergleichbare Verweilzeit-Summenkurve. In RBR ist die flüssige Phase hingegen durch die statistische Strömung hoher Dispersion ausgesetzt [73, 74, 67] und demnach die Austauschfrequenz deutlich geringer, wie ein Vergleich zu dem Reaktorbetrieb unter ähnlichen hydrodynamischen Bedingungen bei $Re_L = 10$ zeigt. Es sei darauf hingewiesen, dass für die Darstellung des

RBR die beidseitig offenen Randbedingungen zu einer Verschiebung des ersten Moments der Verteilung zu $\tau = 1 + 2/Bo$ (s. [75] S.61-10ff) und somit $F(\theta) < 0,5$ führen.

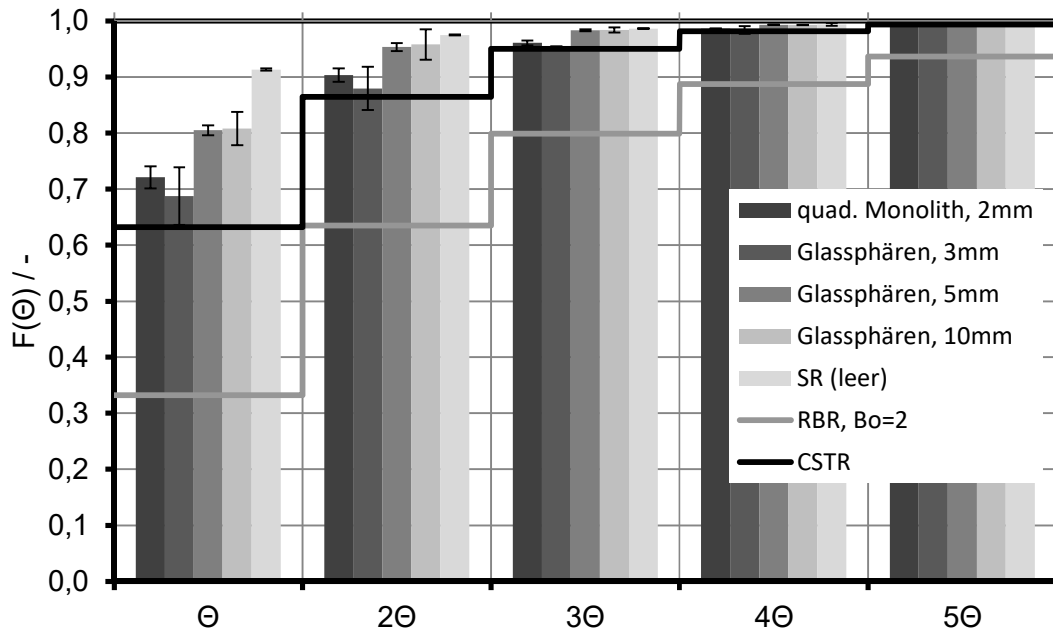


Abbildung 3-8: Summenkurven in Abhängigkeit der normierten Verweilzeit mit Vergleichsdaten für den RBR und einen ideal durchmischten, kontinuierlichen Rührkesselreaktor (CSTR).

Die Austauschfrequenz im SR hängt von der absoluten Höhe des Hold-ups im Verhältnis zur dazugegebenen Flüssigkeit ab. Der Hold-up stellt ein Volumen dar, welches nach dem Auslaufen im Reaktor verbleibt und dessen Größe in jeder Periode nahezu konstant ist. Dies bedeutet, dass selbst bei einer idealen Durchmischung des Hold-ups mit der zugeführten Flüssigkeit die Austauschfrequenz beschränkt ist. Die Höhe des Austauschs wird demnach vom Verhältnis des Gesamtvolumens des Hold-ups zum zugeführten Flüssigkeitsvolumen bestimmt - der Konzentrationsverlauf über mehrere Perioden entspricht somit einer Verdünnungsreihe. Mathematisch kann nach dieser Annahme die insgesamt ausgetauschte Stoffmenge zur Periode θ mit dem Volumenverhältnis ψ_0 der ersten Periode durch folgende Gleichung beschrieben werden.

$$F(\theta) = 1 - (1 - \psi_0)^\theta \text{ mit } \theta \in \mathbb{N} \quad (3-14)$$

Aus den experimentellen Daten ist die Austauschfrequenz und somit das Volumenverhältnis ψ_0 der ersten Periode bekannt. Sind der Hold-up und die zugegebene Flüssigkeit ideal durchmischt, müssen die experimentellen Ergebnisse mit der mathematischen Vorhersage nach Gleichung (3-12) für $\theta > 1$ übereinstimmen, wenn die Austauschfrequenz der ersten Periode als ψ_0 festgelegt wird.

Der Paritätsplot in Abbildung 3-9 zeigt die Austauschfrequenzen verschiedener Packungselemente ab (einschließlich) der zweiten Periode. Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der ersten Periode werden in der mathematischen Vorhersage nach Gleichung (3-12) per Gaußscher Fehlerfortpflanzung mit 95%igem Konfidenzintervall berücksichtigt. Die Normierung der Gesamtstoffmenge bedingt per Definition einen vollständigen Austausch nach fünf Perioden.

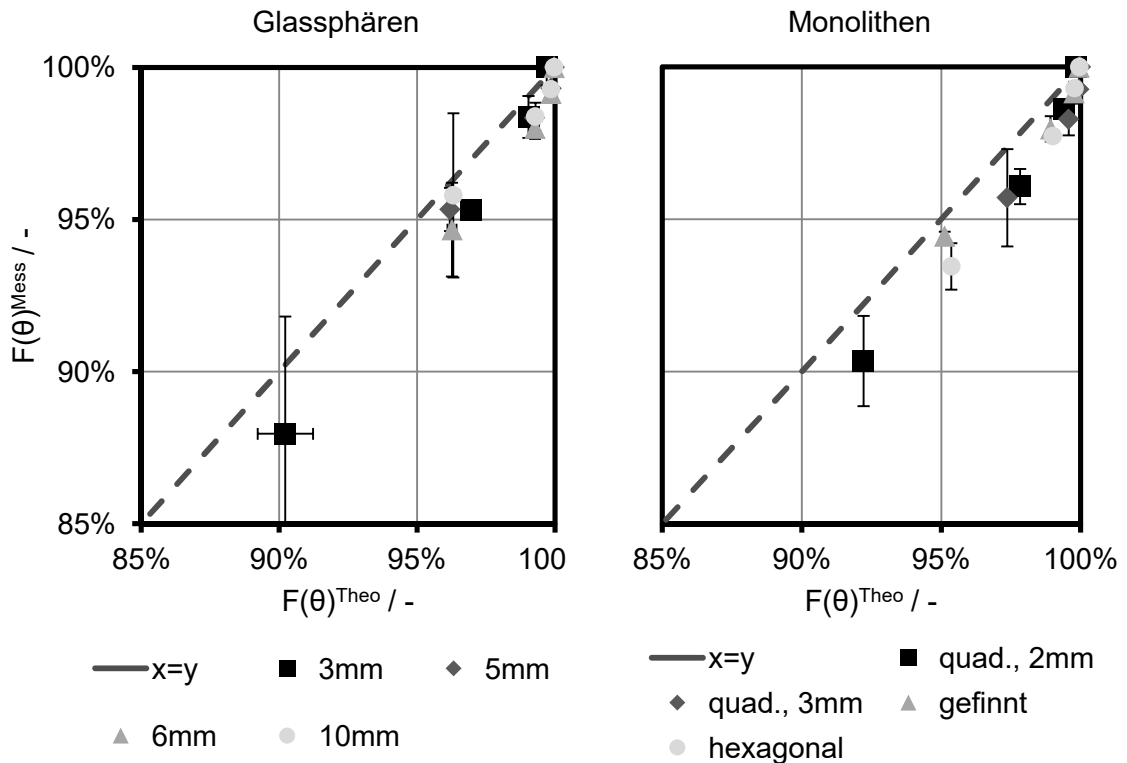


Abbildung 3-9: Vergleich der experimentell vermessenen (summierten) Austauschfrequenzen für $\theta \geq 2$ zur theoretischen Berechnung nach Gleichung (3-14). Dargestellt sind die Daten für Kugelschüttungen unterschiedlicher Durchmesser (links) sowie verschiedener Monolithen (rechts).

Es ist ersichtlich, dass bei jedem Packungselement nach drei Perioden mehr als 95% des Hold-ups ausgetauscht werden. Auffällig ist, dass die experimentell bestimmten Austauschfrequenzen geringer als die der mathematischen Vorhersage sind. Dies zeigt eine Beschränkung der Zugänglichkeit des Hold-ups, wobei keine Einflüsse der Geometrie, der Benetzungseigenschaften oder der charakteristischen Längenskala quantifizierbar sind. Aufgrund der geringfügigen Abweichungen (maximal 0,8% absolut für 3θ) kann jedoch geschlossen werden, dass der Hold-up durch das periodische Befüllen und Entleeren nahezu vollständig mit der eintretenden Flüssigkeit durchmischt wird. Die Übertragbarkeit auf andere Stoffsysteme und Betriebsparameter wird auf dieser Grundlage als valide angenommen, da die durchgeführten Experimente für einen vergleichsweise hohen statischen Hold-up und hohe Abtropfzeiten durchgeführt wurden und so den Fall einer schlechten Zugänglichkeit des Hold-ups abbilden. Der Einfluss des eintretenden Volumenstroms wurde für 20, 40, 60 und 80 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ überprüft und ist nicht statistisch signifikant, was die bislang gewonnenen Erkenntnisse und die Übertragbarkeit bestätigt.

3.3.4. Fazit

Zusammenfassend bietet dieses Kapitel folgenden Erkenntnisgewinn. Eine mathematische Methode zur Beschreibung des Füll- und Entleerverhaltens wurde vorgeschlagen und experimentell validiert. Eine exakte Vorhersage der charakteristischen Zeiten bedingt die genaue Kenntnis des maximalen und minimalen Füllstands. Letzterer wird besonders durch die Packungsgeometrie bestimmt und sollte experimentell bestimmt werden. Weiterhin wurden Richtlinien zur Konstruktion des Siphon-Rohres mit Abschätzungsgleichungen für das damit verbundene Betriebsfenster vorgeschlagen.

Zur Studie der Zugänglichkeit der Flüssigkeit und der Gasphase zum Katalysator wurde der flüssige Hold-up untersucht. Mit verlängerter Auslaufzeit des Reaktors kann die Schüttung bereits während des Auslaufens abtropfen und der zum Ende des Auslaufens verbleibende Flüssigkeitsinhalt sinkt exponentiell auf den Anteil des statischen Hold-up ab. Für geringe Auslaufzeiten < 15 s tritt ein erhöhter dynamischer Hold-up auf, der einen zusätzlichen Stofftransportwiderstand für gasförmige Komponenten zum aktiven Katalysator bildet. Dieser Anteil ist, analog zum statischen Anteil, abhängig von Stoff- und Geometrieigenschaften. Weitere Versuche zeigten, dass sich das Verweilzeitverhalten des Reaktors mit einer Verdünnungsreihe abbilden lässt und sich die Austauschfrequenz des Hold-ups wie ein kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor verhält. Besonders im Vergleich zum RBR weist der SR eine deutlich bessere Zugänglichkeit des Hold-ups auf. Bei einer Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf eine Kaskade mehrerer SR-Ebenen nähert sich die Verweilzeitverteilung mit steigender Ebenenzahl der eines idealen Strömungsrohrs an und ist demnach potentiell für Selektivsynthesen geeignet. Die Zugänglichkeit des Hold-ups wurde demnach experimentell validiert.

4. Studien zum Stofftransport

Die periodischen Benetzungsvorgänge im SR führen dazu, dass sich die Triebkraft des Stofftransports durch eine zeitlich variable Differenz im chemischen Potential ändert. Dementsprechend sind alle involvierten Transportschritte von Relevanz, was im Gegensatz zu stationären Prozessen steht, in denen die Produktivität aller Transportschritte lediglich vom langsamsten dominiert wird. Aufgrund der Hydrodynamik des SR ist es demnach nötig, die Stofftransporteigenschaften zwischen den involvierten Phasen zu charakterisieren. Die hydrodynamische Komplexität bei der Wechselwirkung dieser bedingt es, dass lediglich eine empirische, experimentelle Methodik zur Charakterisierung verwendet werden kann.

Im besonderen Fokus dieser Arbeit stehen Reaktionen mit einkomponentiger Gasphase (s. Kapitel 2.2), wodurch gasseitige Stofftransportwiderstände zwischen Gas und Flüssig sowie Gas und Feststoff nicht auftreten. Der flüssigseitige Stoffübergang zwischen Gas und Flüssigkeit und der fest-flüssig Stoffübergang sind letztlich von Relevanz. Der Gaseintrag in den Reaktor ist vermutlich durch das Abtropfen der Schüttung und somit den geringen Transportwiderstand zwischen Gasphase und Katalysator hoch. Unter dieser Annahme ist die Kenntnis der fest-flüssig Stofftransportraten wichtig, da diese bestimmen, wie schnell Reaktionsprodukte während des Befüllens aus den Partikeln abtransportiert und unreaktierte Reaktanden zugeführt werden. Dies besitzt somit einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität der Synthese. Im Folgenden werden Studien beschrieben, um dieses Wissensdefizit aufzuarbeiten. Zunächst wird eine Methodenentwicklung und -validierung am einphasig durchströmten Festbettreaktor mit Hilfe von Ionentauschern beschrieben. Die Methode fand anschließend Anwendung in der Charakterisierung des fest-flüssig Stofftransports eines SR-Moduls unter Variation hydrodynamischer Parameter. Abschließend wird in einem Literaturvergleich der SR dem RBR als Benchmark gegenübergestellt.

4.1. Methodenentwicklung

Die experimentelle Charakterisierung von fest-flüssig Stofftransportvorgängen wird üblicherweise durch das Auflösen von mit Benzoesäure oder Natriumchlorid beschichteten Partikel durchgeführt [76], allerdings finden auch Ionentauschprozesse Anwendung [8]. In letzteren liegt eine polymere, feste Phase vor, die durch ihre Funktionalität den Austausch von Anionen oder Kationen erlaubt. Dabei sind mehrere Transportschritte involviert, die Filmtransport, Ionentauschreaktion und intrapartikuläre Diffusion umfassen. Bei der Verwendung von stark sauren Kationentauschern, die im Austausch mit einer verdünnten Natriumhydroxid-Lösung stehen, ist die Ionentauschreaktion die Autoprotolyse von Wasser mit quasi-instanter Reaktionsgeschwindigkeit. Die Abnahme der Flüssigphasenkonzentration kann demnach nur von der Filmtransport- oder Diffusionsgeschwindigkeit abhängen. Ist letztere ausreichend hoch, kann der fest-flüssig Stoffübergang indirekt durch Nachverfolgung des Ionentauschprozesses in der flüssigen Phase vermessen werden. Diese Methodik wurde bereits für die Charakterisierung des fest-flüssig Stoffübergangs in Suspensionsreaktoren [76] sowie flüssig-flüssig Suspensions-Pfropfenströmungen erfolgreich angewandt [8].

Kommerziell erwerbliche Ionentauscher finden Anwendung in der Wasseraufreinigung und weisen üblicherweise Durchmesser <1 mm auf. Diese polymeren Substanzen sind Copolymere aus Styrol und Divinylbenzol, welche durch eine Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiert werden. Prinzipiell ist diese Methodik nicht auf die genannte Copolymermatrix beschränkt, denn die elektrophile Substitutionsreaktion kann sowohl bei Aromaten als auch Alkenen angewandt werden [77]. Sulfonierungen können homo- und heterogen erfolgen, wobei letzteres sowohl durch Gas- als auch durch Flüssigphasensulfonierung an Feststoffoberflächen erreicht werden kann [78]. Eine Sulfonierung mittels flüssiger Phase ist anwendungstechnisch simpel und wird demnach einer Gasphasenfunktionalisierung vorgezogen. Es kommen rauchende Schwefelsäure, Chlorsulfursäure und Schwefeltrioxid zum Einsatz [79]. In rauchender Schwefelsäure stellt die durch das Schwefeltrioxid gebildete Disulfursäure die aktive Spezies zur Funktionalisierung dar [80].

Die kommerziell erhältlichen Ionentauscher sind aufgrund ihrer geringen Durchmesser für eine Untersuchung im SR uninteressant, weshalb eine Präparation eigens für diese Arbeit angestrebt wird. Das häufig im 3D-Druck-Verfahren des *Fused Filament Fabrication* (FFF) angewandte Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) kommt dabei durch den üblicherweise hohen Massenanteil an Styrol (ca. 60% [71]) und damit die Möglichkeit der Funktionalisierung in Frage. Die hohe strukturelle Flexibilität bei der Fertigung mittels FFF kann zudem ausgenutzt werden, um Untersuchungen an nahezu beliebigen Geometrien zu ermöglichen. Des Weiteren sind die benötigten Materialien kostengünstig erhältlich und ein widerstandsbasiertes Messverfahren der Flüssigphasenkonzentration schnell, präzise und kontinuierlich realisierbar. Deshalb ist es für diese Arbeit erstrebenswert, die Funktionalisierung eines kommerziell erhältlichen Grundmaterials des FFF und dessen Anwendung für Messungen des fest-flüssig Stoffübergangs experimentell zu belegen.

4.1.1. Experimentelle Funktionalisierung von ABS

Für die experimentelle Charakterisierung der Eignung von ABS für Stofftransportuntersuchungen wurde das ABS-Filament *ExcelFilTM* von *Voltivo* (*EF-ABS-300-NBEIG*) mit einem Durchmesser von $2,85 \pm 0,05$ mm verwendet. Das Material wurde in 15 bis 30 mm lange Zylinder geschnitten und die Abmessungen mittels Messschieber quantifiziert. Nach fünfminütigem Waschen in destilliertem Wasser bei 60°C wurden die Substrate für eine Minute bei $\text{pH}=9$ in wässrige Natronlauge gegeben, um die Polymeroberfläche zu entfetten. Nach erneutem Waschen mit destilliertem Wasser und anschließendem Trocknen erfolgte die Sulfonierung durch Zugabe der Partikel in 96%ige Schwefelsäure (*AppliChem*) für definierte Zeiten bei Raumtemperatur unter Rühren. Zur abschließenden Reinigung der präparierten Ionentauscher ist ein übermäßiges Spülen mit destilliertem Wasser zu vermeiden, da die darin enthaltenen Restionen zu einer Verarmung des Ionentauschers führen können und demnach das Messergebnis beeinflussen, weshalb die in DIN 54402:2009-04 beschriebene Methodik zur Kapazitätsanalyse verwendet wurde. Es wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die Waschlösung nach Kontakt mit dem Ionentauscher eine Leitfähigkeit von weniger als $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreichte. In einem abschließenden Schritt wurden die Partikel für 3,5 h bei 45°C getrocknet und der Ionentauscher in seiner Säureform (H^+ -Form) erhalten, was an einer braunen Färbung der Oberfläche qualitativ überprüft werden konnte.

Die für Ionentauscher maßgebliche Kennzahl zur Beurteilung der Austauschkapazität ist die Anzahl an aktiven Stellen (NAS, engl. *number of active sites*), die massen- oder volumenspezifisch angegeben wird. Weiterhin ist ein Quellen der Ionentauscher unter Wasserkontakt charakteristisch, weshalb die genannte Angabe auf den getrockneten oder gequollenen Zustand bezogen wird. Die Analyse der NAS erfolgt mittels Titration analog zu DIN 54403:2009-04. Es wurde eine 2 M Natriumchlorid-Lösung hergestellt und dessen pH-Wert analysiert. Die Partikel werden mehrfach mit Fraktionen dieser Lösung gewaschen, bis der pH-Wert vor und nach dem Waschen einer Fraktion gleich war. Dies indiziert den Zustand, in dem der Ionentauscher vollständig (bis zum Gleichgewicht) in die Na^+ -Form übertragen wurde. Alle Waschlösungen werden dann zusammen in einem Gefäß mit 0,01 M Natriumhydroxid titriert, bis der ursprüngliche pH-Wert der Waschlösung erreicht wird. Der Verbrauch an Natriumhydroxid bis zum Einstellen des ursprünglichen pH-Werts der Natriumchlorid-Lösung ergibt mit dem Volumen (der Masse) der Ionentauscher die NAS.

4.1.2. Quantitative Analyse der NAS

Das oben beschriebene Sulfonierungs- und Analyseverfahren wurde auf mindestens drei ABS-Partikel für unterschiedliche Sulfonierungsdauern angewendet. Mit zunehmender Reaktionszeit änderte sich die Farbe der Partikel von hellgelb nach dunkelbraun, was auf eine erfolgreiche chemische Modifikation hindeutet. Die Wahl der Sulfonierungszeit hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Oberflächenqualität sulfonierter Partikel: geringe Sulfonierungsdauern <30 min führen zu einer optisch unregelmäßigen Sulfonierung (Abbildung 4-1a), während hohe Reaktionszeiten von mehr als zwei Stunden zu Rissen und Löchern in der Oberfläche führen (Abbildung 4-1b). Mit steigender Reaktionszeit wird die Partikeloberfläche tiefer funktionalisiert, was anhand des Querschnitts nach einer Bisektion der Partikel festgestellt werden kann. Dies führt zu einer größeren Quellung und somit Volumenänderung, die bei hohen Sulfonierungsdauern und -graden zu Rissen und Löchern in der Oberfläche führen. Funktionalisierungszeiten zwischen 30 und 90 Minuten führen zu einer homogen modifizierten Oberfläche und sind von weiterem Interesse.

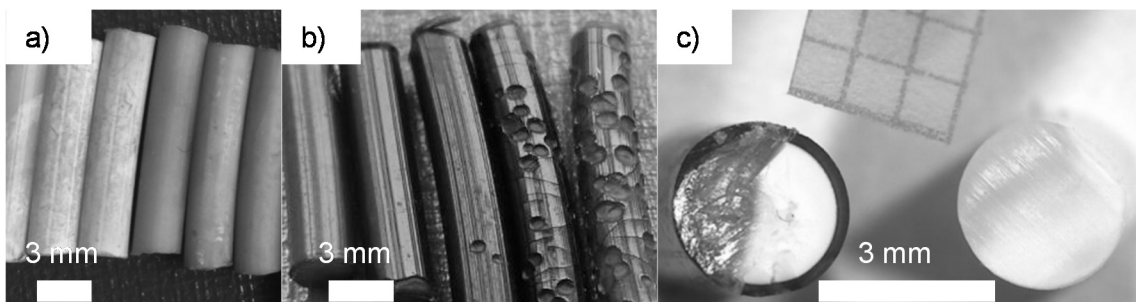


Abbildung 4-1: Sulfonierte Partikel für niedrige (a) und hohe (b) Reaktionszeiten. Bei der Bisektion (c) der Partikel wird deutlich, dass es zu einer schichtweisen Funktionalisierung kommt. Die graue Farbe in der Mitte des Partikels wurde durch das Schneiden hervorgerufen.

Für die Quantifizierung der NAS in Abhängigkeit der Sulfonierungszeit in Abbildung 4-2 wurden mindestens drei Partikel funktionalisiert und analysiert. Dieses Verfahren ist reproduzierbar, was die geringen Messfehler (95% Konfidenzintervall) belegen. Die NAS erhöhen sich linear mit der Zeit bis zum Maximalwert von $0,35 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (H^+ -Form, trocken), ab dem eine weitere Erhöhung zu den beschriebenen Oberflächendefekten führt. Dieser Wert ist um ca. eine Größenordnung niedriger als der des Industriestandards DOWEX 50W X8 ($2\text{-}4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, [42]), da die hier angewandte Sulfonierungsmethode lediglich die äußere Partikeloberfläche modifiziert (Vgl. Abbildung 4-1c).

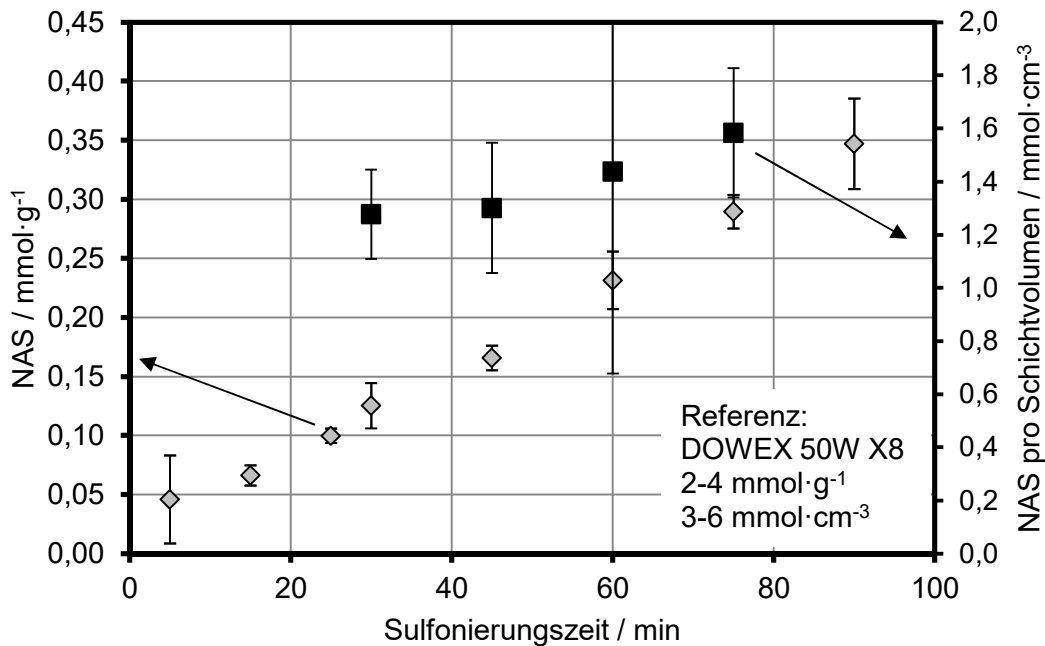


Abbildung 4-2: Massen- volumenbezogene NAS in Abhängigkeit der Sulfonierungsdauer. Die angegebenen Referenzdaten sind [42] entnommen.

Nach vollständiger Erschöpfung der Ionenaustauscherkapazität wurden Regenerationsexperimente durchgeführt, bei denen die Partikel für die Dauer von einer Stunde in 30%ige Schwefelsäure gegeben wurden. Nach drei Regenerationszyklen zeigten die Partikel eine durchschnittliche Zunahme der NAS um 1,9%, was sich innerhalb des 95%igen Konfidenzintervalls befindet. Ein tatsächlicher Anstieg der NAS ist demnach unwahrscheinlich. Die vergleichsweise geringen Schwefelsäurekonzentrationen während der Regeneration bedingen zudem eine geringe Schwefeltrioxidkonzentration und machen eine weitere Funktionalisierung unwahrscheinlich.

Durch die Halbierung der Partikel kann die Dicke der sulfonierten Schicht unter dem Mikroskop vermessen und so die NAS pro sulfoniertem Volumen unter der Annahme einer zylindrischen Geometrie errechnet werden. Es ist ein geringfügiger Anstieg der NAS pro sulfoniertem Volumen (s. Abbildung 4-2) zu verzeichnen. Eine quantitative Aussage ist aufgrund der hohen Standardabweichung nicht möglich, die durch die geringen Schichtdicken und die entsprechend hohe relative Messunsicherheit entstehen. Prinzipiell deutet dies jedoch auf die Relevanz von sowohl Diffusion als auch Reaktionskinetik für den Sulfonierungsprozess hin.

Im Vergleich zu kommerziellen Ionenaustauschern wie dem von Scheiff [42] untersuchten DOWEX 50W X8 werden zwei- bis viermal geringere NAS pro sulfoniertem Volumen mit der hier vorgestellten Funktionalisierungsmethode erzielt. Das theoretische Maximum beträgt $6,1 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$, was durch den Anteil an Styrol in ABS (ca. 60 Gew%) und dessen Dichte ($1,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) abgeschätzt werden kann. Ein Vergleich zu den vermessenen Werten dieser Arbeit zeigt, dass nur 25% aller verfügbaren Styrolgruppen sulfoniert werden können, ohne die Oberflächenqualität maßgeblich zu reduzieren. Da das Ziel dieser Arbeit die Vermessung des fest-flüssig Stoffübergangskoeffizient k_{LS} und nicht des Produkts aus $k_{LS}A_{LS}$ ist, sind Unregelmäßigkeiten in der Partikeloberfläche nicht tolerierbar.

Das sulfonierte ABS ist auch unter Berücksichtigung der sulfonierten Schichtstärke dem kommerziellen Produkt unterlegen und kann durch die beschriebenen Gegebenheiten nicht zu höheren NAS pro sulfoniertem Volumen modifiziert werden. Dies ist vermutlich auf den

höheren Molanteil von Styrol im kommerziellen Ionentauscher sowie die Verwendung von Divinylbenzol als Crosslinker zurückzuführen. Trotzdem wird das in dieser Arbeit funktionalisierte Polymer als geeignet für Stofftransportuntersuchungen betrachtet, was anhand folgender Abschätzung veranschaulicht wird.

4.1.3. Numerische Beurteilung der Anwendbarkeit

Üblicherweise findet zur Einordnung der Relevanz der intrapartikulären Diffusion auf den gesamten Transportvorgang während des Ionentauschs die Helfferich-Zahl Anwendung [81, 82], in dessen Definition jedoch von vollständig funktionalisierten Ionentauschern ausgegangen wird. Die Übertragbarkeit auf die oberflächenfunktionalisierten Geometrien des Typs „Egg-Shell“ ist fraglich. Demnach werden im Folgenden numerische Simulationen beschrieben, um den maximal messbaren fest-flüssig Stoffübergangskoeffizienten k_{LS} abzuschätzen. Die Vorgehensweise ist dabei analog zu der nach Scheiff [42].

Ein monovalenter Ionentauscher liegt zunächst in H^+ -Form vor und steht im Austausch mit einer $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ Natriumhydroxid-Lösung. Es wird zur Demonstration der generellen Anwendbarkeit die Diffusion in eine planare Geometrie mit der Sulfonierungsdicke δ betrachtet. In entdimensionierter Form kann der örtlich und zeitliche Verlauf der auf die Ionentauscherkapazität c_0 normierte Konzentration \bar{c}_{Na^+} in der festen Phase wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{d\bar{c}_{Na^+}}{dt} = \frac{\bar{D}}{\delta^2} \frac{d^2\bar{c}_{Na^+}}{dz^2} \quad (4-1)$$

$$z = [0,1]$$

Der Diffusionskoeffizient \bar{D} ist konzentrationsabhängig, da die Elektroneutralität gewährleistet werden muss und die involvierten Kationen unterschiedliche Mobilitäten aufweisen. Zur Abschätzung wird jedoch lediglich die Diffusionsgeschwindigkeit von Na^+ als maßgebend betrachtet, da diese geringer ist als die von H^+ . Über die Randbedingungen wird die intrapartikuläre Diffusion mit dem externen Stoffübergang mittels des fest-flüssig Stoffübergangskoeffizienten k_{LS} , der Bulkphasenkonzentration $c_{Na^+,Bulk}$ und der Konzentration an der flüssigseitigen Oberfläche $c_{Na^+}^*$ gekoppelt.

$$\left. \frac{d\bar{c}_{Na^+}}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (4-2)$$

$$\left. \frac{d\bar{c}_{Na^+}}{dz} \right|_{z=1} = \frac{1}{c_0} \frac{k_{LS}\delta}{\bar{D}} (c_{Na^+,Bulk} - c_{Na^+}^*) = \frac{Sh'}{c_0} (c_{Na^+,Bulk} - c_{Na^+}^*) \quad (4-3)$$

Die Konzentration der Kationen an der Oberfläche unterliegt einem Gleichgewicht, welches durch die Ionentauscherselektivität beschrieben wird. Die Ionen der flüssigen Phase unterliegen dem Ionenprodukt und der Elektroneutralitätsbedingung.

$$K_{H^+}^{Na^+} = \frac{\bar{c}_{Na^+}|_{z=1}}{c_{Na^+}^*} \frac{c_{H^+}^*}{\bar{c}_{H^+}|_{z=1}} = \frac{\bar{c}_{Na^+}|_{z=1}}{c_{Na^+}^*} \frac{c_{H^+}^*}{(\bar{c}_0 - \bar{c}_{Na^+}|_{z=1})} \quad (4-4)$$

$$K_W = c_{H^+}^* c_{OH^-}^* \quad (4-5)$$

$$c_{H^+}^* + c_{Na^+}^* = c_{OH^-}^* \quad (4-6)$$

Durch Kombination der Gleichungen (4-4)-(4-6) kann die Konzentration $c_{Na^+}^*$ in Gleichung (4-3) durch folgenden Ausdruck bestimmt werden.

$$c_{Na^+}^* = \sqrt{\frac{K_W}{\left(-\frac{1}{4} + \left(\frac{1}{2} + K_{H^+}^{Na^+} \left(\frac{\bar{c}_0}{\bar{c}_{Na^+}|_{z=1}} - 1\right)\right)^2\right)}} \quad (4-7)$$

Die numerische Lösung der partiellen Differentialgleichung erfolgt durch Überführung in gewöhnliche Differentialgleichungen mit der Linienmethode [83] in Matlab und den in Tabelle 4-1 gelisteten Konstanten. Es sei erwähnt, dass der Diffusionskoeffizient und die Selektivität materialspezifisch sind und nicht für den in dieser Arbeit synthetisierten Ionentauscher bestimmt wurden, sondern sich auf Literaturdaten des Ionentauschers DOWEX 50W X8 beziehen. Die Daten dienen jedoch aufgrund der Ähnlichkeit der Materialien zur Abschätzung der Anwendbarkeit.

Tabelle 4-1: Verwendete Konstanten zur Simulation des Ionentauschs.

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
K_W	10^{-8}	$\text{mol}^2 \cdot \text{m}^{-6}$	[84]
$K_{H^+}^{Na^+}$	2,46	-	[85]
\bar{c}_0	1549	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	diese Arbeit
$c_{Na^+,Bulk}$	1	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	diese Arbeit
\bar{D}	$2,050 \cdot 10^{-10}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[42]
δ	$1,241 \cdot 10^{-4}$	m	diese Arbeit

Im Referenzfall, in welchem der Ionentauscher keiner intrapartikulären Diffusionslimitierung unterliegt, lässt sich der zeitliche Umsatzverlauf durch die per Stofftransport übertragenen Stoffmenge nach folgender Gleichung bestimmen. Dabei wird angenommen, dass die Konzentration an der flüssigen Seite der Feststoffoberfläche im Vergleich zur Bulkphasenkonzentration vernachlässigbar gering ist, wodurch die zeitliche Umsatzentwicklung prinzipiell überschätzt wird.

$$X(t) = \frac{k_{LS} c_{Na^+,Bulk}}{c_0 \delta} t \quad (4-8)$$

In der Gegenüberstellung der Umsatz-Zeit Verläufe mit und ohne Diffusionseinfluss in der festen Phase ergibt sich Abbildung 4-3. Da der diffusive Stofftransport mit steigendem Umsatz von der H^+ in die Na^+ -Form durch eine geringere konzentrationsgetriebene Triebkraft sinkt, variiert während des Ionentauschs das Verhältnis von Film- zu Diffusionsgeschwindigkeit. Deshalb wird die relative Zeitdifferenz zum Erreichen eines Umsatzes bei einer definierten Stofftransportgeschwindigkeit mit und ohne Berücksichtigung der intrapartikulären Diffusion betrachtet. Eine geringe zeitliche Differenz wird als Indiz genommen, dass die intrapartikuläre Diffusion bis zum Erreichen eines definierten Umsatzes keinen maßgeblichen Einfluss auf den gesamten Stofftransportprozess besitzt.

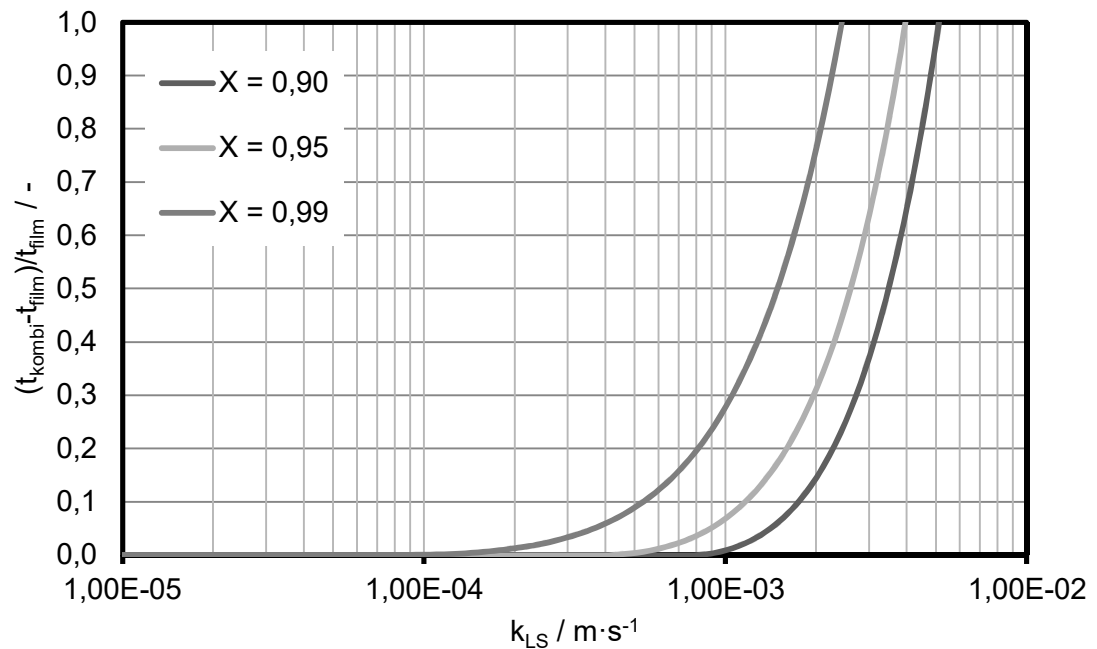


Abbildung 4-3: Normierte Zeitdifferenz mit und ohne Berücksichtigung der Porendiffusion bis zum Erreichen der in der Legende angegebenen Umsätze in Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten.

In Abbildung 4-3 ist ersichtlich, dass für Umsätze der festen Phase von $<90\%$ Stoffübergangskoeffizienten bis $k_{LS} = 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ohne maßgebliche Beeinflussung der intrapartikulären Diffusion gemessen werden können. Die Autoprotolyse von Wasser und die Elektroneutralitätsbedingung führen dazu, dass die Konzentration $c_{\text{Na}^+}^*$ an der flüssigseitigen Phasengrenzfläche quasi null beträgt, was durch die Annahme einer konstanten Bulkphasenkonzentration zu einem konstanten Stoffmengenstrom an der Oberfläche führt, obwohl partikelinterne Gradienten hoch sein können. Sobald $\bar{c}_{\text{Na}^+}|_{z=1}$ nahe dem Gleichgewicht ist, erhöht sich auch $c_{\text{Na}^+}^*$ signifikant und reduziert so die Triebkraft des Stofftransports. Höhere Stoffübergangskoeffizienten k_{LS} führen zu einer schnelleren Erschöpfung von $\bar{c}_{\text{Na}^+}|_{z=1}$ bei geringeren mittleren Umsätzen.

Die Simulationsergebnisse verdeutlichen, dass sich die für diese Arbeit synthetisierten Ionentauscher für die Messung von fest-flüssig Stoffübergangskoeffizienten eignen.

4.2. Experimentelle Validierung am Festbettreaktor

Zur experimentellen Validierung der vorgestellten Methodik wird untersucht, inwiefern Stoffübergangsmessungen eines bekannten Reaktortyps Literaturmessungen replizieren können. Ausgewählt wurde dazu die einphasige Durchströmung von Festbettreaktoren mit sphärischer Partikelschüttung, da diese in der Literatur hinreichend untersucht und charakterisiert wurde. Außerdem ist der Betrieb des SR im gefluteten Abschnitt der Schüttung (voraussichtlich) vergleichbar mit einer einphasigen Festbettströmung.

4.2.1. Durchführung und Berechnungsmethodik

Zunächst wurden sphärische Partikel mit Durchmessern von 3, 4 und 5 mm aus ABS mittels Fused Filament Fabrication (FFF) gefertigt. In diesem Verfahren wird ein Thermoplast (in diesem Fall ABS) in einer Düse geschmolzen und schichtweise unter Erstarrung des

Materials auf einer Konstruktionsplattform aufgetragen. Durch die computergestützte Steuerung der Extrusionsparameter wie bspw. Fördermenge und Positionierung der Düse können so dreidimensionale Objekte fabriziert werden.

Die gefertigten Sphären wurden bezüglich ihrer physikalischen Abmessungen optisch charakterisiert. Da die Relativfehler durch die geringen Größen der Sphären (im Vergleich zum Düsendurchmesser des 3D-Druckers von 0,4 mm) hoch sind, ist eine Nachbearbeitung der gefertigten Partikel notwendig. Es wurden drei Nachbearbeitungsmethoden angewandt, um die Sphärität zu erhöhen. Eine mechanische Nachbearbeitung erwies sich als aufwändig, aber im Vergleich zur chemischen Behandlung (Anlösen der Oberfläche) oder einer Abrasion mittels Sphäroniser als effektiver. Die resultierenden Partikelcharakteristika sind Anhang B zu entnehmen. Diese wurden nach dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Verfahren sulfoniert und stichprobenartig auf ihre Kapazität analysiert, die jeweils reproduzierbar und im Rahmen des Messfehlers ähnlich zu den bereits charakterisierten Partikeln war.



Abbildung 4-4: Experimenteller Versuchsaufbau zur Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten im Festbettreaktor. Der Einlass befindet sich am unteren Bildrand, es folgt ein Partikelrückhalt und Glaspartikel als Einlaufstrecke. Im anschließend markierten Bereich befinden sich die fabrizierten Ionentauscher.

Die Partikel wurden jeweils in ein Glasrohr mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Gesamtlänge von 400 mm gegeben (Abbildung 4-4). Glaspartikel mit dem gleichen Durchmesser wie die sulfonierten Polymerpartikel am Eingang und Ausgang des Reaktors dienten als Einlaufstrecke bzw. Partikelrückhalt aufgrund der zu Wasser ähnlichen Dichte von ABS. Die Füllhöhe der aktiven Partikel lag zwischen 40 und 80 mm. Diese Größen ergaben sich aus einer Vorabschätzung des zu erwartenden Umsatzes. Die flüssige Vorlage wurde stets mit Stickstoff inertisiert, um einen Einfluss der Dissoziation von Kohlenstoffdioxid zu Kohlensäure zu vermeiden. Zum kontinuierlichen Betrieb des Festbetts wurden Volumenströme zwischen 20 und $210 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ($1 < Re_p < 13$) mit der Zahnradpumpe *ISMATEC Reglo-Z* von *Cole-Parmer GmbH* gefördert und die Leitfähigkeit kontinuierlich am Reaktorausgang mit der Messsonde *TetraConDUCT LF197-S* der Firma *Xylem Analytic*

GmbH aufgezeichnet. Nach der fünffachen Verweilzeit wurde ein stationäres Betriebsverhalten angenommen und die Aufzeichnung zur Auswertung begonnen. Mit der Leitfähigkeitsdifferenz zwischen Eingang und Ausgang des Reaktors konnte ein axiales Dispersionsmodell nach Seguin et al. [86] zur Berechnung des fest-flüssig Stoffübergangskoeffizienten verwendet werden. Dabei fanden die in Tabelle 4-1 gelisteten Stoffdaten sowie die Korrelationen in Tabelle 4-2 zur iterativen Berechnung Anwendung. Die Austauschfläche A_{vd} wurde nach Seguin et al. [86] über den jeweiligen mittleren Partikeldurchmesser über das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis bestimmt.

Tabelle 4-2: Berechnungsgleichungen, die zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten verwendet wurden.

Gleichung	Korrelation	Quelle
(4-9)	$\frac{c_{aus}}{c_{ein}} = \frac{4m \cdot \exp\left(\frac{u_0 H}{2\epsilon D_{ax}}\right)}{(1+m)^2 \exp\left(m \frac{u_0 H}{2\epsilon D_{ax}}\right) - (1-m)^2 \exp\left(-m \frac{u_0 H}{2\epsilon D_{ax}}\right)}$	[86]
(4-10)	$m = \sqrt{1 + \frac{4\epsilon(1-\epsilon)A_{vd}D_{ax}}{u_0^2} k_{LS}}$	[86]
(3-8)	$\epsilon = 0.375 + 0.34 \frac{d_p}{d_R}$	[87]
(4-11)	$\tau_B = 1 - \frac{1}{2} \ln(\epsilon)$	[88]
(4-12)	$D_{ax} = u_0 d_p \left(\frac{\epsilon}{\tau_B} \frac{1}{Pe} + 0,5 \right)$	[89]

Experimentelle Untersuchungen und daraus resultierende Korrelationen zur Abbildung dieser Messdaten wurden in einer Vielzahl von Studien untersucht. Besonders bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten ist eine Unterscheidung in einen diffusiven und einen konvektiven Stofftransportanteil relevant. Empirisch untersuchte Gnielinski das Stofftransportproblem einer umströmten Einzelkugel in einem Festbett aus Inertpartikeln [90], was als Standardwerk für den fest-flüssig Stoffübergang an Einzelkugeln betrachtet werden kann [91].

$$Sh_{SP,lam} = 0,664 Re_p^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4-13)$$

$$Sh_{SP,turb} = \frac{0,037 Re_p^{0,8} Sc}{1 + 2,443 Re_p^{-0,1} \left(Sc^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \quad (4-14)$$

$$Sh_{SP,ges} = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (4-15)$$

Es ist ersichtlich, dass sich für den diffusiven Grenzfall mit $Re \rightarrow 0$ das Verhältnis aus Stofftransport zu Diffusion zu $Sh_{SP,diff} = 2$ ergibt. Für ein Festbett aus vollständig aktiven Partikeln ist dieser Grenzwert inkorrekt [92, 93], da eine Überlagerung von Konzentrationsfeldern stattfindet. Auch die Anordnung der Sphären, repräsentiert durch die Charakteristika Porosität ϵ und Tortuosität τ_B der Partikelschüttung, besitzt einen Einfluss auf den Stofftransport. Dementsprechend muss sowohl der diffusive als auch der konvektive Anteil am Stoffübergang durch einen zusätzlichen Parameter angepasst werden. Reichelt et

al. [93] entwickelten einen diffusiven Anteil in Analogie zur radialen Verdünnung eines Einzelpartikels mit Inert analog zu Scala [92]. Zusammen mit dem laminaren ([94]) und turbulenten (Gleichung (4-14)) Anteil ergibt sich mit dem Extrapolationsfaktor a_R eines Einzelpartikels die Übertragung auf ein Festbett mit Gleichung (4-16). Letzterer ist auf $Re_p < 1$ beschränkt [95], aber nach Reichelt et al. auch für höhere Re_p anwendbar. Die Übertragbarkeit wurde mit 14 Literaturstudien über weite Bereiche von Re_p und Sc bestätigt.

$$Sh_R = \frac{2\epsilon/\tau}{\cosh(\alpha(H_B/d_P - 1))} + a_R \left(0,991Pe^{1/3} + \frac{0,037Re_p^{0,8}Sc}{1 + 2,443Re_p^{-0,1}(Sc^{2/3} - 1)} \right) \quad (4-16)$$

$$a_R = 1,26 \left(\frac{1 - (1 - \epsilon)^{5/3}}{2 - 3(1 - \epsilon)^{1/3} + 3(1 - \epsilon)^{5/3} - 2(1 - \epsilon)^2} \right)^{1/3} \quad (4-17)$$

Wird das von Reichelt et al. postulierte Prinzip der Übertragung des Stoffübergangs an Einzelkugeln auf ein vollständig aktives Bett auf Basis des dort entwickelten Vorfaktors a_R auf die Gleichungen (4-13)-(4-15) nach Gnielinski übertragen, ergibt sich Gleichung (4-18). Es ist zu beachten, dass das Einführen eines Vorfaktors zur Übertragung der Umströmung eines Einzelpartikels auf ein Haufwerk identisch mit dem von Gnielinski verwendeten Prinzip des "Formfaktors" ist. Der von Gnielinski publizierte Faktor ist lediglich um 75% kleiner als solcher nach Gleichung (4-17).

$$Sh_{mod} = a_R \left(2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \right) \quad (4-18)$$

Als weitere Referenzgleichung wird die Korrelation nach Williamson et al. trotz der Missachtung eines diffusiven Stofftransportanteils verwendet, da die dort verwendeten Betriebsbedingungen und physikalischen Abmessungen vergleichbar zu denen in dieser Arbeit sind [96]. Zudem lassen sich mit dieser Gleichung die dort vermessenen Messdaten gut repräsentieren; eine Extrapolation der Daten ist vermutlich nicht möglich.

$$Sh_{wi} = 2,4Re_p^{0,34}Sc^{1/3} \quad (4-19)$$

4.2.2. Validierung der Messmethodik

Zum Vergleich der experimentell ermittelten Stoffübergangskoeffizienten sind die Sherwood-Zahlen in Abbildung 4-5 für verschiedene Re_p den zitierten Literaturkorrelationen gegenübergestellt. Insgesamt wurden Datenpunkte aus 67 unabhängigen Versuchen ermittelt, die jeweils einfach durchgeführt wurden.

Für alle drei Durchmesser ist evident, dass die absoluten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment für die drei zitierten Korrelationen gering sind (Vgl. Tabelle 4-3). Da die Messdaten höhere Werte der Sherwood-Zahl im Vergleich zu den Literaturkorrelationen ergeben, ist dies nicht durch den Einfluss intrapartikulärer Diffusion zu erklären. Es ist erkennbar, dass die Abhängigkeit der Sherwood- von der Reynolds-Zahl zwischen den Literaturkorrelationen variiert. Lediglich die modifizierte Berechnungsmethode auf Basis der Einzelpartikelgleichung nach Gnielinski (Sh_{mod}) spiegelt diese Abhängigkeit für alle drei Partikeldurchmesser über eine Reynolds-Größenordnung korrekt wider. Die Betrachtung der statistischen Größen bestätigt diese Tendenz. Dies kommt durch die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Zielgröße von der Re_p -Zahl zustande; während diese nach Reichelt et al. (bzw. Friedlander) und Williamson et al. proportional zu $Re_p^{1/3}$ ist, zeigt der laminare Anteil

nach Gnielinski eine Proportionalität zu $Re_p^{1/2}$. Dies führt bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten zu einem Unterschätzen der Sherwood-Zahlen nach Reichelt et al. und Williamson et al. In Frage für diese Abweichung kommt der zur Bestimmung von Sh_{exp} benötigte axiale Dispersionskoeffizient durch die Abhängigkeit von Re_p nach Gleichung (4-12). Dieser hat allerdings eine geringe Auswirkung auf die Datenauswertung und kann nicht zu den Unterschieden zwischen Experiment und Theorie führen. Die Abweichung ist vermutlich im begrenzten Gültigkeitsbereich begründet: Reichelt et al. verwendet die von Friedlander entwickelte analytische Lösung des fest-flüssig Stofftransports zu einer Einzelkugel für schleichende Strömungen ($Re_p < 1$). Der in dieser Arbeit untersuchte Bereich von $1 < Re_p < 13$ ist signifikant höher als der postulierte Gültigkeitsbereich der zitierten Publikation. Dies ist in Übereinkunft mit der höheren Übereinstimmung bei niedrigen Re_p .

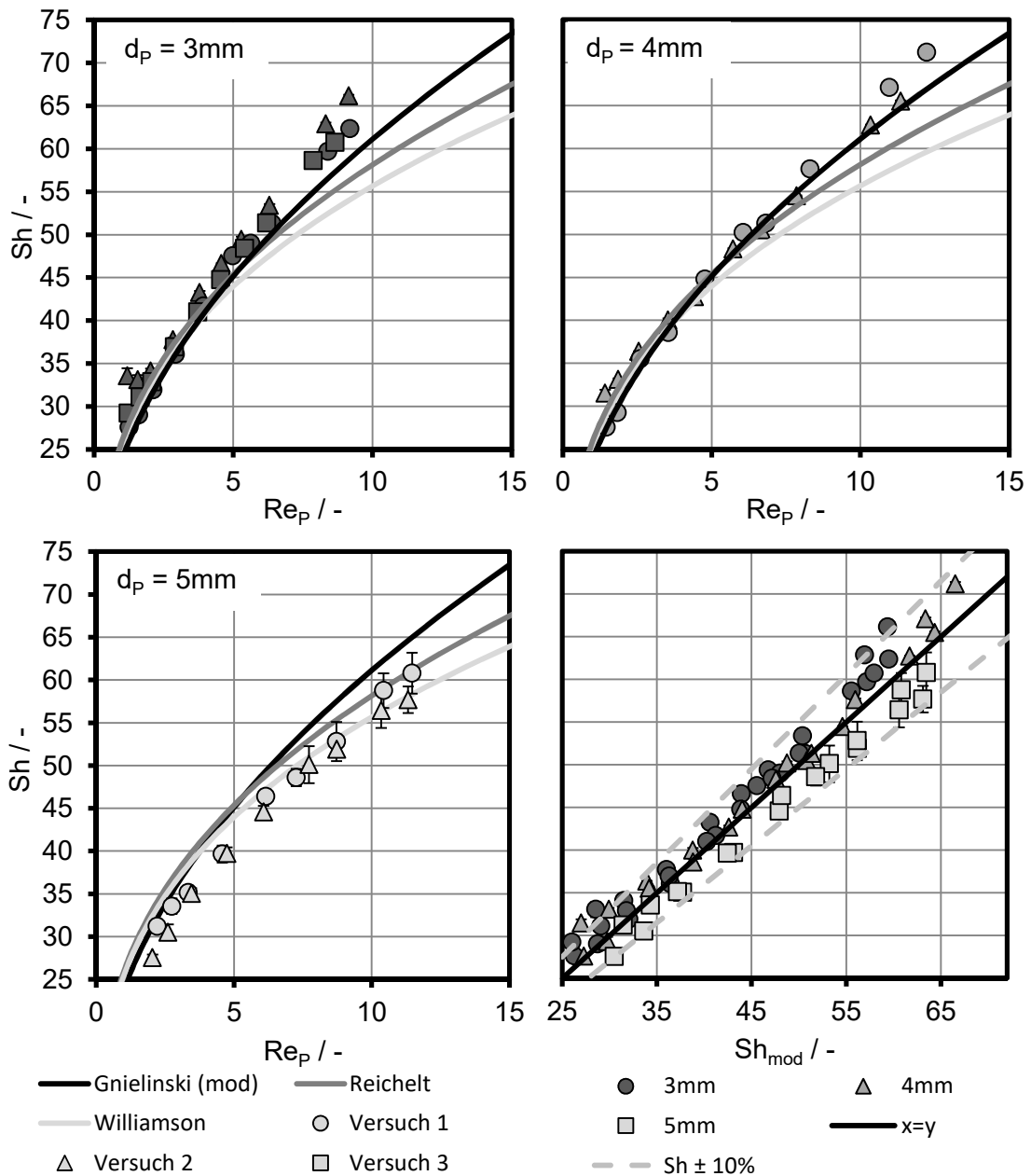


Abbildung 4-5: Experimentell bestimmte Sherwood-Zahlen in Abhängigkeit der Partikel-Reynolds-Zahl für alle untersuchten Partikeldurchmesser. Im Paritätsdiagramm (unten rechts) sind alle 67 unabhängigen Versuche aufgeführt.

Aus dem Paritätsdiagramm in Abbildung 4-5 (unten rechts) ist ersichtlich, dass für alle drei Durchmesser die Messpunkte eine zur Winkelhalbierenden parallele Gerade bilden. Eine absolute Abweichung wird demnach durch den Vorfaktor a_R hervorgerufen oder ist experimenteller Natur (bspw. durch die Berechnung der Austauschfläche aus den geometrischen Abmessungen und der Anzahl der Partikel). Die experimentellen Bedingungen dieser Arbeit werden durch den von Gnielinski definierten Gültigkeitsbereich gut repräsentiert ($0,6 < Sc < 10^4$, $0,1 \leq Re_P \leq 10^4$).

Tabelle 4-3: Statistische Größen des Vergleichs zwischen experimenteller und theoretischer Bestimmung der Sherwood-Zahlen.

Berechnung nach	Williamson et al.	Reichelt et al.	Gnielinski (Sh_{mod})
mittlere absolute Abweichung	3,0	2,3	2,1
mittlere (absolute) Relativabweichung	6,2%	5,1%	4,7%
Bestimmtheitsmaß der Parität	93,1%	94,6%	94,8%
Anteil der Daten mit >10% Abweichung zur Literatur	22,4%	10,5%	9,0%

Unabhängig von der höheren Genauigkeit bei der Vorhersage der Stofftransportleistung beweist die vorgestellte Methode erfolgreich die Anwendbarkeit sulfonierter 3D-gedruckter Geometrien zur Messung von Stoffaustauschparametern nach dem Prinzip des instantanen Ionenaustausches für $k_{LS} \leq 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Eine Erweiterung auf höhere Stoffübergangsraten ist nach Kapitel 4.1.3 denkbar, wurde jedoch aufgrund des gewählten Untersuchungsbereichs nicht experimentell validiert.

4.3. Untersuchungen am Siphon-Reaktor

Nach erfolgreicher Validierung der Präparations- und Messmethodik wird diese zur Charakterisierung des fest-flüssig Stoffübergangs im SR angewandt. Da sich der geflutete Abschnitt der Schüttung im SR hydrodynamisch ähnlich zu einem einphasig betriebenen Festbettreaktor unter vergleichbaren Bedingungen verhält, sind ähnliche Stoffübertragungsraten zu erwarten. Eine Besonderheit ist nun, dass der Reaktorbetrieb inhärent periodisch erfolgt und lediglich eine mittlere (integrale) Stoffübertragung im zyklisch stationären Betriebszustand quantifiziert werden kann. Im Folgenden werden die Messmethodik und Ergebnisse zur Quantifizierung des fest-flüssig Stoffübergangs im SR unter Variation der Reynolds-Zahl durchgeführt.

4.3.1. Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurde der in Anhang A beschriebene SR mit innenliegendem Siphon-Rohr und Gasbypass verwendet. Die Zugabe der fluiden Phasen geschah über ein Kopfmodul ohne Flüssigkeitsverteiler. Der Reaktor wurde vor und während jedes Versuchs inertisiert, um einen Einfluss der Dissoziation von Kohlenstoffdioxid zu Kohlensäure zu vermeiden. Die Masse der zugegebenen sulfonierten Partikel wurde notiert, welche mit einem vermessenen

Referenzwert für die Anzahl an Partikeln pro Masse zur Berechnung der Oberfläche aller Partikel A_p verwendet wurde. Als Feedlösung wurde eine Natriumhydroxid-Lösung mit $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ verwendet, die vor und nach jedem Versuch auf ihre Leitfähigkeit analysiert wurde. Mit der im vorherigen Kapitel beschriebenen Pumpe wurde die Flüssigkeit mit der gewünschten Förderrate zugegeben. Die während des Entleerens aus dem Reaktor austretende Flüssigkeit wurde ausgewogen und auf ihre Leitfähigkeit analysiert.

Der Reaktor wurde für mindestens sechs Zyklen betrieben, um einen zyklisch stationären Zustand zu erreichen (Vgl. Kapitel 3.3.3). Anschließend wurden die Messdaten aus fünf konsekutiven Perioden zur Berechnung der Stofftransportleistung verwendet.

Durch die Zugabe der Flüssigkeit oberhalb der Schüttung sind mehrere Beiträge zum Stofftransport zu erwarten (Abbildung 4-6). Zum einen findet im gefluteten Abschnitt der Schüttung ein einphasiger Stofftransport (1) statt. Während des Befüllens durchläuft die Flüssigkeit jedoch die Partikelschüttung (2), wodurch es durch die Kapillarität zu einer Strahlverbreiterung kommt. Zusätzlich ist im ungefluteten Teil der Schüttung Stofftransport des Hold-ups zu erwarten (3), welcher durch diffusiven Austausch geprägt und somit voraussichtlich von untergeordneter Relevanz ist. Zudem besitzt die Flüssigkeit, die sich während des Befüllens im Siphon-Rohr befindet, keinen Anteil am Stofftransportprozess, weist jedoch beim verwendeten Aufbau einen maximalen Volumenanteil von $<2\%$ auf und wird demnach vernachlässigt.

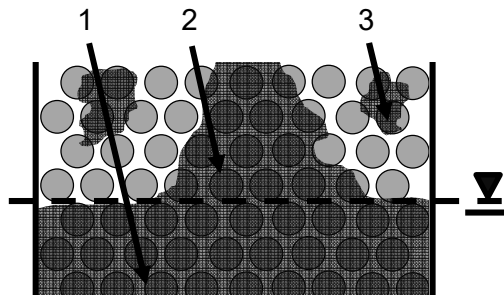


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung des SR mit Partikelschüttung während des Befüllens mit den involvierten Phasen Partikel (hellgrau), Flüssigkeit (dunkelgrau) und Gas (weiß). Der untere Abschnitt der Schüttung ist mit Flüssigkeit geflutet (1) und wird von oben durch die Flüssigkeitszugabe befüllt, wodurch die Flüssigkeit das Festbett durchläuft (2). Außerdem befindet sich Hold-up (3) in der Schüttung.

Zunächst wird ein Versuchsaufbau behandelt, in dem die Flüssigkeit durch ein separates Rohr am Boden des Reaktors zugegeben wird und diese die Schüttung beim Befüllen nicht durchläuft, sodass es lediglich zum einphasigen Stofftransport im gefluteten Abschnitt der Schüttung kommt.

4.3.2. Isolierte Zugabe

Während des Befüllens entspricht die Bilanzgleichung des SR durch das zeitlich veränderliche Flüssigkeitsvolumen im Reaktor schematisch der eines Semi-Satzreaktors. Während des Auslaufens gibt es zwei zu betrachtende hydrodynamische Betriebsweisen: in der kontinuierlichen Zugabe wird die Stoffmengenbilanz des Semi-Satzreaktors um einen austretenden Stoffmengenstrom sowie eine von der Reaktorgeometrie abhängige Volumenänderung ergänzt. Da das Befüllen und Entleeren im gefluteten Abschnitt der Schüttung einer einphasigen Festbettströmung ähnelt, bietet sich die simplere Darstellung des SR als einphasig durchströmter Festbettreaktor an. Dazu wird angenommen, dass der Stofftransport mit einer mittleren Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Fluid und einer mittleren fest-flüssig Austauschfläche abläuft. Bei einer partiellen Benetzung der

Partikeloberfläche wird zur Beschreibung der Austauschfläche ein Benetzungsfaktor η_w eingeführt, welcher den Anteil der benetzten Oberfläche zur Gesamtoberfläche beschreibt. Durch den zeitlich (nahezu) linearen Verlauf des Füllstands während des Befüllens und Entleerens kann $\eta_w^{SR} = 0,5$ angenommen werden, wenn keine gasstagnierende Zeit (Dauer des Aussetzens der Flüssigkeitszufuhr im entleerten Zustand) vorliegt.

Eine Betrachtung des Stofftransportanteils des Hold-ups (bspw. im ungefluteten Abschnitt der Schüttung) wird nicht vorgenommen, da dieser lediglich einen diffusiven Stofftransportbeitrag leistet. Zudem ist die zum Austausch zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche im Vergleich zur einphasigen Benetzung im gefluteten Abschnitt des Reaktors gering und dessen Wert unbekannt. Allerdings führt der verbleibende Hold-up zu einer Verdünnung der in der darauffolgenden Periode eintretenden Flüssigkeit, was zur Verweilzeitcharakteristik ähnlich einer Verdünnungsreihe (Gleichung (3-14)) führt. Um aus den Messdaten den Stoffübergangskoeffizienten k_{LS} zu ermitteln, muss diese Charakteristik berücksichtigt werden. Dies wird durch eine Verschaltung des Festbettreaktors in Form eines Schlaufenreaktors realisiert (Abbildung 4-7).

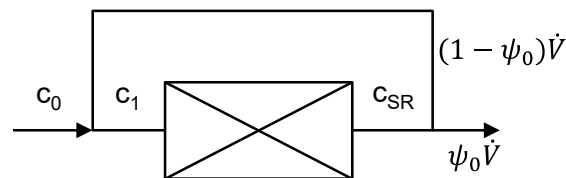


Abbildung 4-7: Schematisches Blockfließbild zur Berücksichtigung des Hold-ups bei der Stofftransportvermessung des SR.

In einer Verschaltung des idealen Strömungsrohrreaktors mit einer Rückführung lässt sich der im Reaktor verbleibende Hold-up abbilden. Die Rückführung entspricht dem Verhältnis von Hold-up zum gesamten freien Flüssigkeitsvolumen ψ_0 , denn ersterer verbleibt im Reaktor und wird während des Befüllens in der nächsten Periode vermischt. Daraus ergeben sich eine im Mittel verringerte Konzentration und eine höhere mittlere Verweilzeit. Mit Hilfe einer konstanten Dichte und einer Massenbilanz des Mischungspunkts vor dem Reaktor lässt sich die explizite Berechnungsgleichung für den volumetrischen Stoffübergang herleiten.

$$\ln\left(\frac{c_{SR}}{c_1}\right) = -\frac{\eta_w^{SR} k_{LS} A_P}{V_{fl}} \tau \quad (4-20)$$

$$(\eta_w^{SR} k_{LS} A_P)^{Mess} = -\frac{V_{fl}}{\tau} \ln\left(\frac{\frac{c_{SR}}{c_0}}{1 + (1 - \psi_0) \left(\frac{c_{SR}}{c_0} - 1\right)}\right) \quad (4-21)$$

Ein Reaktorbetrieb ohne Hold-up entspricht dem Schlaufenreaktorbetrieb ohne Rückführung und bildet den Grenzfall eines idealen Strömungsrohrs (oder idealen Satzreaktors) mit Stoffübergang ab. Für den Grenzwert einer vollständigen Rückführung ergibt sich $k_{LS} \rightarrow 0$ und eine experimentell vermessene Konzentrationsdifferenz würde durch eine steigende Verweilzeit hervorgerufen werden. Der Hold-up kann berechnet werden, indem zunächst das theoretische Flüssigkeitsvolumen über die Porosität und das Leervolumen des Reaktors berechnet wird. Der Hold-up und somit ψ_0 ergibt sich aus der Differenz dieses Volumens zum Produkt aus Volumenstrom und Füllzeit, relativ bezogen auf das gesamte (leere) Reaktorvolumen.

Zur isolierten Untersuchung des einphasigen Stofftransports im gefluteten Abschnitt der Schüttung kamen in 25 Messungen (je fünf Perioden) Volumenströme von $20-120 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

bei Partikeldurchmessern von 3, 4 und 5 mm zur Anwendung. Die in Abbildung 4-8 gezeigten Ergebnisse wurden mit einer kontinuierlichen Förderung der Flüssigkeit und ohne gasstagnierende Zeit erzielt und sind der theoretischen Berechnung analog zu Kapitel 4.2.2 unter Annahme einer einphasigen Festbettströmung mit $\eta_w^{SR} = 0,5$ gegenübergestellt. Der mittlere Flächenanteil wird demnach rausgerechnet, um die Gültigkeit von k_{LS} zu überprüfen. Es sei erwähnt, dass die Strömungsgeschwindigkeit zur Ermittlung der Reynolds-Zahl aus den experimentell ermittelten Massen und der Ein- und Auslaufzeit ermittelt und zeitlich gemittelt wurde.

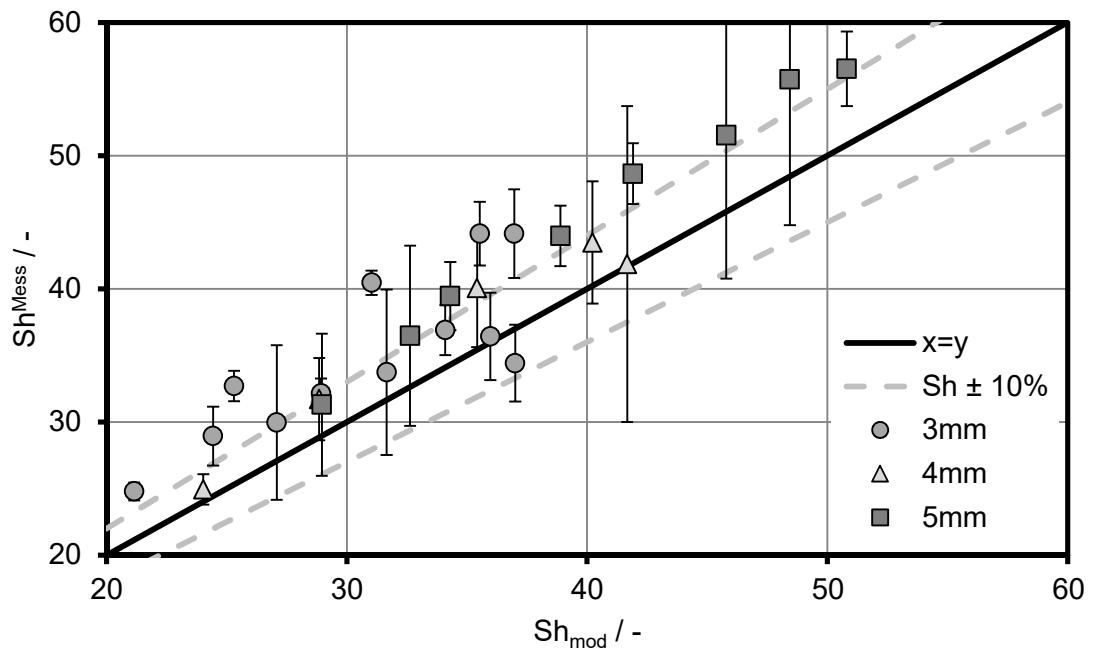


Abbildung 4-8: Paritätsdiagramm zum Vergleich der Sherwood-Zahlen bei einer isolierten Zugabe der Flüssigkeit am Boden des SR für drei Partikeldurchmesser.

Für die drei untersuchten Partikeldurchmesser zeigen Theorie und Experiment eine gute Übereinkunft mit einer mittleren (absoluten) Relativabweichung von 8,6% und 68% der Messdaten mit <10% Abweichung zur Literatur. Die Messfehler nach linearer Fehlerfortpflanzung mit 95%igen Konfidenzintervallen sind im Vergleich zu den Festbettexperimenten (relativ) erhöht, da nun mit der austretenden Masse jeder Periode sowie der Periodendauer zwei zusätzliche fehlerbehaftete Größen auftreten. Diese werden durch das zyklische hydrodynamische Verhalten hervorgerufen und können nicht verringert werden.

Zunächst wird durch die gezeigte Darstellung die Annahme bestätigt, dass der Stofftransport des Hold-ups während des Befüllens und Entleerens keinen signifikanten Einfluss auf die gesamte Stoffübertragung besitzt. Zusätzlich erscheint die Beschreibung des Stofftransports in Analogie zur einphasigen Durchströmung eines Festbettreaktors trotz der Beschreibung auf Basis eines mittleren Volumenstroms als zulässig. Durch den nicht-linearen Zusammenhang zwischen Stofftransport und Fluidgeschwindigkeit ($Sh_{lam} \propto Re^{0,5}$, Vgl. Gleichung (4-13)) ist die Verwendung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit allerdings nicht generell anwendbar. Dies ist daran zu beobachten, dass die Messdaten nicht gaußverteilt um die Winkelhalbierende sind; bei hohen Sherwood-Zahlen (hervorgerufen durch hohe mittlere Strömungsgeschwindigkeiten) ist eine tendenziell größere Abweichung ersichtlich. Steigende eintretende Volumenströme führen bei kontinuierlicher Zufuhr zu steigenden Auslaufzeiten (Vgl. Gleichung (3-4)), was zu einer Verschiebung des

Verhältnisses von ein- zu austretender (mittlerer) Strömungsgeschwindigkeit führt. Durch die Verwendung von mittleren Geschwindigkeiten beeinflusst dies auch die Validität der Verwendung mittlerer Größen. Auch die Annahme von $\eta_w^{SR} = 0,5$ wird durch die Anwendbarkeit der Beschreibung für die drei unterschiedlichen Partikeldurchmesser bestätigt.

Über einen größeren Re -Bereich oder höhere Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Ein- und Auslauf muss eine separate Betrachtung des Stofftransports in der jeweiligen Phase vorgenommen werden. Wird diese Betrachtung separat vorgenommen und der Hold-up vernachlässigt, kann für eine Reihenschaltung aus Einlaufen und Auslaufen der Stofftransport nach folgender Gleichung beschrieben werden.

$$\frac{c_{SR}}{c_0} = \omega \exp\left(-\eta_w^{SR} A_P \left(\frac{k_{LS,1} t_{ein}}{V_{fl,1}} + \frac{k_{LS,2} t_{aus}}{V_{fl,2}}\right)\right) + (1 - \omega) \exp\left(-\eta_w^{SR} A_P \frac{k_{LS,2} t_{aus}}{V_{fl,2}}\right) \quad (4-22)$$

$$\text{mit } \omega = \frac{t_{ein}}{t_{ein} + t_{aus}}$$

Durch Gleichung (4-22) ist ein Vergleich von Messdaten und Theorie möglich. Die linke Seite enthält die Messdaten, wohingegen die rechte Seite die nach Gnielinski (Sh_{mod}) berechneten Stoffübergangskoeffizienten beinhaltet und somit theoretischer Natur ist. Daraus ergibt sich Abbildung 4-9.

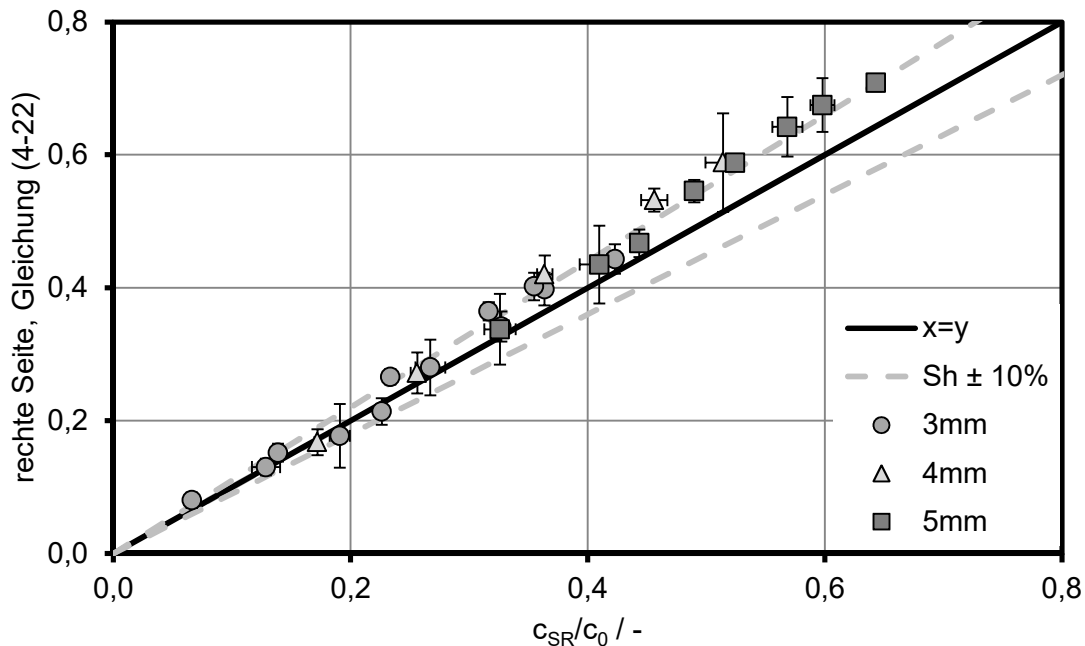


Abbildung 4-9: Vergleich zwischen Messung und Theorie nach Gleichung (4-22) unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Geschwindigkeiten während des Befüllens und Auslaufens.

Es ist erkennbar, dass der Trend der Kurven im Vergleich zur Winkelhalbierenden durch eine Einzelbetrachtung der Strömungsgeschwindigkeiten von Ein- und Auslaufen besser abgebildet wird als durch die Verwendung mittlerer Größen. Letztendlich belegt dies, dass eine Beschreibung des Füllens und Entleerens auf Basis einer einphasigen Festbettströmung durchgeführt werden kann und bei hohen Differenzen zwischen den respektiven Geschwindigkeiten eine separate Betrachtung zu einer höheren Genauigkeit bei der Voraussage des Stofftransports im SR führt.

4.3.3. Kontinuierliche Flüssigkeitszufuhr

Die isolierte Einphasenströmung kann wie beschrieben mit Literaturkorrelationen abgebildet werden. Bei der Flüssigkeitszugabe von oben, wie es in einem kaskadierten Aufbau der Fall ist, findet ein zusätzlicher Stoffaustausch statt (Vgl. Abbildung 4-6). Die Ausbreitung des Flüssigkeitsstrahls in der Partikelschüttung führt zu einer über der Reaktorhöhe variierenden Fluidgeschwindigkeit. Zusätzlich ist die fest-flüssig-Austauschfläche unbekannt, weshalb lediglich das mittlere Produkt $\eta_w^{SR} k_{LS} A_P$ bzw. unter Kenntnis der gesamten Partikeloberfläche $\eta_w^{SR} Sh$ bestimmt wird. Als Berechnungsgrundlage für den dafür benötigten k_{LS} -Wert wird zunächst die fest-flüssig Phasengrenzfläche mit $\eta_w^{SR} = 0,5$ gewichtet. Zur experimentellen Quantifizierung wurden 20 Versuche mit Partikeldurchmessern von 3, 4, und 5 mm bei 20-200 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ an flüssigem Volumenstrom durchgeführt. Die Flüssigkeit wurde dem Reaktor kontinuierlich zugegeben, sodass eine zusätzliche Austauschfläche über die gesamte Periodendauer zur Verfügung stand. Gegenübergestellt sind die Messdaten in Abbildung 4-10 der theoretischen Betrachtung der im vorherigen Kapitel diskutierten Einphasenströmung.

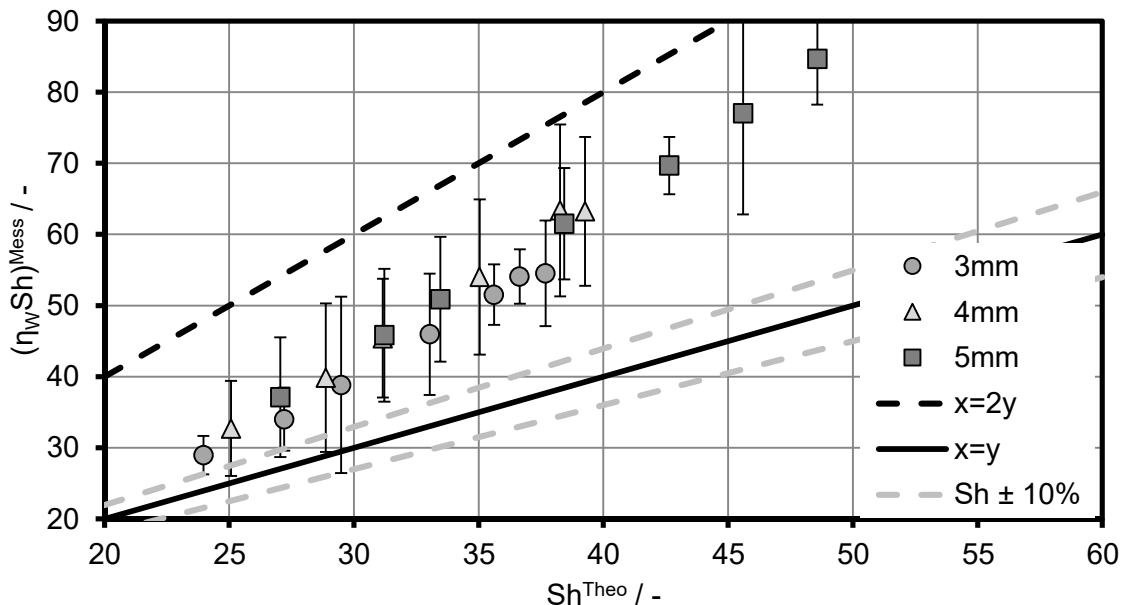


Abbildung 4-10: Paritätsdiagramm zum Vergleich der Sherwood-Zahlen zwischen Experiment und Theorie bei kontinuierlicher Flüssigkeitszugabe oberhalb der Schüttung für drei Partikeldurchmesser.

Die Messergebnisse verdeutlichen, dass durch die Flüssigkeitszugabe oberhalb der Schüttung im Vergleich zur zeitlich gemittelten einphasigen Durchströmung ein um ca. 40% größeres Produkt aus $\eta_w^{SR} Sh$ erlangt wird. Da letzteres auf Basis der halben Partikeloberfläche als fest-flüssig Austauschfläche errechnet wurde, kommt für diese Erhöhung eine größere im zeitlichen Mittel mit Flüssigkeit benetzte Austauschfläche in Frage. Physikalisch wird nicht der vollständige Querschnitt während des Einlaufens benetzt, was diese Abbildung bestätigt, da $\eta_w^{SR} Sh < 2Sh^{Theo}$. Die unvollständige Querschnittbenetzung während des Durchlaufens der Schüttung führt außerdem zu einer im Vergleich zur Einphasenströmung erhöhten Geschwindigkeit und somit Stoffaustauschrate. Bei kleineren Partikeln findet durch den höheren Kapillardruck eine größere Verbreiterung eines eintretenden Flüssigkeitsstrahls statt als bei größeren Partikeln. Es steht demnach für kleinere Partikel mehr Austauschfläche zur Verfügung, die gleichzeitig mit höherer Strömungsgeschwindigkeit durchlaufen wird. Es ist demnach eine Abhängigkeit von d_p und u

auf den mittleren Benetzungsgrad sowie Stoffübergangskoeffizienten zu erwarten. Da diese Effekte jedoch durch die integrale Messmethode nicht getrennt vermessen werden können, wird als Vereinfachung die Erhöhung von $\eta_w^{SR} Sh$ durch eine Erhöhung der im zeitlichen Mittel benetzten Oberfläche bei gleicher mittlerer Strömungsgeschwindigkeit angenommen. Nach Gleichung (4-21) lässt sich η_w^{SR} mit $A_{LS} = A_P$ und der Berechnung von k_{LS} analog zu einer einphasigen Festbettströmung für jeden Messpunkt explizit berechnen. Unter Subtraktion des einphasigen Beitrags $\eta_{w,0}^{SR} = 0,5$ ergibt sich die zusätzliche Austauschfläche im zeitlichen Mittel.

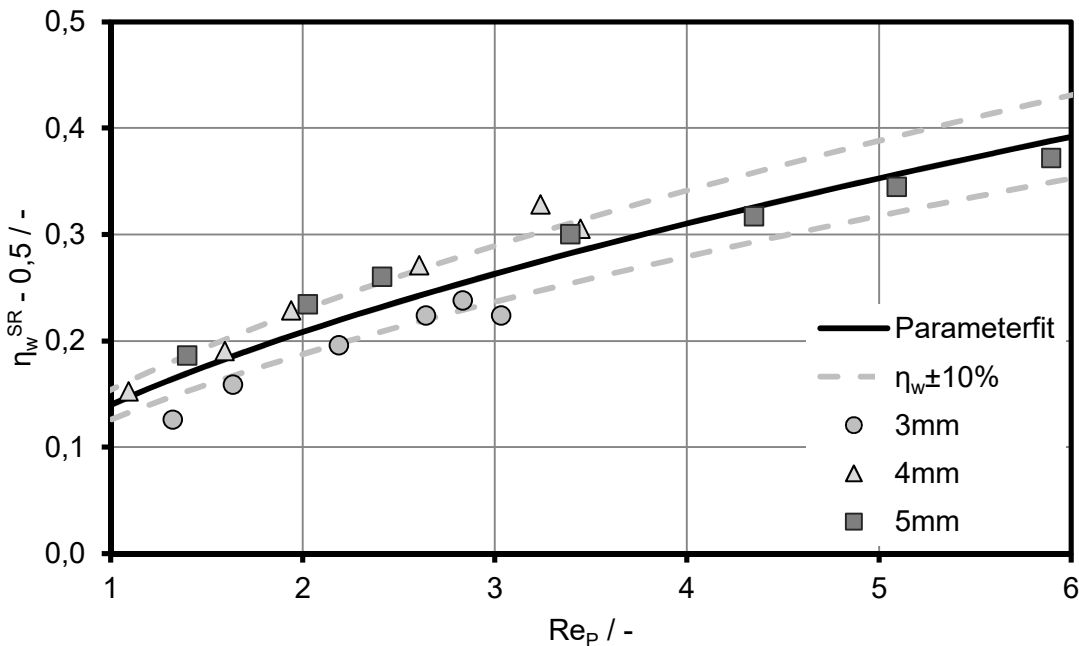


Abbildung 4-11: Gegenüberstellung des nach Gleichung (4-21) ermittelten (um den einphasigen Anteil von 0,5 korrigierten) mittleren Benetzungsgrads in (indirekter) Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit für drei Partikeldurchmesser. Der Parameterfit ergibt sich nach Gleichung (4-23) und den anschließend genannten Modellierungsgrößen.

In Abbildung 4-11 ist ersichtlich, dass nach dieser Modellvorstellung die zusätzliche mittlere Austauschfläche mit steigender Reynolds-Zahl zunimmt. Zwischen den Messwerten der drei Partikeldurchmesser sind Unterschiede in der relativen Zusatzfläche erkennbar. Mit steigender Reynolds-Zahl ist für alle drei Partikeldurchmesser der Trend jedoch vergleichbar. Durch die gute Übereinstimmung der Trends und Absolutwerte unter Variation von Partikeldurchmesser und Strömungsgeschwindigkeit wird angenommen, dass die zusätzlich zur Verfügung stehende Austauschfläche als Funktion von Re_p beschrieben werden kann. Es wird auf Basis der 20 Messdaten und Gleichung (4-23) ein zweiparametriger Fit vorgenommen. Dabei wird auf Basis der Ergebnisse aus Kapitel 4.3.2 ein konstanter Grenzwert für $\eta_w^{SR}(Re_p \rightarrow 0)$ von 0,5 festgelegt.

$$(\eta_w^{SR})^{Fit} = 0,5 + a_{Fit} Re_p^{b_{Fit}} \quad (4-23)$$

Die Parameter ergeben sich zu $a_{Fit} = 0,14 \pm 0,02$ und $b_{Fit} = 0,57 \pm 0,12$ mit einem Bestimmtheitsmaß von 86,7% und einer mittleren (absoluten) relativen Abweichung von 3,2%. Zu beachten ist, dass die so ermittelte Potenz der Reynold-Zahl größer ist als die einer einphasigen Strömung. Dies kann darin begründet sein, dass durch eine nur partielle radiale Benetzung des Querschnitts die Strömungsgeschwindigkeit erhöht wird. Dies ist in Übereinstimmung mit einer höheren Abhängigkeit des Stofftransport von der Reynolds-Zahl

in RBR (Vgl. Kapitel 4.3.6). Der Faktor a_{Fit} ist dabei eigentlich abhängig von stoffspezifischen Werten wie der Viskosität, Dichte oder Oberflächenspannung bspw. in Form der Galileo-, Froude oder Weber-Zahl. Da die Stoffparameter bei den Versuchen nicht variiert wurden, kann diese Abhängigkeit nicht quantitativ wiedergegeben werden.

Die Auftragung der Parität unter Berücksichtigung des mittleren Benetzungsgrades nach Gleichung (4-23) ist in Abbildung 4-12 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Messdaten durch die eingeführte Korrelation abgebildet werden können. Die vorgestellte Methode stellt demnach über den untersuchten Bereich von $1 < Re_p < 6$ eine Möglichkeit der Repräsentation des Fluidverhaltens dar. Eine Extrapolation auf höhere Reynolds-Zahlen ist nicht möglich und eine Gültigkeit auf den angegebenen Bereich limitiert, da der Grenzwert für $Re \rightarrow \infty$ nicht korrekt abgebildet wird. Dieser kann experimentell nicht erfasst werden, da sich mit steigendem Volumenstrom während des Auslaufens ein kontinuierlicher Flüssigkeitsfüllstand einstellen kann (Vgl. Kapitel 3.2.3). Zudem ist bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und Partikeldurchmessern die Randgängigkeit zu berücksichtigen, da die lokale Porosität aufgrund des geringeren Druckverlusts eine Umströmung der Partikelschüttung hervorrufen würde. Es sei darauf hingewiesen, dass der beschriebene Datenfit nicht auf physikalischen Prinzipien, sondern auf Logik und den aus der Dimensionsanalyse gewonnen Kennzahlen beruht.

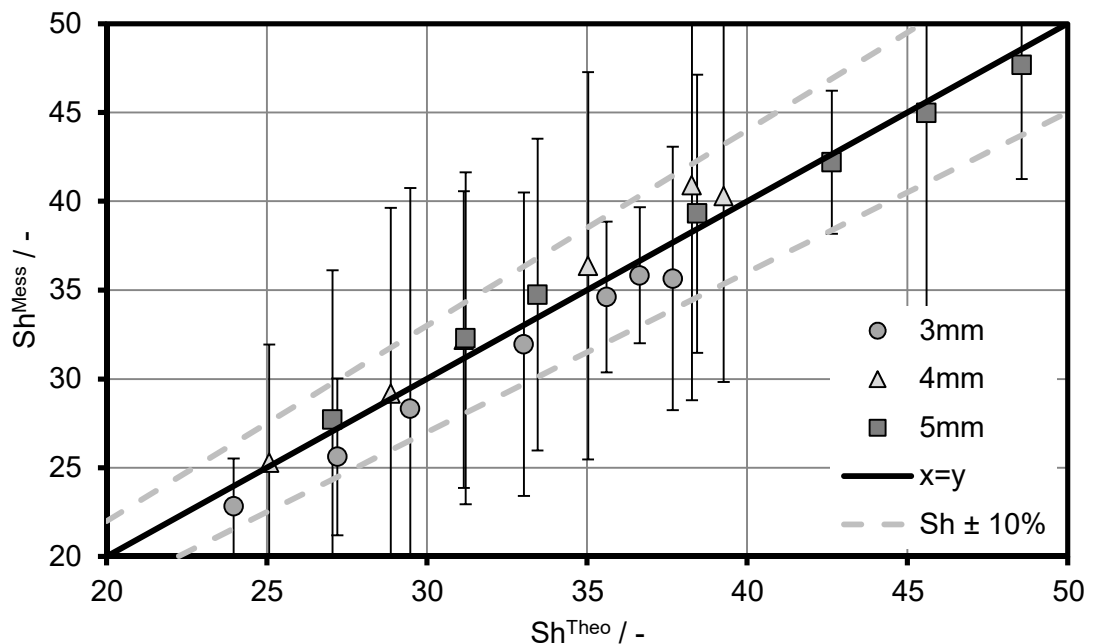


Abbildung 4-12: Gegenüberstellung der um den zusätzlichen Flächenanteil korrigierten Sherwood-Zahl zur theoretischen, einphasigen Strömung für drei Partikeldurchmesser.

4.3.4. Periodische Flüssigkeitszufuhr

Im Regelbetrieb ist eine kontinuierliche Flüssigkeitszufuhr im SR ungewünscht, da ohne gasstagnierende Zeit die Flexibilität bzgl. der Phasenkontaktierung verloren geht. Außerdem wird mit steigendem Volumenstrom bei festgelegter Geometrie zwangsläufig ab einem gewissen Volumenstrom beim Auslaufen ein kontinuierlicher Füllstand erreicht, der einen periodischen Phasenwechsel verhindert. Um dieses Problem zu lösen, kann die Flüssigkeitszufuhr zu Beginn des Auslaufens abgeschaltet werden, sodass sich der SR zwangsläufig (nahezu) vollständig entleert. Die periodische Modulation der Flüssigkeitszufuhr hat einen Einfluss auf den mittleren fest-flüssig Stofftransport, da die

zusätzliche Austauschfläche durch das Befüllen des Moduls von oben und somit das Durchlaufen der zugegebenen Flüssigkeit durch das Festbetts nur während des Befüllens eine zusätzliche Stofftransportaktivität darstellt. Außerdem führt dies dazu, dass die Auslaufgeschwindigkeit konstant bleibt und bei Variation des Volumenstroms nur die Füllgeschwindigkeit variiert wird. Es wurden deshalb weitere experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um eine Übertragbarkeit der o.g. Korrelation auch auf eine periodische Flüssigkeitszufuhr zu überprüfen. Es wurden 20 Versuche mit Partikeldurchmessern von 3, 4, und 5 mm bei $20\text{-}125\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ an flüssigem Volumenstrom durchgeführt. Die Flüssigkeitszufuhr wurde nach der visuellen Erfassung des Auslaufens durch die aus dem Siphon-Rohr austretende Flüssigkeit manuell ausgeschaltet und nach der Beendigung erneut aktiviert. Gleichzeitig wurden die Ein- und Auslaufzeiten notiert.

Da wie erwähnt nur während des Einlaufens eine zusätzliche fest-flüssig Phasengrenzfläche auftritt, wird angenommen, dass diese sich identisch mit solcher aus den kontinuierlichen Versuchen verhält. Es wird weiterhin angenommen, dass sich die Zusatzflächen während des Ein- und Auslaufens vergleichbar verhalten. Deshalb wird zur Beschreibung der experimentellen Daten dieser Versuchsreihe die neben der einphasigen Strömung zusätzlich zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche zeitlich gewichtet. Die Austauschfläche steht bei einer kontinuierlichen Förderung der Flüssigkeit über die ganze Periodendauer zur Verfügung. Bei einer periodischen Zugabe muss deshalb der ermittelte zusätzliche Stofftransportanteil mit $t_{\text{ein}}/(t_{\text{ein}} + t_{\text{aus}})$ gewichtet werden. Die Auswertung der Messdaten erfolgte, indem durch Gleichung (4-21) der mittlere Benetzungsgrad η_w^{SR} ermittelt wird, welcher nach Subtraktion von 0,5 (Einphasenströmung) mit dem beschriebenen Zeitenverhältnis gewichtet wird. Die so ermittelte mittlere, zusätzliche, relative Stoffaustauschfläche muss bei einer gegebenen Übertragbarkeit zwischen kontinuierlicher und periodischer Flüssigkeitszufuhr mit der in Gleichung (4-23) aufgestellten Korrelation vergleichbar sein. Es sei erwähnt, dass mit steigendem Volumenstrom (Reynolds-Zahl) stets das Verhältnis zwischen Ein- und Auslaufzeit variiert wird, da letztere konstant ist.

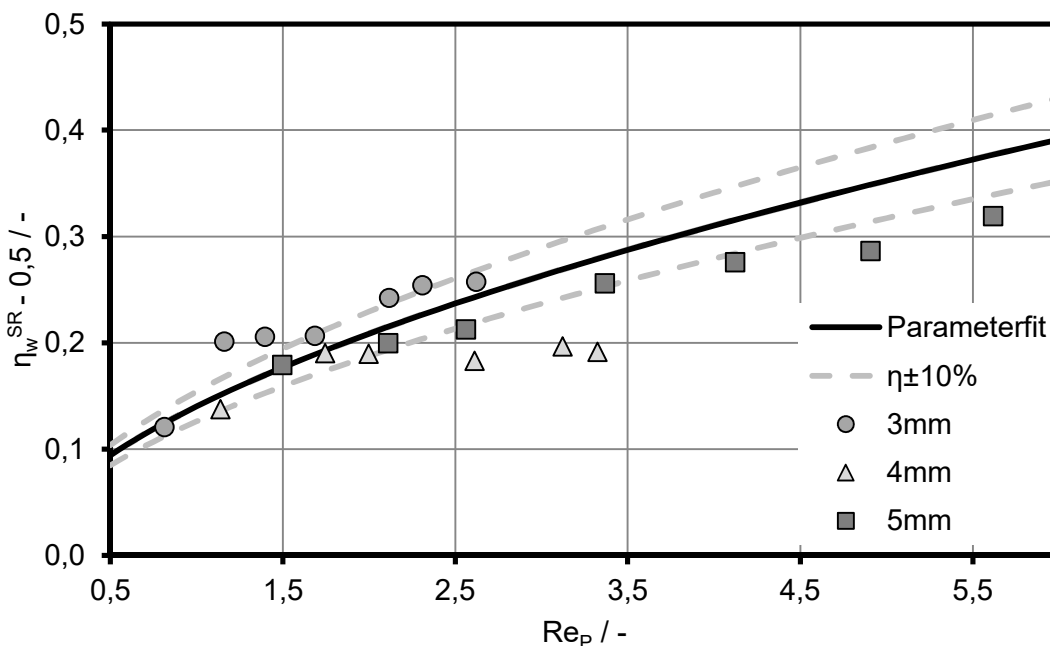


Abbildung 4-13: Gegenüberstellung des um den einphasigen Anteil von 0,5 korrigierten mittleren Benetzungsgrads in (indirekter) Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit für drei Partikeldurchmesser unter periodischer Flüssigkeitszufuhr.

Abbildung 4-13 stellt die Ergebnisse der diskutierten Auswertemethodik dar und zeigt, dass das Konzept der zeitlichen Gewichtung der Zusatzfläche eine gute Möglichkeit der Übertragung auf andere Betriebszustände bietet. Lediglich die drei höchsten Reynolds-Zahlen für die 4 mm Partikel weisen eine signifikante Abweichung zur theoretischen Berechnung auf. Es wird vermutet, dass der Ionentauscher bei diesen Versuchen bereits verarmt war und somit eine Limitierung durch die Diffusionsgeschwindigkeit im Ionentauscher vorlag, da die Strömungsgeschwindigkeit keinen Einfluss mehr auf den Messwert zeigt. Da die Kapazität am Ende dieser Versuchsreihe nicht gemessen wurde, kann diese These jedoch nicht belegt werden. Die im Folgenden diskutierten Untersuchungen bestätigen jedoch zusätzlich die Übertragbarkeit der zeitlichen Gewichtung des Flächenfaktors.

4.3.5. Aktivitätsverteilung

Als abschließende Untersuchungen wird eine Aktivitätsverteilung beschrieben, in der analog zu Abbildung 4-14 Abschnitte einer 3 mm Partikelschüttung durch inerte Partikel gleicher Größe ersetzt werden. Diese Untersuchungen bieten sich an, da eine Aktivitätsverteilung für den SR potentiell die Möglichkeit der Einstellung der Zeit des Katalysators im abgetropften Zustand bietet. Außerdem kann so die Konvergenz von zeitlicher und örtlicher Mittelung überprüft werden. Prinzipiell führt die Strahlaufweitung der Flüssigkeit in der Festbettschüttung zu einem Flüssigkeitskonus, dessen Fläche mit der Entfernung vom Flüssigkeitseintritt abnimmt. Eine Verteilung der Aktivität wäre einem über die Reaktorhöhe variierenden Benetzungsgrad ausgesetzt. Wäre die Fläche nahezu gleichverteilt, würde eine Mittelung mit dem Anteil aktiver Partikel an der gesamten Schüttung zusätzlich mit der zeitlichen Gewichtung durch die periodische Betriebsweise zu dem korrekten Ergebnis führen.

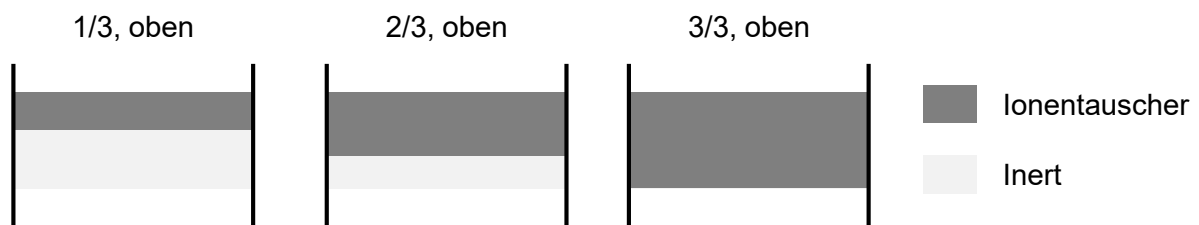


Abbildung 4-14: Schematische Darstellung der Aktivitätsverteilung. Die Konfiguration „3/3, oben“ entspricht den im vorherigen Kapitel aufgeführten Versuchsdaten.

Die ermittelten Daten sind in Abbildung 4-15 aufgeführt. Der zusätzliche, theoretische Anteil an benetzter Schüttung ($a_{Fit} Re_p^{b_{Fit}}$ in Gleichung (4-23)) wurde mit dem Anteil an aktiver Schüttung im Verhältnis zur gesamten Partikelschüttung sowie $t_{ein}/(t_{ein} + t_{aus})$ gewichtet. Es ist ersichtlich, dass die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment gering sind und die Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl korrekt wiedergegeben wird. Es ist somit anzunehmen, dass auch bei einer örtlichen Verteilung der Aktivität eine Mittelung mit Hilfe der effektiven benetzten Zeit der Partikeln in Relation zur vollständigen Periodendauer zulässig ist. Die aufgestellte Korrelation zur Beschreibung der zusätzlich benetzten Oberfläche ist in ihrer Anwendung jedoch limitiert auf das vorliegende Stoffsystem und das Verhältnis d_p/d_R . Weitere Studien, besonders unter Variation der relevanten Kennzahlen, könnten das Wissensdefizit diesbezüglich ausgleichen, übersteigen jedoch den Rahmen dieser Arbeit.

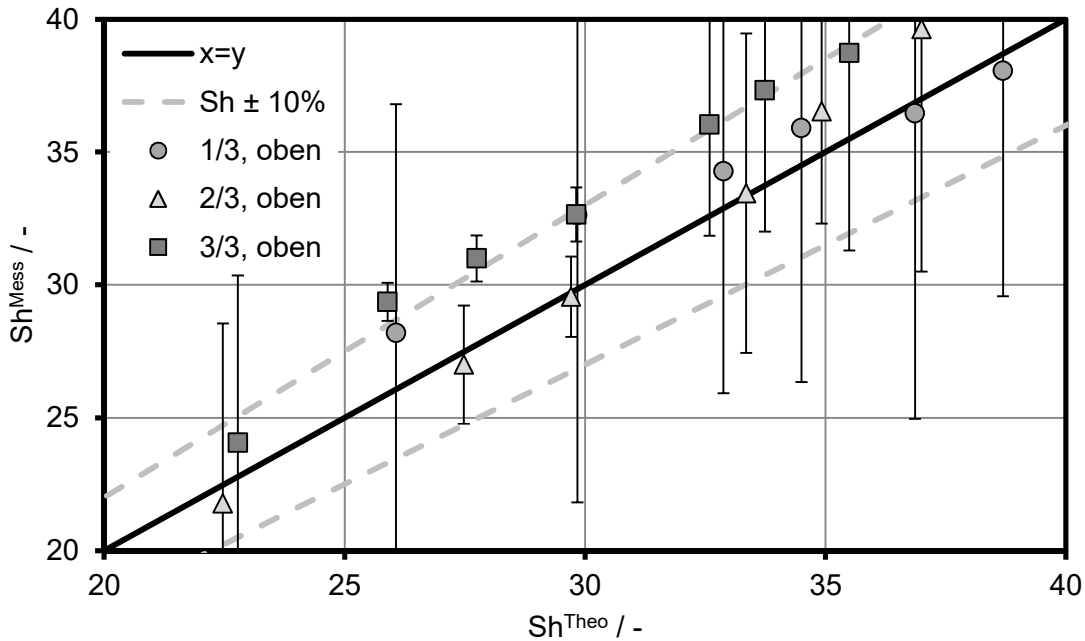


Abbildung 4-15: Paritätsdiagramm zum Vergleich der Sherwood-Zahlen zwischen Experiment und Theorie bei periodischer Flüssigkeitszugabe oberhalb der Schüttung und Aktivitätsverteilung für einen Partikeldurchmesser von 3 mm.

4.3.6. Literaturgestützte Einordnung der Stoffübertragung

Zur Einschätzung der Stofftransportleistung wird als Benchmark der fest-flüssig Stofftransport im RBR herangezogen. Da es in diesem jedoch nur zur partiellen Benetzung der Partikel kommt, wird auch hier das Konzept des Benetzungsgrades η_w^{RBR} angewandt. Zur Bewertung der fest-flüssig Stofftransportleistung wird die Korrelation nach Ruether et al. [97] mit dem Gültigkeitsbereich von $Re_p < 55\epsilon$ verwendet, die im Bereich der Rieselströmung (*trickle-flow*) ihre Anwendung findet. Rao et al. kamen unter vergleichbaren Bedingungen zu einem ähnlichen Ergebnis [98]. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die Beschreibung des Stofftransports in RBR nicht allein auf Basis von Re_p und Sc erfolgen kann, da die vermessenen Stoffübergangskoeffizienten maßgeblich von der Flüssigkeitsverteilung am Kopf des Reaktors sowie d_p/d_R und weiterer Größen beeinflusst wird. Eine Abhängigkeit des fest-flüssig Stoffübergangs von der Gasgeschwindigkeit spielt im Bereich der Rieselströmung im Vergleich zum Einfluss der Flüssigkeitgeschwindigkeit eine nur untergeordnete Rolle und wird daher in der Regel vernachlässigt [99].

$$\epsilon(\eta_w Sh)^{RBR} = 0,0819(Re_p/\epsilon)^{0,777}(Sc)^{1/3} \quad (4-24)$$

Der Benetzungsgrad ist für den SR bei einer Flüssigkeitszugabe am Reaktorboden durch die im zeitlichen Mittel zur Hälfte benetzte Oberfläche bekannt ($\eta_w^{SR} = 0,5$). Für einen fairen Vergleich zwischen SR und RBR wird hier die Sherwood-Zahl nach Gleichung (4-21) auf die gesamte Partikeloberfläche bezogen; es wird das Produkt $(\eta_w Sh)^{SR}$ aus den experimentellen Daten ermittelt und für den Vergleich verwendet. Auch die theoretischen Werte können durch das Verhältnis von Gleichung (4-18) und (4-24) verglichen werden, wenn die für den SR berechneten Sherwood-Zahlen um den Faktor 0,5 verringert werden.

Zunächst werden in Abbildung 4-16 die experimentellen und theoretischen Daten der isolierten Zugabe der Flüssigkeit am Reaktorboden verglichen. Es ist ersichtlich, dass die einphasige Durchströmung im gefluteten Abschnitt der Schüttung im Mittel höhere Stofftransportraten erbringt als ein vergleichbarer Betrieb eines RBR. Im SR sind trotz

Berücksichtigung der im Mittel nur halb benetzten Oberfläche 2,2-5,1-fach höhere Stofftransportraten evident. Die Abhängigkeit des Stofftransports von der laminaren Strömungsgeschwindigkeit ist im RBR höher als im einphasig durchströmten Festbett bzw. im SR. Mit steigender Re_p bis zur Gültigkeitsgrenze der Korrelation nach Reuther et al. verringert sich demnach der relative Abstand zwischen SR und RBR, wobei ersterer stets höhere Transportraten aufweist.

Unter Berücksichtigung des mittleren Benetzungsgrades kann ein weiterer Vergleich auf Basis der fest-flüssig Sherwood-Zahlen erfolgen. Bei den Berechnungen zum SR wird dazu $\eta_w^{SR} = 0,5$ angenommen, während der geschwindigkeitsabhängige Benetzungsgrad im RBR für $0,0002 < u_L/m \cdot s^{-1} < 0,01$ nach Herskowitz [100] wie folgt beschrieben werden kann (die Anwendung wurde in [101] unabhängig bestätigt):

$$\eta_w^{RBR} = 1,301 + 0,0739 \ln(u_L) \text{ mit } u_L \text{ in } [m \cdot s^{-1}] \quad (4-25)$$

An den benetzten Partikeln sind nach dieser Betrachtung die Transportraten im SR um das 3,0-5,8-fache höher als im RBR.

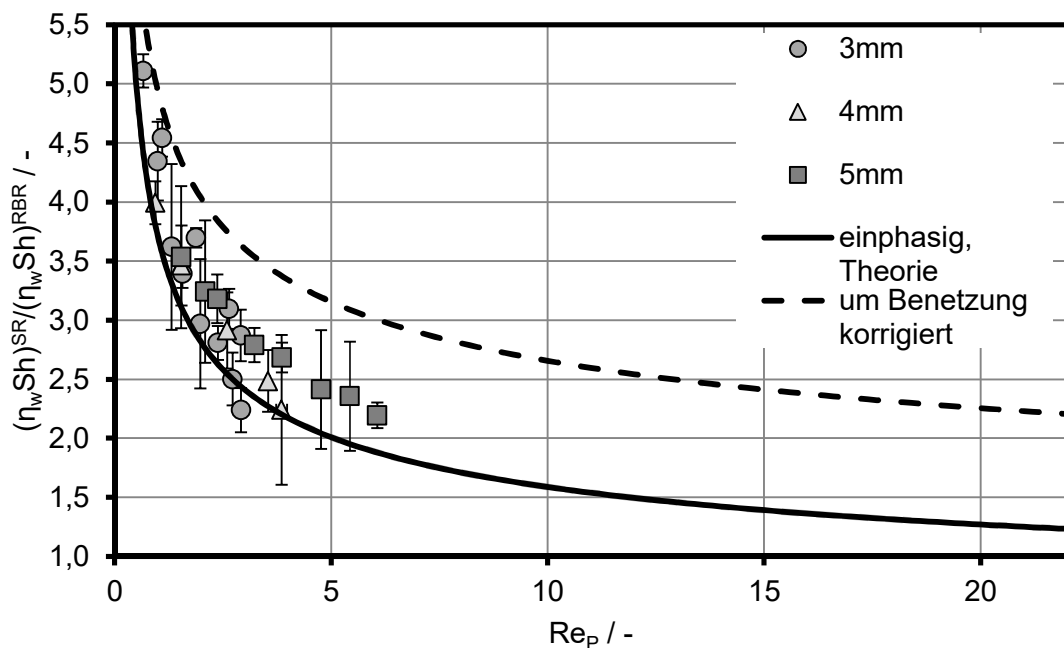


Abbildung 4-16: Verhältnis der effektiven mittleren Stofftransportraten zwischen SR und RBR. Als experimentelle Vergleichsdaten sind solche aus der isolierten Zugabe am Boden des SR für drei Partikeldurchmesser dargestellt.

Bei der Flüssigkeitszugabe oberhalb der Schüttung (Abbildung 4-17), wie es in einer Kaskade aus SR-Modulen auftreten würde, zeigt dieser durch einen höheren mittleren Benetzungsgrad sowohl im Vergleich zur einphasigen Durchströmung als auch zum RBR größere fest-flüssig Stofftransportraten auf. In diesem Vergleich wurde zwischen $1 \leq Re_p \leq 6$ ein um 2,7-4,8-fach höheres Verhältnis von $(\eta_w Sh)^{SR} / (\eta_w Sh)^{RBR}$ vermessen. Besonders bei geringen Reynolds-Zahlen ist demnach der fest-flüssig Stofftransport im SR dem im RBR überlegen. Durch die Analogie von Stoff- und Wärmetransport ist auch letzterer im SR als höherwertig einzustufen, wodurch der Abtransport der Reaktionswärme aus den Partikeln in die flüssige Phase verbessert ist. Zudem ist zu erwähnen, dass der Betrieb des SR eine radial homogene Benetzung aufweist, was in RBR nicht der Fall ist.

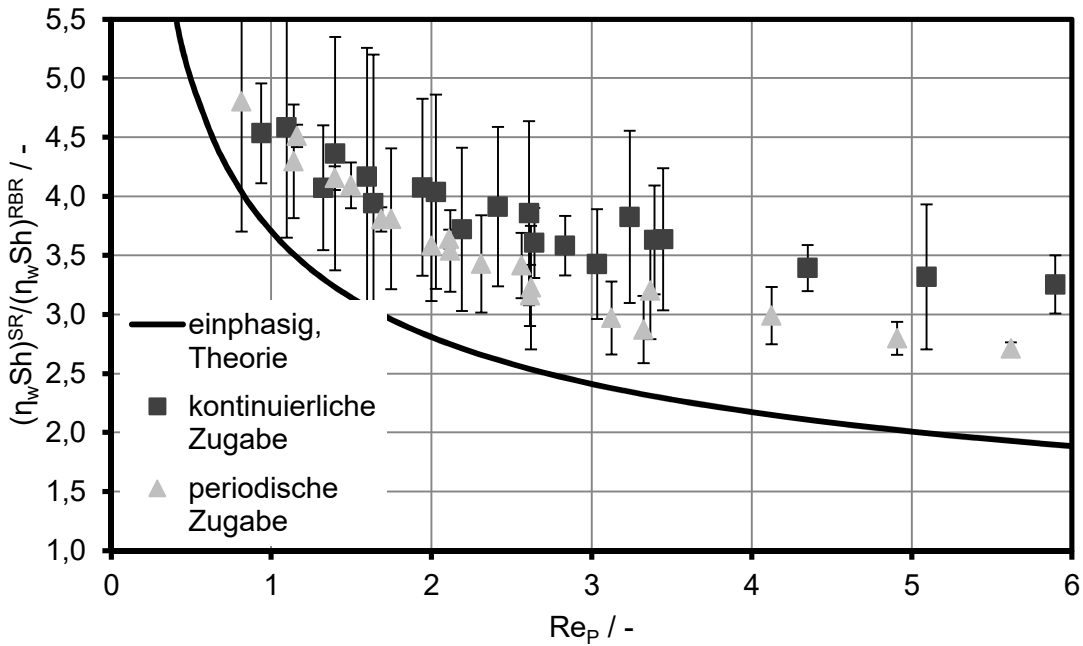


Abbildung 4-17: Verhältnis der effektiven mittleren Stofftransportraten zwischen SR und RB unter kontinuierlicher und periodischer Flüssigkeitszugabe oberhalb der Partikelschüttung für alle untersuchten Partikeldurchmesser.

4.4. Fazit

Zunächst wurde in dieser Arbeit eine Methode entwickelt, um nach dem Verfahren des FFF gefertigte polymere Strukturen in einer flüssig-fest Reaktion zu funktionalisieren. Die so erhaltenen oberflächenfunktionalisierten Strukturen weisen Sulfonsäuregruppen auf, die für Säurekatalysen oder Stofftransportuntersuchungen verwendet werden können. Die präparierten Ionentauscher weisen eine im Vergleich zur Literatur verringerte Anzahl an aktiven Stellen pro sulfoniertem Volumen auf. Numerische Untersuchungen legen nahe, dass fest-flüssig Stoffübergangskoeffizienten bis $10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ohne Limitierung intrapartikulärer Diffusion messbar sind. Die entwickelte Methode stellt somit eine flexible, kosteneffiziente Variante zur Charakterisierung des Stofftransports an (nahezu) beliebige Geometrien dar. Besonders im Vergleich zur Alternativmethode des Auflöserns von beschichteten Partikeln ist die Wiederverwendbarkeit hervorzuheben.

Mit der entwickelten Methodik wurde anschließend der fest-flüssig Stoffübergang im SR charakterisiert. Durch eine isolierte Zugabe der Flüssigkeit am Boden eines Reaktormoduls wurde gezeigt, dass sich der Stofftransport im gefluteten Abschnitt der Schüttung analog zu der einphasigen Durchströmung eines Festbettreaktors verhält. Dies impliziert, dass die Beschreibung des Stofftransportvorgangs auf Basis mittlerer Größen wie einer mittleren Austauschfläche und einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit zulässig ist. Letzteres ist jedoch nicht generell applizierbar, denn hohe Differenzen zwischen Ein- und Auslaufgeschwindigkeit sowie den damit verbundenen charakteristischen Zeiten können eine Unterscheidung in Befüllen und Entleeren notwendig machen. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass der fest-flüssig Stofftransport maßgeblich im gefluteten Abschnitt des SR stattfindet. Der Hold-up hat vermeintlich aufgrund des diffusiven Charakters und der verringerten Austauschfläche (Meniskenbildung und Abtropfen) einen insignifikanten Einfluss auf die Stoffübertragung. Ein Vergleich der Stofftransportleistungen beweist auf Basis experimenteller Ergebnisse, dass unter vergleichbaren Bedingungen für $Re_p \leq 6$ der SR eine

2,1-5,1-fach höhere Stofftransportrate als im vergleichbaren Betrieb eines RBR zu erwarten ist. Auch außerhalb des experimentell untersuchten Bereichs sind höhere Stofftransportraten im SR zu erwarten, auch wenn die Erhöhung mit steigender Reynolds-Zahl sinkt. Durch die Analogie von Stoff- und Wärmetransport ist im untersuchten Strömungsregime letztendlich auch der fest-flüssig Wärmetransport im SR höher als im RBR.

Bei der Zugabe der Flüssigkeit oberhalb der Partikelschüttung findet eine zusätzliche Kontaktierung der flüssigen und festen Phase statt. Prinzipiell findet beim Auftreffen der Flüssigkeit auf die Schüttung eine vom Partikeldurchmesser, der Strömungsgeschwindigkeit und physikalischen Eigenschaften abhängige Strahlausbreitung statt. Es konnte gezeigt werden, dass der zusätzliche Stoffaustausch durch einen Benetzungsgrad abgebildet werden kann, welcher abhängig von der Reynolds-Zahl ist. Die dazu aufgestellte Korrelation kann die Messdaten für eine kontinuierliche Flüssigkeitszugabe gut abbilden. Durch weitere Messungen mit periodischer Flüssigkeitszufuhr, in welcher die Förderung für die Dauer des Auslaufverhaltens abgeschaltet wurde, konnte bestätigt werden, dass eine Übertragbarkeit der kontinuierlichen Flüssigkeitszufuhr durch eine zeitliche Gewichtung auch auf die periodische Flüssigkeitszufuhr übertragbar ist. Der fest-flüssig Stoffübergang unter Berücksichtigung einer unvollständigen Benetzung konnte letztendlich ausreichend charakterisiert werden, um diesen in Abhängigkeit der Betriebsparameter abschätzen zu können.

5. Heterogene Mehrphasenkatalyse im Siphon-Reaktor

Für ein eingehendes Verständnis der Funktion des SR und zu dessen Potentialbewertung werden experimentelle Studien der Reaktorleistung mit einer heterogen katalysierten Hydrierungsreaktion vorgestellt. Zunächst wird die intrinsische Reaktionskinetik einer Modellreaktion vermessen. Anschließend wird ein Versuchsaufbau im Technikumsmaßstab vorgestellt, in dem eine Ebene des SR unter variierenden Betriebsparametern wie Druck und Temperatur mittels statistischer Versuchsplanung untersucht wird. Anschließend werden Untersuchungen mit bis zu drei aktiven Ebenen dargestellt, wobei mittels einer Aktivitätsverteilung des Katalysators eine Verbesserung der Reaktorleistung erstrebt wird. Abschließend findet ein Vergleich des SR zum RBR unter vergleichbaren Betriebsbedingungen statt, um eine Potentialbewertung zu ermöglichen.

5.1. Charakterisierung einer Modellreaktion

Die heterogen katalysierte Hydrierung von Dicyclopentadien (DCPD) zu Dihydrodicyclopentadien (DHDCPD) und Tetrahydrodicyclopentadien (THDCPD) wird als Modellreaktion betrachtet. Sie ist hinreichend charakterisiert und wurde bereits in Rieselbettreaktoren untersucht [18, 17], was eine Vergleichbarkeit des Reaktorbetriebs zum SR ermöglicht. Des Weiteren weist die heterogen katalysierte Reaktion bei milden Betriebsbedingungen ($T < 100^\circ\text{C}$, $p < 1\text{ MPa}$) bereits eine nennenswerte und quantifizierbare Reaktionsrate auf. Das Reaktionssystem ist neben den Hydrierungsschritten frei von Nebenreaktionen – lediglich bei Temperaturen über 140°C kann eine thermische Spaltung in die Monomerbausteine Cyclopentadien erfolgen [102].

DCPD kann in zwei verschiedenen Konformationen vorliegen. Das in dieser Arbeit verwendete endo-DCPD wird durch die Synthese aus Cyclopenten nach einer Diels-Alder Reaktion bevorzugt gebildet [103] und besitzt einen Schmelzpunkt von 33°C .

Die Hydrierung der Doppelbindungen ist exotherm. Durch die höhere Ringspannung im Norbornenring wird die dortige Doppelbindung mit einer Reaktionswärme von $138,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bevorzugt zu 5,6-DHDCPD hydriert [104], weshalb vereinfacht das Reaktionsschema einer Folgereaktion veranschlagt werden kann (siehe Abbildung 5-1, unterer Reaktionspfad) [17, 18]. Bei der Hydrierung zum vollständig gesättigten Reaktionsprodukt THDCPD wird eine Reaktionswärme von $112,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ genannt. Die Selektivität zu DHDCPD ermöglicht es, die Zugänglichkeit flüssiger Reaktanden zu den katalytisch aktiven Zentren sowie den Wasserstoffkontakt zu quantifizieren. Die verwendeten Chemikalien, die Herstellung und Charakterisierung des Katalysators sowie die Auswertemethodiken sind in Anhang C dargestellt. Es wurde ein Schalenkatalysator (außen katalysatorreich, innen katalysatorfrei) präpariert, der besonders unter periodischen Benetzungsvorgängen vorteilhaft ist, denn während des Flutens mit Flüssigkeit kann im porösen, katalysatorfreien Inneren der Schüttung der Speichereffekt ausgenutzt werden, um auch während der gasreichen Zeit der Reaktion Stoffmenge zur Verfügung zu stellen [105]. Potentiell birgt dies jedoch die Möglichkeit, dass durch den Speichereffekt die Selektivität vermindert wird.

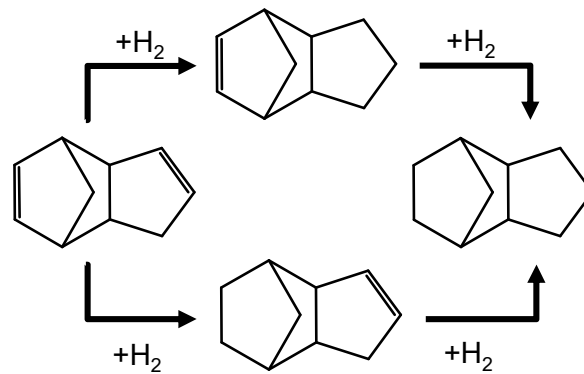


Abbildung 5-1: Reaktionsschema für die Hydrierung von endo-DCPD zu 1,2-DHDCPD (oben) bzw. 5,6-DHDCPD (unten) mit dem vollständig gesättigten Produkt THDCPD nach [104].

5.1.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Zur Bestimmung der Mikrokinetik des Reaktionssystems wurde der in Abbildung 5-2 dargestellte Autoklav *BR-300* der Firma *Berghof* verwendet, welcher die Einbringung des Katalysators mittels eines zylindrischen, statischen Korbes um einen Blattrührer ermöglicht. Über den Außenmantel des Reaktors wird die enthaltene Flüssigkeit temperiert. Es sind des Weiteren Anschlüsse zur Druckbeaufschlagung mit wahlweise Wasserstoff und Stickstoff sowie eine Probenahmestelle vorgesehen.

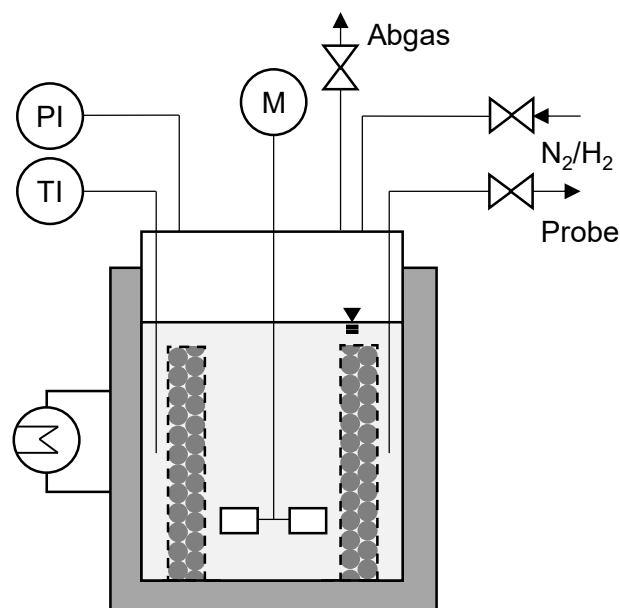


Abbildung 5-2: Schema des verwendeten gerührten Satzreaktor.

Insgesamt wurden zwölf Versuche durchgeführt, von denen drei identische Betriebsparameter zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit aufwiesen. Zusätzlich wurde in Vorversuchen die Rührerdrehzahl von $1400\text{--}2000\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ variiert, wobei ab 1800 min^{-1} keine signifikante Veränderung im Umsatz-Zeit-Verlauf festgestellt werden konnte. Tabelle 5-1 stellt die konstanten sowie variierten Parameter mit den gewählten Einstellungen dar.

Zur Versuchsdurchführung wird zunächst der Katalysator in den dafür vorgesehenen Korb eingefüllt und der Reaktor mit 250 cm^3 der Eduktlösung befüllt und der Reaktionsraum inertisiert. Nach der hermetischen Abriegelung des Reaktors wird eine Probe von 2 cm^3 entnommen (wozu 3 cm^3 beim Spülen der Leitungen verworfen werden), bevor mit dem Aufheizen des Reaktors unter Rühren mit $200\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ begonnen wird. Die Zugabe des

Wasserstoffs erfolgt durch Druckerhöhung bis auf den gewünschten Partialdruck und beginnt mit Erreichen der Reaktionstemperatur. Anschließend wird der Reaktionsstart durch Einstellen der gewünschten Rührgeschwindigkeit erzielt. Während eines Versuchs werden zehn Proben á 2 cm³ genommen, wobei vor der eigentlichen Probenentnahme 3 cm³ zum Spülen der Leitungen verworfen werden.

Tabelle 5-1: Parameter zur kinetischen Untersuchung der Hydrierung von DCPD im Satzreaktor.

Parameter	Wert	Schrittweite	Einheit
Temperatur	45-85	10	°C
Partialdruck H ₂	0,2-0,6	0,2	MPa
Katalysatorbeladung	0,02-0,04	0,01	g·cm ⁻³
Konzentration DCPD	500	-	mol·m ⁻³
Rührerdrehzahl	1800	-	U·min ⁻¹

5.1.2. Mathematische Darstellung der Messdaten

Heterogen katalysierte Reaktionen unterliegen multiplen Transportschritten, welche einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen können. Besonders hervorzuheben sind Ad- und Desorptionsprozesse an die aktiven Stellen des Katalysators. Wird für den Reaktionsmechanismus die bimolekulare Adsorption beider Reaktanden berücksichtigt und als im Gleichgewicht betrachtet, wird der kinetische Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood unter Vernachlässigung der Produktadsorption (THDCPD) mit folgenden Gleichungen beschrieben.

$$r_1 = m_{\text{Kat}} k_{01} \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right) \frac{c_{\text{DCPD}} K_{\text{DCPD}} c_{\text{H}_2} K_{\text{H}_2}}{(1 + c_{\text{DCPD}} K_{\text{DCPD}} + c_{\text{DHDCPD}} K_{\text{DHDCPD}} + c_{\text{H}_2} K_{\text{H}_2})^2} \quad (5-1)$$

$$r_2 = m_{\text{Kat}} k_{02} \exp\left(-\frac{E_{A2}}{RT}\right) \frac{c_{\text{DHDCPD}} K_{\text{DHDCPD}} c_{\text{H}_2} K_{\text{H}_2}}{(1 + c_{\text{DCPD}} K_{\text{DCPD}} + c_{\text{DHDCPD}} K_{\text{DHDCPD}} + c_{\text{H}_2} K_{\text{H}_2})^2} \quad (5-2)$$

Die in der Literatur beschriebenen Kinetiken setzen jeweils die Gültigkeit dieses kinetischen Ansatzes voraus, was durch ein vermessenes zeitliches Maximum der Reaktionsrate, welches für die Kinetik nach Langmuir-Hinshelwood charakteristisch ist, belegt wird [18].

Zur Ermittlung der Adsorptions- und Reaktionsparameter wird der zeitliche Konzentrationsverlauf der Spezies durch numerische Lösung der Gleichungssysteme in Matlab ermittelt. Die Summe der Fehlerquadrate zwischen diesen Werten und den experimentellen Ergebnissen über alle durchgeführten Versuche wird mit unterschiedlichen Startwerten und der Funktion *fmincon* (nichtlinearer Optimierungsalgorithmus unter Berücksichtigung von Nebenbedingungen) minimiert. Die ermittelten kinetischen Daten sind in Tabelle 5-2 zusammen mit Literaturdaten für die Hydrierung von DCPD aus anderen Arbeiten aufgelistet, wobei Abbildung 5-3 die experimentell ermittelten Daten den numerischen gegenüberstellt.

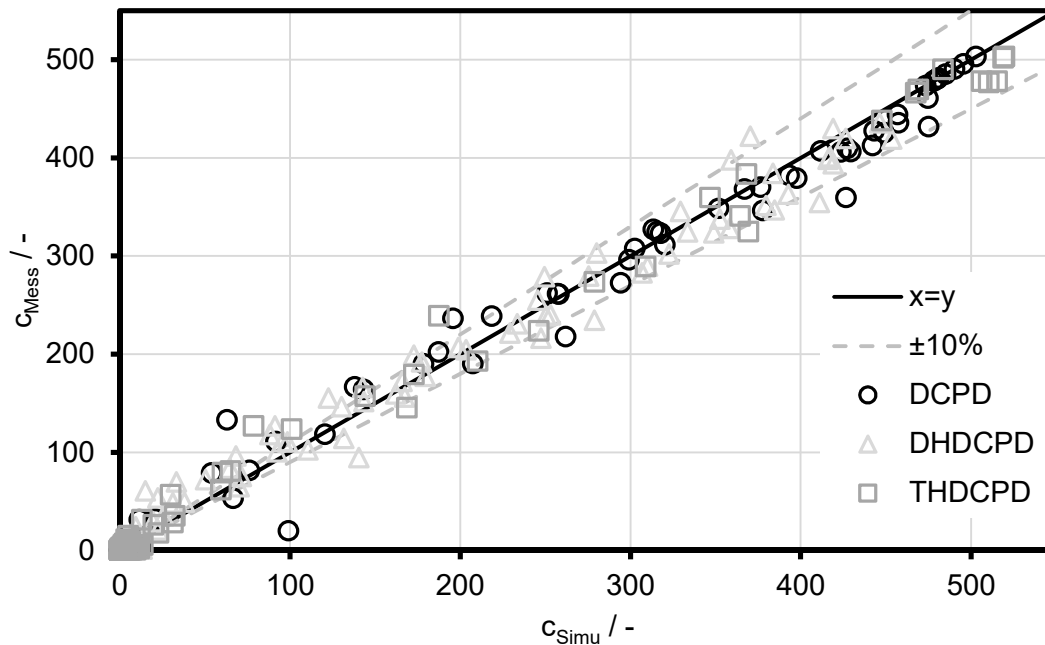


Abbildung 5-3: Paritätsdiagramm der experimentell vermessenen Konzentrationen der drei Reaktanden im Vergleich zur den Simulationsergebnissen eines ideal durchmischten Satzreaktors.

Über alle Versuche ergibt sich ein mittlerer relativer und mittlerer absoluter Fehler von 0,0402 bzw. $13,53 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Die kinetischen Daten werden demnach als belastbar angenommen. Werden die ermittelten kinetischen Parameter den Literaturdaten gegenübergestellt (Tabelle 5-2), sind große Abweichung der Aktivierungsenergien der unabhängigen kinetischen Studien evident. Bemerkenswert beim Parametersatz nach Borren und Tukač et al. ist das Verhältnis der Aktivierungsenergien der beiden Hydrierung. Durch die höhere Ringspannung ist die Aktivierungsenergie zur Hydrierung der 1,2-Stellung als geringer zu erwarten als die der 5,6-Stellung. Zusätzlich wird durch die Konformation des Moleküls ein geringerer Stoßfaktor in 1,2-Stellung erwartet. Diese Eigenschaften weisen diese Parametersätze nicht auf. Zudem weisen weitere Studien der Reaktion mit den Katalysatorsystemen $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder Pd/C vergleichbare, wenn auch unterschiedliche Aktivierungsenergien zu den in dieser Arbeit vermessenen auf [106, 107].

Die Annahme einer Diffusionslimitierung in dieser Arbeit sowie den Arbeiten nach Liu et al. und Chou et al. kann die Abweichung der Aktivierungsenergien nicht schlüssig erläutern, da sich dadurch die Aktivierungsenergien lediglich verdoppeln würden. Die Überprüfung des Weisz-Prater Kriteriums und dessen Erweiterung nach Petersen und Bischoff (beides beschrieben in [108] S. 192 ff) ergab indessen für alle Messpunkte keinen signifikanten Einfluss der Porendiffusion auf die vermessenen Konzentrationsverläufe und scheidet somit als Ursache aus. Letztendlich erscheint die Möglichkeit, dass es sich bei den publizierten Daten um die bestmögliche, aber nicht optimale, Abbildung der experimentellen Daten bei gegebener (begrenzter) Datengrundlage handelt, als wahrscheinlich. Dies kann durch die limitierte Anzahl an Versuchen und vergleichsweise hohe Anzahl an Fitparametern auch nicht für die in dieser Arbeit ermittelten Werte garantiert werden. Der ermittelte Satz stellt jedoch im untersuchten Parameterbereich den „best-fit“ dar, sodass dessen Anwendbarkeit angenommen wird.

Tabelle 5-2: Katalysatorcharakteristika und ermittelte kinetische Daten für die Hydrierung von DCPD sowie eine Gegenüberstellung zu vergleichbaren Daten.

Variable	Liu et al.* [109]	Chou et al.** [110]	Tukač et al. [111]	Borren [18]	diese Arbeit	Einheit
Katalysator	Pd/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃	-
m _{Kat}	0,6	0,2	-	20	10	g
Metallgehalt	0,29	0,1	0,1	0,3	1,0	Gew.-%
Lösemittel	n-Hexan	n-Hexan	Toluol	n-Hexan	Cyclohexan	-
Bulkvolumen	520	(Rohrreaktor)	450	200	245	cm ³
Porenvolumen	0,33	-	-	0,77	0,76	cm ³ ·g _{Kat} ⁻¹
k ₀₁	-	-	-	19953167	18,10	mol·m ⁻³ ·g _{Kat} ⁻¹ ·s ⁻¹
E _{A1}	7894,5	7932,9	41200,0	43499,0	8996,8	J·mol ⁻¹
k ₀₂	-	-	-	2972750	68,61	mol·m ⁻³ ·g _{Kat} ⁻¹ ·s ⁻¹
E _{A2}	12206,8	-	26200,0	40231,0	16749,1	J·mol ⁻¹
K _{DCPD}	-	-	-	5,12	116,75	mmol·m ⁻³
K _{DHDCPD}	-	-	-	0,21	18,15	mmol·m ⁻³
K _{THDCPD}	-	-	-	0,11	-	mmol·m ⁻³
K _{H2}	-	-	-	5,89	74,06	mmol·m ⁻³

* kinetischer Ansatz nach Eley-Rideal. Parameter in zitiertem Literaturstelle angegeben

** bei 34 MPa, Annahme nullter Ordnung bzgl. DCPD und erster bzgl. Wasserstoff

5.2. Aufbau und Betrieb der Technikumsanlage

Zur Untersuchung des Reaktorkonzepts mit der charakterisierten Reaktion wurde eine Versuchsanlage im Technikumsmaßstab geplant und realisiert. Kernstück dieser Anlage bildet eine Reaktorkaskade bestehend aus einem Kolonnenkopf zur Aufgabe der fluiden Reaktanden, mindestens einem und maximal drei SR-Modulen und einen Sumpf zur Phasentrennung und Pufferung des periodischen Ausflusses. Die SR-Module können über Flansche in Reihe geschaltet. Jedes Modul ist mit einem Doppelmantel zur Temperierung versehen. Im Innenraum des Reaktors befinden sich jeweils ein Siphon-Rohr, ein Gasbypass sowie ein radial eingebrachter Temperatursensor (s. Abbildung A-1). Es sei darauf hingewiesen, dass mit $d_R/d_P \geq 24$ die Relevanz von Wandeffekten theoretisch gering ist [61], die innenliegenden Rohre aber einen Einfluss auf die Schüttung haben. Am Kopf wurde auf die Verwendung eines Flüssigkeitsverteilers zur Vergleichbarkeit zwischen einer und mehrerer Ebenen verzichtet, da zwischen zwei SR-Modulen mit dem gewählten Aufbau keine (maßgebliche) Dissipation von Energie zur Erzeugung von gas-flüssig Phasengrenzflächen möglich ist. Der Kolonnensumpf kann den dreifachen Flüssigkeitsinhalt eines SR-Moduls puffern und dient zur gas-flüssig Phasentrennung. Über ein Bypassrohr kann der Füllstand im Sumpf visuell überprüft werden, was beim Anfahren jedes Versuchs nötig ist.

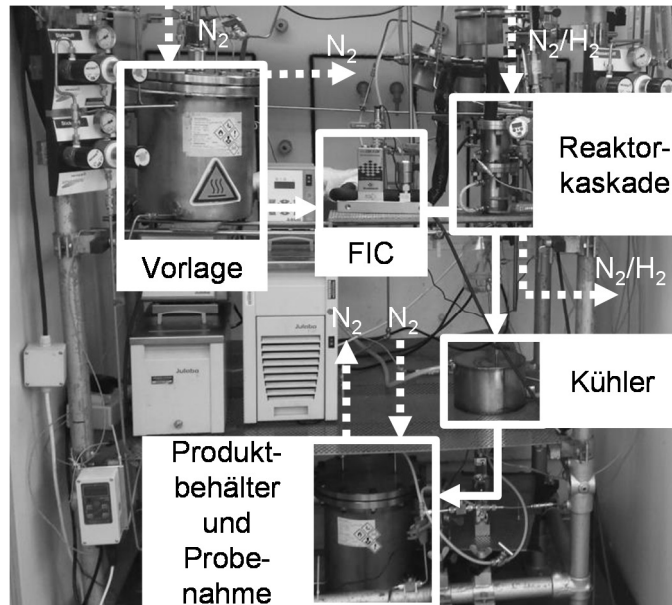


Abbildung 5-4: Aufnahme des Versuchsaufbaus. Durchgezogene Pfeile stehen für die flüssige Phase, während die gestrichelten Pfeile für die gasförmige Phase stehen.

5.2.1. Versuchsdurchführung

Der experimentelle Versuchsaufbau ist in Abbildung 5-4 dargestellt. Die flüssigen Lösungen werden in einer doppelwandigen, 14 L fassenden Vorlage vorgelegt, die mit Stickstoff druckbeaufschlagt wird. Ein nachgeschalteter Durchflussregler *Mini Cori-Flow* (Modell M14-ABD-33-0-S) der Firma *Bronkhorst* ermöglicht die Regelung des flüssigen Durchflusses zum Kopf der Reaktoren. Zunächst wird die gesamte Kaskade mit Stickstoff inertisiert. Druck und Durchfluss der Gasphase werden über den Vordruck und ein Nadelventil unmittelbar nach dem Sumpf eingestellt. Die Gasphase gelangt von dort in einen Gasblasenzähler zur Abschätzung des Volumenstroms und anschließend in einen Kondensator sowie einen Kondensatabscheider. Der Gasvolumenstrom erfüllt dabei keine hydrodynamische Funktion und belief sich bei allen Versuchen auf ca. $60 \text{ Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Anschließend wird mit der (separaten) Temperierung der Vorlage, des Reaktors und des Produktkühlers begonnen. Letzterer kühlt mittels Kryostat die Produktlösung im Betrieb auf Raumtemperatur. Nachdem die gewünschten Temperaturen erreicht sind, wird die Förderung der flüssigen Phase über den Durchflussregler initiiert. Die Förderung konnte kontinuierlich oder periodisch erfolgen, wobei sich die in diesem Kapitel genannten Volumenströme stets auf solche in der On-Phase beziehen. Durch die Wärmeverluste zwischen der Vorlage und dem Kopf des Reaktors und bei einem periodisch modulierten Volumenstrom unterliegt die Eintrittstemperatur der Flüssigkeit in den Reaktor einer Schwankung. Die Temperatur der Vorlage wird soweit erhöht, bis sich die gewünschte Temperatur im arithmetischen Mittel einstellt. Zunächst bleibt dabei ein Sperrventil unter dem Sumpf geschlossen, damit sich ein gewisser Flüssigkeitsinhalt im Sumpf ansammelt. Im Regelbetrieb dient ein händisches Ventil nach genanntem Sperrventil zur Einstellung des Ausflusses. Die flüssige Phase läuft vorbei an einem Probenahmeventil in den Produktbehälter, wo es unter Inertatmosphäre gesammelt wird. Zum Einleiten der Reaktion wird der gaseitige Zulauf des Reaktors auf Wasserstoff umgestellt. Nachdem die Gasphase im Reaktor vollständig ausgetauscht ist kann sich ein zyklisch stationärer Zustand einstellen, welcher anhand der Temperaturprofile nachvollzogen werden kann. Alle Versuche wurde mit einer Gasphase aus reinem

Wasserstoff und den in Tabelle C-1 gelisteten Chemikalien durchgeführt. Die Schüttung wurde vor dem Einfüllen mit Cyclohexan benetzt, damit sie gleichmäßig geflutet wird. Dies war bei den Versuchen im System Glas-Wasser-Luft aufgrund der niedrigen Kontaktwinkel nicht nötig, ist nun jedoch durch die vorliegenden Benetzungseigenschaften notwendig. Prinzipiell kann die Schüttung ein unregelmäßiges hydrodynamisches Verhalten hervorrufen. Die vorliegende Struktur des Siphon-Rohres kann zum verfrühten Abbrechen des Auslaufens führen: da an der Außenwand des Rohres lokal $\epsilon = 1$ gilt, besteht hier der geringste Strömungswiderstand für die Flüssigkeit. Vermutlich herrscht an dieser Stelle der geringste Füllstand während des Auslaufens und Gas kann früher in den Stutzen eintreten. Dies könnte bspw. durch eine um das Siphon-Rohr konzentrische Unterlegscheibe verhindert werden.

In Abbildung 5-5 sind die zeitlichen Verläufe der Temperatur sowie stoffmengenspezifischer Daten für einen repräsentativen Versuch mit einer aktiven SR-Ebene mit zwischenzeitlichem Wechsel der gasstagnierenden Zeit nach 90 min Versuchszeit von 25 s auf 100 s gezeigt. Es ist sowohl eine zyklisch oszillierenden Zulauf- als auch Reaktortemperatur zu erkennen. Die Reaktortemperatur steigt durch die stattfindende, exotherme Reaktion über die des Zulaufs (50°C im arithmetischen Mittel) an. Die dargestellten Temperatur- und Umsatzdaten belegen einen zyklisch stationären Betrieb. Es sei erwähnt, dass der Sumpf sowie die Leitungen bis zum Probenahmeventil die Flüssigkeitsinhalte mehrerer Perioden führt, weshalb lediglich ein integraler Wert der Größen Umsatz und Selektivität durch die hohe Rückvermischung ermittelt werden kann.

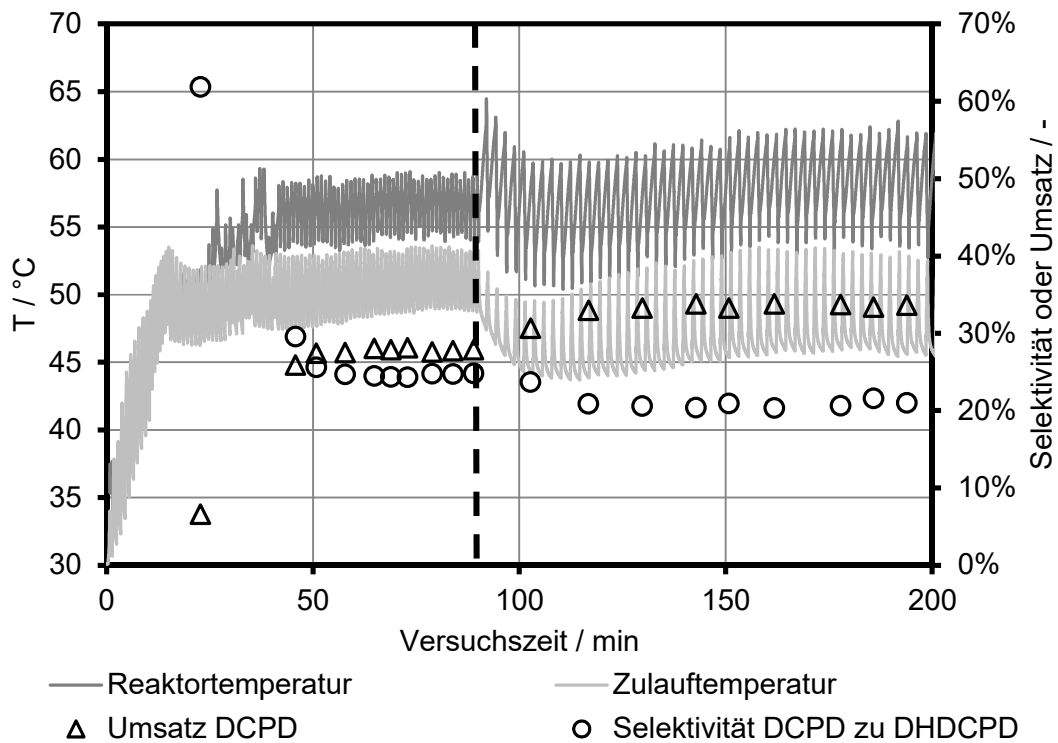


Abbildung 5-5: Temperatur-, Umsatz und Selektivitätsverlauf der Versuche bei 50°C Einlauf-temperatur, $0,6\text{ MPa}$ Absolutdruck, $120\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ Volumenstrom (On-Phase) und gasstagnierenden Zeiten von 25 bzw. 100 s. Die gestrichelte Linie zeigt die Änderung der gasstagnierenden Zeit von 25 auf 100 s an.

Im Vergleich zu den Vorversuchen mit Glasreaktoren (siehe Abbildung 3-2) ist die Überprüfung des ordnungsgemäßen Auslaufverhaltens im Metallreaktor nicht möglich. Lediglich am steigenden Flüssigkeitsfüllstand im Sumpf sind der Start und das Ende des

Auslaufens des letzten Reaktormoduls nachzuvollziehen. Dies führt allerdings besonders beim Betrieb einer Kaskade zu einem zeitverzögerten Informationsfluss.

Das in Abbildung 5-6 gezeigte Temperaturprofil ermöglicht das Auswerten der charakteristischen hydrodynamischen Zeiten (nachträgliche oder on-line) über den Abstand der Extrempunkte bei einer periodischen Flüssigkeitszugabe. In der gasstagnierenden Zeit verhält sich der Reaktor nahezu adiabatisch, wodurch ein Temperaturanstieg gemessen werden kann. Dieser weist für die gezeigte höhere gasstagnierende Zeit einen S-förmigen Verlauf auf. Zunächst führt die Temperaturerhöhung und der DCPD-Verbrauch zum Anstieg der Reaktionsrate und somit zu vermehrter Wärmeproduktion, bis die sinkenden Konzentrationen von DCPD und DHDCPD durch die nur limitiert zur Verfügung stehenden Stoffmengen in den porösen Partikeln und dem flüssigen Hold-up die Wärmeproduktion beschränken. Durch erneutes Starten der Zugabe von Flüssigkeit durchläuft diese das während der gasstagnierenden Zeit aufgeheizte Festbett, weshalb zunächst ein Temperaturanstieg durch den am Reaktorboden befindlichen Temperatursensor verzeichnet werden kann. Die weitere Zugabe quencht den Reaktor dann, sodass die Temperatur sinkt. Diese steigt während des Auslaufens (nach dem Temperaturminimum) an, da die Flüssigkeit erneut aus den tendenziell wärmeren, oberen Schichten den Temperatursensor nahe dem Eingang des Siphon-Rohres passiert. Anschließend wiederholt sich dieses Verhalten, wenn sich der Reaktor im zyklisch stationären Zustand befindet.

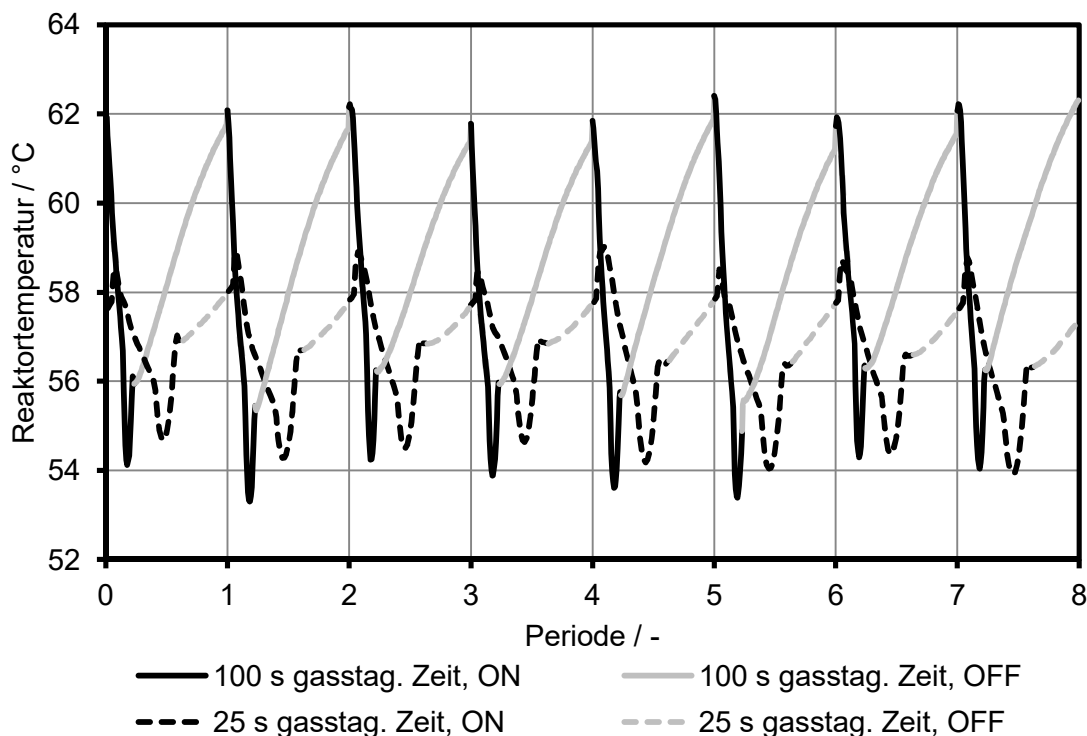


Abbildung 5-6: Die Temperaturprofile der Versuche bei 50°C Einlauf-temperatur, 0,6 MPa Absolutdruck, 120 cm³·min⁻¹ Volumenstrom (On-Phase) und gasstagnierenden Zeiten von 25 s (gestrichelt) und 100 s (durchgängig) zeigen einen charakteristischen Verlauf. Aus den Messdaten wurde nachträglich die mittlere Periodendauer sowie die mittlere gasstagnierende Zeit durch den Abstand der Extrempunkte aus dem kompletten Datensatz des Versuchs ermittelt. Die Farbe der jeweiligen Kurve stellt den Zeitraum dar, in welchem die Pumpe an- oder ausgeschaltet war.

Beim Betrieb mehrerer SR-Module in Reihe ist in jeder Ebene ein nötiges Mindestvolumen zum Einleiten des Auslaufens sicherzustellen. Der ersten Ebene sollte ca. 5% mehr Volumen zugefügt werden, als für den eigentlichen Beginn des Auslaufens nötig wäre (gleicher Aufbau aller Ebenen vorausgesetzt). Dabei sollte auch der Einfluss auf die Periodenzeiten der

folgenden Ebenen beachtet werden, die dadurch früher mit dem Auslaufen beginnen sowie enden. Die gasstagnierende Zeit führt zu einer einheitlichen Gesamtperiodendauer, sobald sie über das Ende des Auslaufens hinausgeht. Zusätzlich verhindert sie den stationären Reaktorbetrieb, da während dieser Zeit keine Flüssigkeit in den Reaktor gelangt und dieser sich somit zwangsweise (nahezu) vollständig entleert. Es sei weiterhin zu beachten, dass die Regelung der Flüssigkeitszufuhr durch den periodischen On/Off Betrieb eine zeitlich exakte Einstellung der gewünschten Füllzeit erschwert – der Einsatz eines Volumenintegrators in die Steuerungssoftware könnte Abhilfe schaffen.

5.3. Parametrische Untersuchung einer Reaktorebene

Für ein grundlegendes Verständnis des Reaktors wurde zunächst eine SR-Ebene unter Variation der in Tabelle 5-3 gezeigten Betriebsparameter untersucht. Dabei wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan verwendet, um statistische Aussagen über die Auswirkung der Effekte auf reaktionstechnische Größen treffen zu können. Des Weiteren erlauben die so ermittelten Signifikanzniveaus die Beurteilung der Bedeutung von Effekten auch außerhalb des Versuchsplans. Unter Variation der Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit (Vgl. Gleichung (5-1) und (5-2)) und somit indirekt der Verbrauch an Wasserstoff beeinflusst. Die obere Grenze der Temperatur wurde so gewählt, dass selbst bei adiabatem Betrieb des Reaktors ($\Delta T_{ad} = 89K$) die Zersetzung der C10-Komponenten in die C5-Diene durch die charakteristischen Zeitskalen kinetisch irrelevant ist. Geringere Drücke bewirken höhere Gaslimitierungen und sind tendenziell für diese Arbeit von höherer Bedeutung, da bei konstanter Stofftransportrate die Triebkraft des Stofftransports durch die verringerte Gleichgewichtsbeladung erniedrigt wird. Der flüssige Volumenstrom beeinflusst den festflüssig Austauschkoefizienten und die Verweilzeit. Zusammen mit der gasstagnierenden Zeit wird das Verhältnis der Phasenkontaktzeiten von jeweils Flüssigkeit und Gasphase mit dem Katalysator beeinflusst. Die Katalysatormasse beläuft sich für alle durchgeführten Versuche auf 74,1 g.

Tabelle 5-3: Faktorstufen des statistischen Versuchsplans.

Parameterbezeichnung	Parameter	Einheit	Minimum	Mittelpunkt	Maximum
A	Temperatur	°C	30	40	50
B	Druck (absolut)	MPa	0,30	0,45	0,6
C	fl. Volumenstrom (On-Phase)	cm ³ ·min ⁻¹	30	60	120
D	gasstagnierende Zeit	s	25	50	100

Als Zielgrößen der Parameterstudie werden der Umsatz an DCPD und der Leistungsindikator Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) herangezogen. Letzterer wird als RZAX auf die umgesetzte Stoffmenge an DCPD und als RZAS auf die selektive Synthese von DHDCPD pro Zeit und Katalysatormasse bezogen. Eine Beurteilung der Selektivität von bspw. DCPD zu DHDCPD als Zielgröße wird nicht vorgenommen, da diese an den Umsatz gekoppelt ist.

5.3.1. Reproduzierbarkeit des Reaktorbetriebs

Zur Überprüfung des reproduzierbaren Reaktorbetriebs wurden 13 Versuche unter identischen Betriebsparametern (Tabelle 5-3, Mittelpunkt) durchgeführt, deren Daten in Abbildung 5-7 dargestellt sind und zu den statistischen Größen in Tabelle 5-4 führen. In Abschnitt 1 zur Untersuchung der Betriebsparametereinflüsse bei einer Reaktorebene wurde die Schüttung nicht verändert, wodurch eine konstante Partikel- und somit Flüssigkeitsverteilung angenommen werden kann. Zwischen und während Abschnitt 2 wurde die Schüttung zwecks Bettstrukturierung (siehe Kapitel 5.3.4) entnommen.

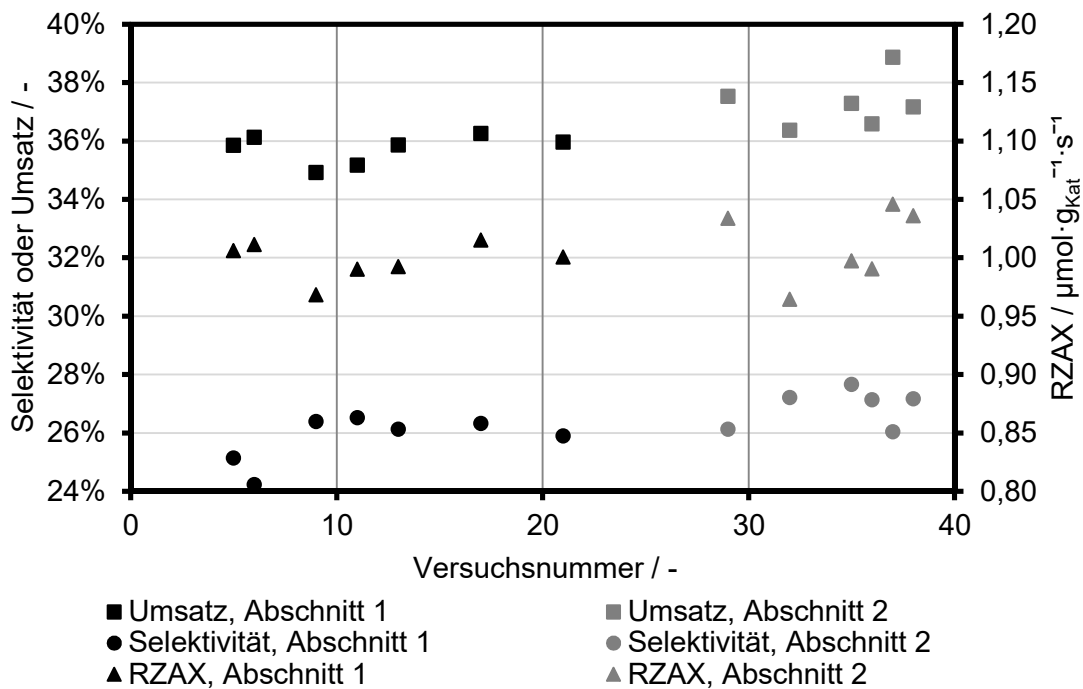


Abbildung 5-7: Umsatz (DCPD), Selektivität (DCPD zu DHDCPD) und RZAX der Mittelpunktsversuche unter identischen Betriebsparametern von 40°C, 0,45 MPa Absolutdruck, 60 cm³·min⁻¹ (On-Phase) und 50 s gasstagnierender Zeit.

Die Daten für Umsatz und Selektivität sind reproduzierbar, wobei besonders letztere durch die Sensitivität auf Temperaturspitzen und variierende Verweilzeitverteilungen ein geeignetes Kriterium zur Beurteilung ist. Durch die RZAX wird weiterhin die Reproduzierbarkeit der Hydrodynamik erfasst, da sich diese aus dem Flüssigkeitsvolumen und der Periodendauer, welche aus den Messdaten ermittelt wurden, zusammensetzt. Der zweite Versuchsabschnitt weist größere Schwankungen aller Zielgrößen auf, was sich auf das Wechseln der Schüttung zurückführen lässt.

Zur statistischen Analyse ergeben sich die in Tabelle 5-5 gelisteten Signifikanzniveaus. Die Reproduzierbarkeit des Reaktorbetriebs ist als hoch einzustufen, da bereits geringe Unterschiede in den Zielgrößen eine quantitative Aussage zu den Effekten der Einflussparameter erlauben.

Tabelle 5-4: Experimentelle Daten der Mittelpunktsversuche bei 40°C, 0,45 MPa Absolutdruck, 60 cm³·min⁻¹ (On-Phase) und 50 s gasstagnierender Zeit.

Versuchsabschnitt	Versuche	Größe	X	RZAX	RZAS
-	-	-	%	μmol·s ⁻¹ ·g _{Kat} ⁻¹	μmol·s ⁻¹ ·g _{Kat} ⁻¹
1	7	Mittelwert	35,7	1,00	0,257
		Standardabweichung	0,5	0,02	0,007
1+2	13	Mittelwert	36,5	1,00	0,264
		Standardabweichung	1,1	0,02	0,010

Tabelle 5-5: Aus den Mittelpunktsversuchen abgeleitete statistische Größen.

Versuchsabschnitt	Konfidenzbereich	Student-Faktor	X	RZAX	RZAS
-	-	-	%	μmol·s ⁻¹ ·g _{Kat} ⁻¹	μmol·s ⁻¹ ·g _{Kat} ⁻¹
1	95,0%	2,447	0,6	0,02	0,01
	99,0%	3,707	0,9	0,03	0,01
	99,9%	5,959	1,5	0,05	0,02
1+2	95,0%	2,179	3,2	0,08	0,03
	99,0%	3,055	4,6	0,11	0,04
	99,9%	4,318	6,4	0,15	0,06

5.3.2. Quantitative Effektbeurteilung

Der Druck, die Temperatur und die gasstagnierende Zeit besitzen jeweils einen positiven, hoch signifikanten Einfluss auf den Umsatz (s. Abbildung 5-8). Beide Einflüsse erhöhen die Gaslöslichkeit und somit die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei letztere auch durch die Temperaturabhängigkeit des Arrhenius-Terms erhöht wird. Die gasstagnierende Zeit ist gekennzeichnet durch den geringsten Stofftransportwiderstand für die Gasphase und erhöht gleichzeitig die Reaktionszeit, was eine Schlussfolgerung zur genauen Ursache der Erhöhung verhindert. Den größten und einzigen negativen Effekt besitzt die Erhöhung des Volumenstroms, wodurch der fest-flüssig Stofftransport erhöht und die Reaktionszeit erniedrigt wird. Letzterer Effekt ist demnach dominant.

Von den Wechselwirkungsparametern ist jeweils die zwischen Druck und Temperatur mit dem Volumenstrom signifikant. Bei hohem Druck (bei hoher Temperatur) führt ein hoher Volumenstrom zu einer größeren Verringerung des Umsatzes als ein geringer Volumenstrom. Dies deutet auf einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen Umsatz und

Reaktionszeit hin und wäre konform mit dem reaktionsbeschleunigenden Effekt bei geringen Umsätzen nach der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik.

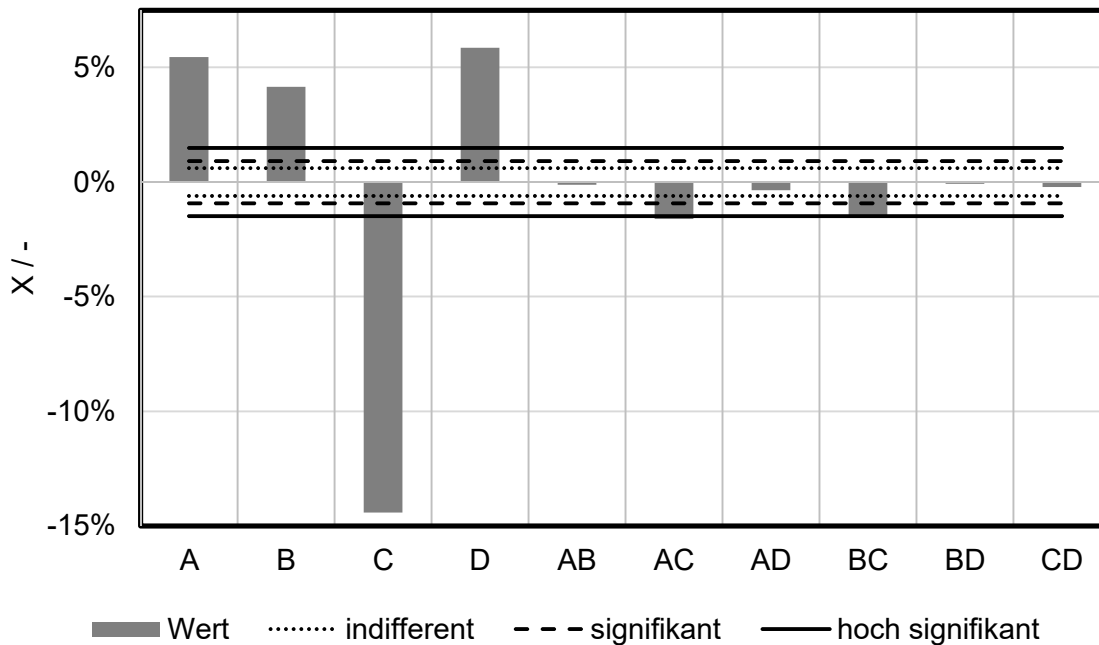


Abbildung 5-8: Effekte der untersuchten Parameter A-D auf den Umsatz an DCPD (absolute Differenz). A: Druck, B: Temperatur, C: Volumenstrom in der On-Phase, D: gasstagnierende Zeit.

Durch die Betrachtung der RZAX wird die Abhängigkeit der Periodendauer bzw. des mittleren Volumenstroms berücksichtigt (s. Abbildung 5-9). Obwohl mit steigendem Volumenstrom der Umsatz sinkt, steigt die RZAX durch den gleichzeitig erhöhten Durchsatz. Außerdem wird deutlich, dass die gasstagnierende Zeit eine Verringerung der RZAX mit sich zieht und diese somit eine ineffiziente Methode zur Verlängerung der Reaktionszeit bei gleichzeitiger Erniedrigung des mittleren Durchsatzes darstellt. Dies ist im Anteil des Hold-ups sowie der Porenflüssigkeit begründet, die im Vergleich zum gesamten Flüssigkeitsvolumen einen Anteil von ca. 50% im Vergleich zum gesamten Flüssigkeitsfreiraum des Reaktors aufweisen. Während dieser Zeit steht der Reaktion ein verringertes Volumen und demnach eine verringerte Stoffmenge zur Verfügung. Zudem zeigen diese Experimente, dass die in dieser Zeit stattfindende gute Begasung des Hold-ups und der Partikel diesen Effekt nicht kompensieren kann. Demnach besteht entweder keine oder nur eine geringfügige Limitierung durch eine geringe Zugänglichkeit der Gasphase. Zur Überprüfung wird der Versuchsplan um geringere gasstagnierende Zeiten wie folgt erweitert.

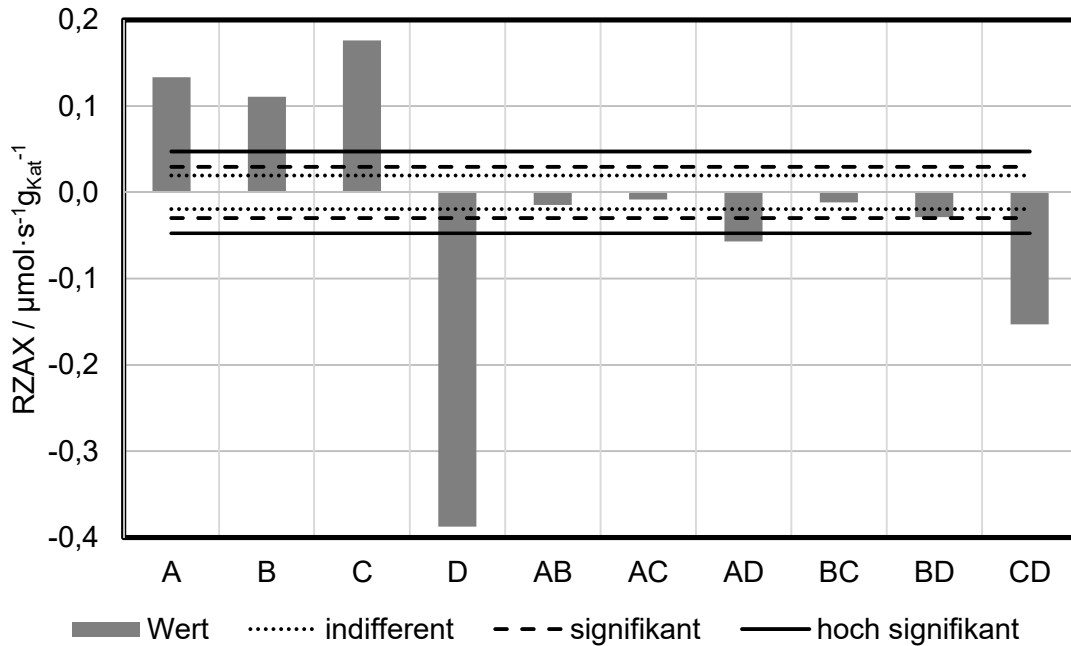


Abbildung 5-9: Effekte der untersuchten Parameter A-D auf die RZAX (absolute Differenz). A: Druck, B: Temperatur, C: Volumenstrom in der On-Phase, D: gasstagnierende Zeit.

5.3.3. Höhere Katalysatorbelastungen

Ziel ist es, den positiven Effekt der gasstagnierenden Zeit bei geringer Löslichkeit und hohem Verbrauch der Reaktion auf RZAX und RZAS zu zeigen. Dazu werden die Betriebsbedingungen zu 50°C und 0,3 MPa festgesetzt. Für diese Parameter weist die Reaktionsrate ein Maximum für eine Konzentration an DCPD von ca. 100 mol·m⁻³ (80% Umsatz) auf, wie eine Simulation eines isothermen, ideal durchmischten Satzreaktors unter vollständiger Wasserstoffsättigung zeigt.

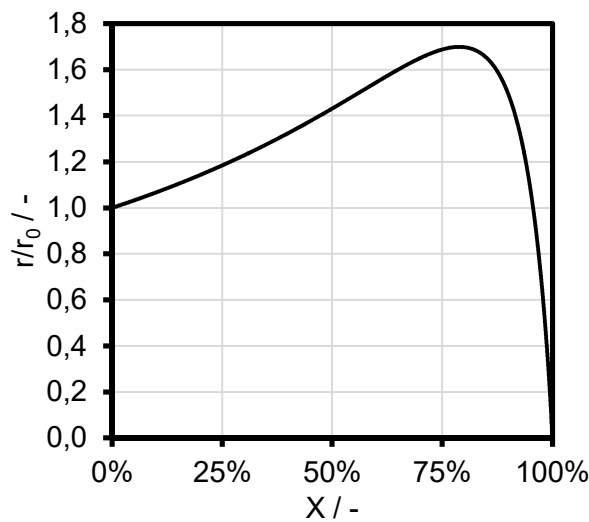


Abbildung 5-10: Simulierte Reaktionsrate in Abhängigkeit des Umsatzes an DCPD bei 50°C und 0,3 MPa im Satzreaktor.

In den Auftragungen von RZAX und RZAS über der Periodendauer werden drei Volumenströme (On-Phase) verglichen, bei denen alle Betriebsparameter bis auf die gasstagnierende Zeit konstant gehalten wurden; mit steigender Periodendauer ändert sich für jeden Volumenstrom nur die gasstagnierende Zeit (Abbildung 5-11).

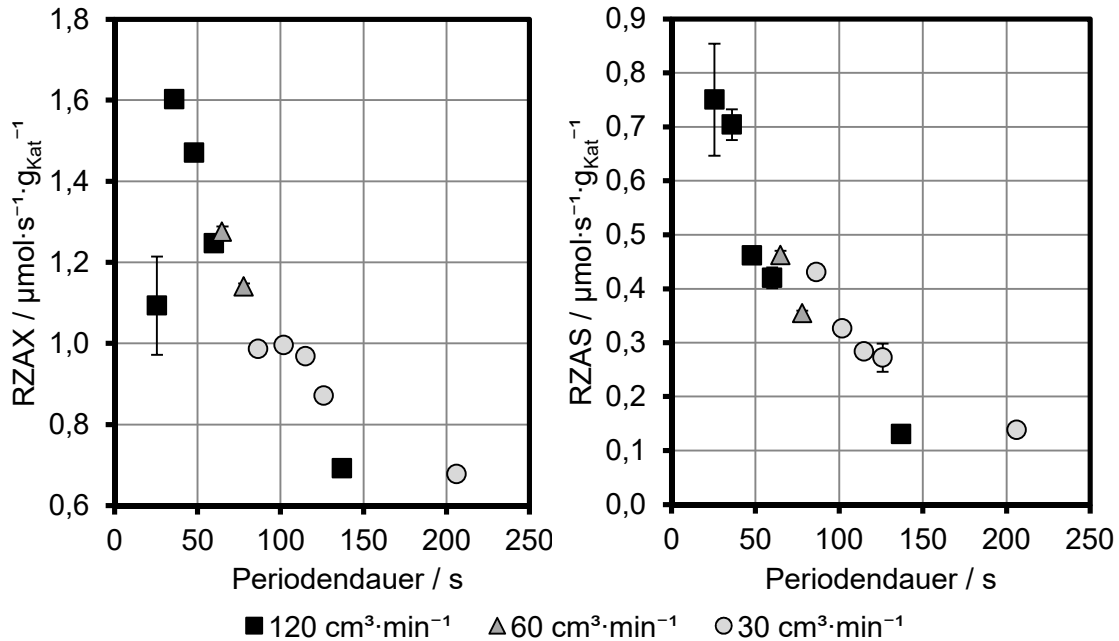


Abbildung 5-11: RZAX und RZAS in Abhängigkeit der Periodendauer. Für einen konstanten Volumenstrom in der On-Phase wurde die Periodendauer lediglich durch die gasstagnierende Zeit verändert. Angabe des Fehlers mit 95%igem Konfidenzintervall.

Für eine Förderrate von $120\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ weist die RZAX ein statistisch hoch signifikantes Maximum auf (Vgl. Kapitel 5.3.2), das zwischen der niedrigsten und zweitniedrigsten gasstagnierenden Zeit eine relative Erhöhung der RZAX von 47% aufweist. Bei geringen Periodendauern ist die Katalysatorbelastung, also der Molenstrom an DCPD pro Katalysatormasse, hoch, sodass der fest-flüssig Phasenkontakt überwiegt. Mit steigender gasstagnierender Zeit wird die Reaktionszeit erhöht, was durch den Verbrauch von DCPD zu einer Erhöhung der Reaktionsrate führt. Die Reaktionsraten der drei geringsten gasstagnierenden Zeiten sind in Tabelle 5-6 gelistet und zeigen relative Erhöhungen (numerisch ermittelt, s.o.), die unterproportional zur Erhöhung der relativen RZAX sind (letztere kann als mittlere, experimentelle Reaktionsratenerhöhung interpretiert werden). Die sinkende, mittlere Konzentration an DCPD und die dadurch erhöhten Reaktionsraten können demnach nicht die Erhöhung der RZAX erklären. Eine andere Möglichkeit wäre, dass in der gasstagnierenden Zeit der Umsatz deutlich höher ist als im gefluteten Flüssigkeitsanteil während des Befüllens und Entleerens. Da allerdings der relative Flüssigkeitsanteil zwischen der zugegebenen Bulkflüssigkeit und dem statischen Hold-up mit der Porenflüssigkeit ca. 0,5 beträgt, ist der Umsatz in der gasstagnierenden Zeit maximal doppelt so hoch wie der mittlere Umsatz. Auch diese Erhöhung würde unter der Erhöhung der RZAX liegen und sich vor dem Maximum der Reaktionsrate bzgl. des Umsatzes befinden. Als Schlussfolgerung kann die Erhöhung der RZAX nicht allein durch die sinkende DCPD-Konzentration hervorgerufen werden, zumal die Erhöhung dann auch zwischen Datenpunkt 2 und 3 zu beobachten wäre. Gleichzeitig kann die erhöhte Reaktionszeit nicht der Grund der Erhöhung sein, da die Verlängerung der Gesamtperiodendauern zwischen Datenpunkt 1 und 2 sowie 2 und 3 ähnlich sind. Abschließend unterscheiden sich die vermessenen Temperaturspitzen nicht maßgeblich, um in Kombination mit dem Effekt einer verringerten Konzentration die rund 50%ige Erhöhung der RZAX hervorzurufen. Vermutlich kommt die Erhöhung zustande, indem bei der geringsten gasstagnierenden Zeit die Gassättigung durch die hohe Katalysatorbelastung gering ist und durch eine Erhöhung der gasstagnierenden Zeit der Wasserstoffeintrag verbessert wird. Die vorausgegangene Argumentation impliziert, dass bei

den geringeren Katalysatorbelastungen (höheren gasstagnierenden Zeiten) eine geringere Limitierung der gasförmigen Komponente vorliegt – eine weitere Erhöhung der gasstagnierenden Zeit verringert demnach die mittlere fest-flüssig Phasengrenzfläche. Dies muss unter der Annahme einer wasserstoffgesättigten Flüssigkeit zwangsläufig zur Verringerung von RZAX führen. Außerdem unterscheidet sich der mittlere Benetzungsgrad zwischen kontinuierlicher und periodischer Flüssigkeitszugabe (Vgl. Kapitel 4.3.4). Wäre die Flüssigkeit mit Gas gesättigt, würde eine kontinuierliche Flüssigkeitszugabe durch die im Mittel höhere fest-flüssig Austauschfläche auch eine höhere RZAX aufweisen.

Mit steigender gasstagnierender Zeit fällt die RZAX letztendlich asymptotisch durch die verringerte mittlere Katalysatorbelastung und den endlichen Umsatz zwangsläufig gegen Null.

Tabelle 5-6: Gegenüberstellung der Erhöhungen von RZAX, Reaktionsrate und Periodendauer jeweils relativ auf die Werte des Datenpunkts mit der geringsten Periodendauer bezogen. Die angegebenen Reaktionsraten wurden numerisch für einen isothermen, ideal durchmischten Satzreaktor bei 50°C und 0,3 MPa Absolutdruck bestimmt.

	Umsatz	$RZAX/RZAX_0$	$\tau_P/\tau_{P,0}$	r/r_0
Datenpunkt	%	-	s	-
1	8,2	1,00	1,00	1,00
2	19,5	1,47	1,41	1,09
3	23,3	1,35	1,88	1,11

Für den Volumenstrom von $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ deutet sich das RZAX-Maximum an, ist statistisch jedoch indifferent (Vgl. Tabelle 5-5). Hier ist die Gesamtperiodendauer durch die vervierfachte Füllzeit verlängert, wodurch bei gleicher zugegebener Flüssigkeitsmenge der Gaseintrag pro Periode erhöht und demnach die Gaslimitierung durch die verringerte Katalysatorbelastung unwahrscheinlicher ist. Zudem ist durch die höhere Verweilzeit der Umsatz höher und der Effekt der Reaktionsbeschleunigung durch DCPD aufgehoben.

Die RZAS bildet im Vergleich zur RZAX für keinen der untersuchten Volumenströme ein Maximum über die Periodendauer aus. Dies hängt damit zusammen, dass während der Zeit, in der die porösen Katalysatorpartikel lediglich von Hold-up und der Gasphase umgeben sind (Abbildung 5-12), die Reaktionsflüssigkeit im und um die Partikel nicht erneuert wird. Die dadurch gespeicherte Stoffmenge ist schlecht zugänglich und die Wahrscheinlichkeit einer Weiterreaktion somit durch den limitierten Austausch erhöht. Folglich sinkt die Selektivität mit steigender gasstagnierender Zeit. Zusätzlich verhindert die in Kapitel 3.3.3 besprochene Verweilzeitcharakteristik ähnlich zu der eines Rührkesselreaktors eine Selektivsynthese bei der Verwendung eines einzelnen SR-Moduls. Weiterhin treten durch den limitierten Wärmetransport während der gasstagnierenden Zeit Temperaturspitzen auf, die durch das Verhältnis der Aktivierungsenergien (siehe Tabelle 5-2) die vollständige Hydrierung mit steigender Temperatur verstärkt ablaufen lässt. Beide Effekte sind unabhängig vom untersuchten flüssigen Volumenstrom zu beobachten.

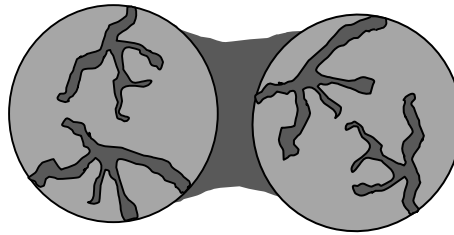


Abbildung 5-12: Veranschaulichung des Stoffspeichereffekts des Hold-ups und der Flüssigkeit in den Katalysatorporen.

Zur Quantifizierung des Einflusses des Stoffspeichereffekts wird im Folgenden eine Aktivitätsverteilung des Katalysators vorgenommen, um den Einfluss des mangelnden Austauschs von Hold-up und der Kontaktzeitverteilung über die Reaktorhöhe zu evaluieren.

5.3.4. Aktivitätsverteilung

Zur Aktivitätsverteilung wird ein Drittel der ursprünglich verwendeten Katalysatormasse entnommen und durch inerte, sonst jedoch zum Katalysator identische Partikel ersetzt. Die aktiven und inerten Partikel wurden dabei, wie in Abbildung 5-13 gezeigt, geschichtet und somit eine Aktivitätsverteilung erzeugt.

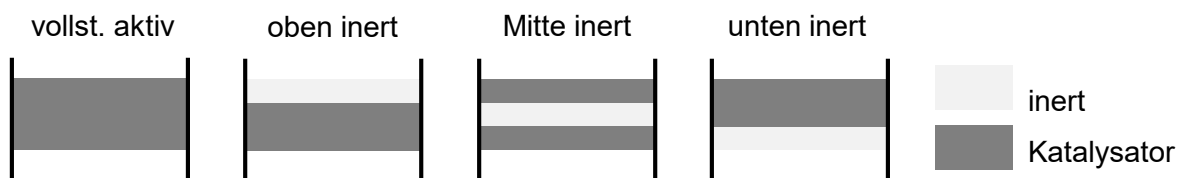


Abbildung 5-13: Mit einer aktiven Ebene untersuchte Aktivitätsverteilungen des Katalysators.

Untersucht wurde die Auswirkung der Strukturierung für zwei Sätze von Betriebsparametern, die jeweils zu der geringsten bzw. höchsten RZAX führten (s. Abbildung 5-14). Die erzielten Messdaten sind zusammen mit dem Referenzversuch ohne Inertmaterial dargestellt.

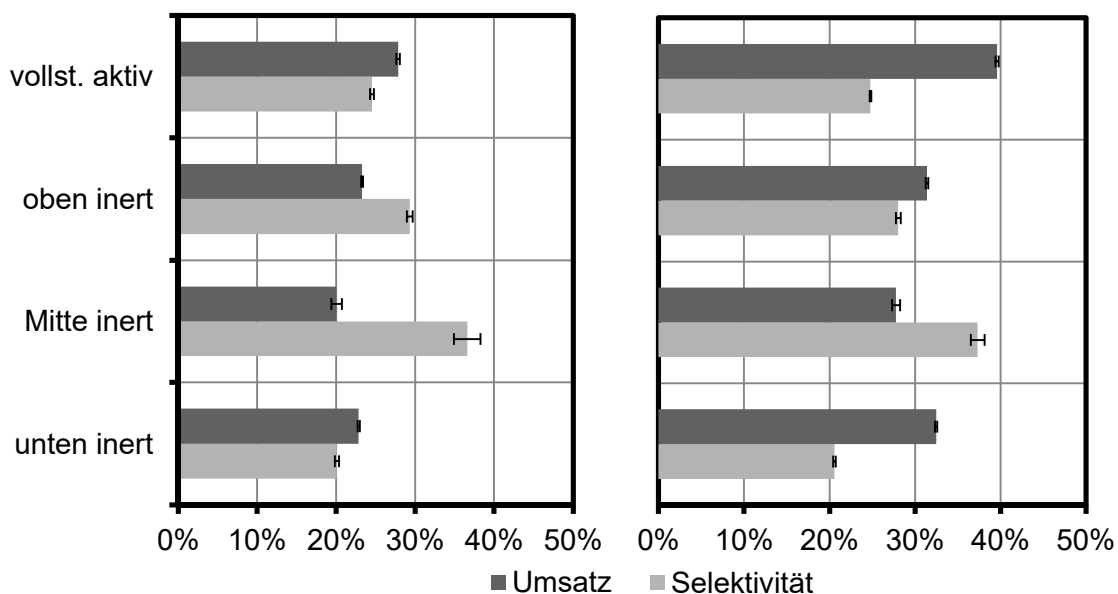


Abbildung 5-14: Umsatz und Selektivität von DCPD zu DHDCPD für vier verschiedene Bettstrukturierungen und zwei Betriebsparameter (links: 30°C, 0,3 MPa, 30 cm³·min⁻¹, 100 s, rechts: 50°C, 0,6 MPa, 120 cm³·min⁻¹, 25 s). Angabe des Fehlers mit 95%igem Konfidenzintervall.

Es ist erkenntlich, dass bei gleicher Katalysatormenge das Ersetzen des mittleren Drittels der Katalysatorschicht zu den geringsten Umsätzen führt. Das Fehlen des oberen bzw. unteren

Drittels ergibt nahezu identische Umsätze, letzteres allerdings eine deutlich geringere Selektivität als ersteres. Dies ist ein interessantes Ergebnis, da es die oben aufgestellte Hypothese des geringen Austauschs der Flüssigkeit im Hold-up und den Katalysatorporen bestätigt. Die Kontaktzeit zwischen Gas und Partikel (bzw. Gas und Hold-up) nimmt mit steigendem Abstand vom Reaktorboden durch den Anstieg des Füllstands im SR-Modul zu. Wird das obere Drittel durch Inertmaterial ersetzt, findet die Reaktion im unteren Drittel der Schüttung mit guter Zugänglichkeit des Hold-ups und der Porenflüssigkeit mit dem flüssigen Bulkvolumen statt. Der verringerte Austausch des Hold-ups und der Porenflüssigkeit im oberen Teil des Reaktors wirkt demnach einer Selektivsynthese entgegen.

Die Versuche mit Inertmaterial im unteren Drittel weisen bei gleichen Betriebsparametern nicht den geringsten Umsatz auf. Bei einer durchgängig mit Wasserstoff gesättigten flüssigen Bulkphase wäre der Kontakt dieser zu den Katalysatorpartikeln zu maximieren, was zur höchsten Aktivität in der Nähe des Reaktorbodens führen würde. Da die experimentellen Ergebnisse diesen Trend nicht widerspiegeln, deutet dies darauf hin, dass die Bulkflüssigkeit nicht durchgängig mit Wasserstoff gesättigt ist bzw. sie während des Befüllens an Wasserstoff verarmt. Zugrundeliegend wäre dies in der geringen Austauschfläche zwischen Gasphase und Bulkflüssigkeit, welche auf den um die Porosität verringerten Reaktorquerschnitt beschränkt ist. Diese ist im Vergleich zur Phasengrenzfläche während der gasstagnierenden Zeit gering. Diese Hypothese wird dadurch bestärkt, dass der gleiche Trend für beide untersuchten Betriebsparameter vorhanden ist. Letztendlich weisen die Versuche mit Inertmaterial im mittleren Drittel den geringsten Umsatz auf, da so ein Kompromiss zwischen einer Verarmung am Reaktorboden während des Befüllens und der Sättigung bei geringem Flüssigkeitsinhalt im oberen Abschnitt der Schüttung getroffen wird. Höhere Austauschfrequenzen durch bspw. höhere Volumenströme würden die Lage des Optimums prinzipiell aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen für den Stofftransport verschieben, konnten im untersuchten Bereich von Betriebsparametern allerdings nicht nachgewiesen werden.

5.3.5. Minimale gas-flüssig Stofftransportleistung während der Hydrierung

Da die bisherigen Messergebnisse eine zumindest lokale Wasserstoffverarmung vermuten lassen, kann die Quantifizierung des gas-flüssig Stofftransports aus den Messdaten eine Einschätzung über die Stofftransportleistung des SR-Moduls liefern. Aus den Umsatz- und Selektivitätsdaten kann durch eine Stoffmengenbilanz der mittlere Verbrauch an Wasserstoff errechnet und eine Minimalabschätzung des Stofftransportwertes getroffen werden.

Der durch die Reaktion verbrauchte Wasserstoff muss im Reaktor per Stofftransport übertragen worden sein. Damit wird der Stofftransport erfasst, welcher nach dem Eintritt der Flüssigkeit in den Reaktor bis zum Eintritt in das Siphon-Rohr stattfindet, da die Reaktionsflüssigkeit unbeladen mit Wasserstoff in den Reaktor gelangt und im Siphon-Rohr kein Katalysator zur Reaktion vorliegt. Der Reaktor wird für die folgende Abschätzung als „Black Box“ bilanziert. Nach folgender Gleichung wird sowohl in der Reaktion zu DHDCPD (X) als auch THDCPD ($S_{DCPD,TH}$) Wasserstoff verbraucht, wodurch sich mit dem mittleren Flüssigkeitsvolumen \bar{V}_L und der mittleren Periodendauer τ_p der transferierte Stoffmengenstrom per Stofftransport ergibt. Des Weiteren wird der Reaktor als pseudo-stationär betrachtet, was durch den zyklisch stationären Zustand und die nur integral vorliegenden Messwerte für die verwendeten Größen gerechtfertigt wird. Es wird von einer gesättigten Phasengrenzfläche mit $c_{H_2,interf}$ und einer wasserstofffreien Kernströmung und somit der maximal möglichen Triebkraft des Stofftransports ausgegangen - mit einer

geringeren Triebkraft durch eine geringere Konzentrationsdifferenz ($c_{H_2,Bulk} \neq 0$) wären die ermittelten volumetrischen Stofftransportkoeffizienten demnach höher. Es sei erwähnt, dass auftretende Temperaturspitzen die Sättigungskonzentration und somit die Triebkraft durch die Konzentrationsdifferenz erhöhen, was in dieser isothermen Abschätzung nicht berücksichtigt wird. Durch die Verwendung einer reinen Gasphase muss nur der Stoffübergang von Wasserstoff in der flüssigen Phase betrachtet werden.

$$(Xc_0 + XS_{DCPD,TH}c_0) \frac{\bar{V}_L}{\tau_P} = k_{GL}A_{GL}(c_{H_2,interf} - 0) \quad (5-3)$$

Bezogen auf das Leervolumen des Reaktors V_R ergibt sich der mittlere, minimale volumetrische Stofftransportkoeffizient nach Gleichung (5-4).

$$k_{GL}a_{GL} = \frac{c_0X(1 + S_{DCPD,TH}) \bar{V}_L}{c_{H_2,interf} V_R \tau_P} \quad (5-4)$$

Es wird angenommen, dass die gasförmige Phase erst in die flüssige Phase übergeht, wobei in letzterer keine Reaktion stattfindet und demnach kein Enhancement-Faktor durch eine Reaktivabsorption [112] berücksichtigt wird. Im Falle einer Reaktivabsorption, bspw. in den Katalysatorporen, kann die maximal mögliche Absorptionsverstärkung über den instantanen Enhancement-Faktor E_i bestimmt werden. Unter dieser Annahme ergibt sich nach Gleichung (6) in [112] mit den in Anhang D genannten Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung beider Reaktionen und $c_{DCPD}=500 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ sowie $c_{H_2}=12 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ der instantane Enhancement-Faktor zu $3 < E_i < 6$. Im schlechtesten Fall sind durch die implizierte Annahme von $E = 1$ in (5-4) die abgeschätzten volumetrischen gas-flüssig Stoffdurchgangskoeffizienten um den Faktor sechs geringer.

Die aus den Messwerten des Versuchsplans ermittelten Kenngrößen des Stofftransports sind in Abbildung 5-15 der Katalysatorbelastung gegenübergestellt, die sich aus dem mittleren Molenstrom an DCPD pro Katalysatormasse zusammensetzt. Es ist zu erkennen, dass die abgeschätzten $k_{GL}a_{GL}$ -Werte druck-, aber nicht temperaturabhängig sind. Dies ist in Gaslöslichkeit von Wasserstoff begründet. Mit steigendem Druck oder steigender Temperatur steigt auch die Sättigungskonzentration (Vgl. Gleichung C-2), was nach Gleichung (5-4) den $k_{GL}a_{GL}$ -Wert erniedrigen würde. Dem wirkt eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit (Vgl. Gleichung(5-1)-(5-2)) und somit ein höherer Wasserstoffverbrauch durch die Reaktion entgegen. Da nun bei konstanter Katalysatorbelastung der mittlere $k_{GL}a_{GL}$ -Wert konstant bleibt, muss der Verbrauch an Wasserstoff durch die Reaktion gestiegen sein.

Bei konstantem Druck bewirkt eine Erhöhung der Temperatur von 30°C auf 50°C eine um ca. 20% erhöhte Sättigungskonzentration an Wasserstoff, sodass zwischen zwei Messpunkten mit gleicher Katalysatorbelastung auch ein um mindestens 20% erhöhter Verbrauch (und demnach Wasserstoffstrom) vorgelegen haben muss. Demnach ist eine vollständige Limitierung der Reaktionsrate durch Wasserstoff unwahrscheinlich. Es ist allerdings möglich, dass sich die Erhöhung des $k_{GL}a_{GL}$ -Wertes unterproportional zur Erhöhung der Sättigungskonzentration entwickelt, es also während einer der charakteristischen hydrodynamischen Zeiten im zyklisch stationären Betriebsverhalten zu einer temporären Gaslimitierung gekommen ist.

Bezüglich des Drucks weisen die unterschiedlichen Absolutdrücke einen größeren Einfluss auf die geschätzten Stofftransportwerte auf, da eine Änderung des Drucks direktproportional zur Änderung von $c_{H_2,interf}$ ist. Mit steigender Katalysatorbelastung steigen die ermittelten

minimalen $k_{GL}a_{GL}$ -Werte, was die bereits genannte Hypothese einer überwiegend mit Wasserstoff gesättigten flüssigen Phase bestätigt. Es sei darauf hingewiesen, dass ein verbesserter Stofftransport auch durch die im Mittel höheren Fluidgeschwindigkeiten erreicht werden kann.

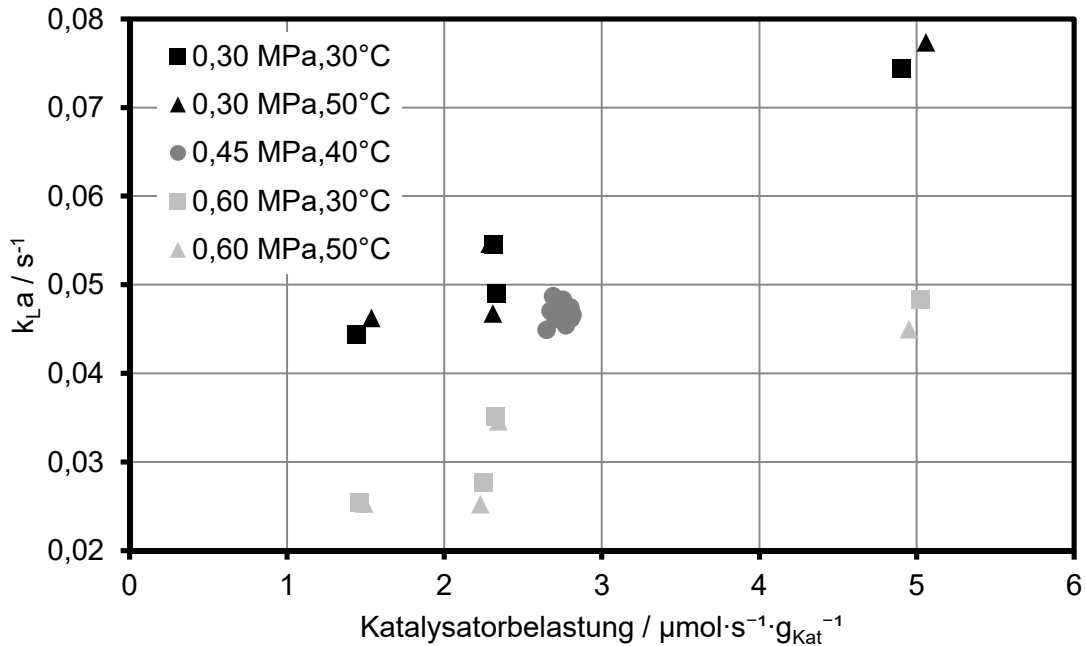


Abbildung 5-15: Auftragung der minimalen volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung für Absolutdrücke von 0,3-0,6 MPa und Temperaturen von 30-50°C.

Literaturvergleich

Die Studien von Goto et al. für Ab- und Desorptionsmessungen im RBR zur Bestimmung des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten wurden bei $u_G = 0$ durchgeführt und entsprechen somit den Betriebsbedingungen dieser Arbeit [113] (für eine Übersicht weiterer Korrelationen s. Tab. 4 in [114]). Mit der Leerrohrgeschwindigkeit u_L ergibt sich nach Goto et al. für den flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten:

$$(k_{GL}a_{GL})^{Sphäre} = 4440D_A \left(\frac{\rho_L u_L}{\eta_L} \right)^{0,4} Sc^{0,5} \quad (5-5)$$

$$(k_{GL}a_{GL})^{Pellet} = 9080D_A \left(\frac{\rho_L u_L}{\eta_L} \right)^{0,41} Sc^{0,5} \quad (5-6)$$

Für den experimentell erfassten Bereich dieser Arbeit ergibt sich ein 8,2-20,6-fach höherer $k_{GL}a_{GL}$ -Wert für den SR als für den RBR. Hier sei erwähnt, dass in der Studie von Goto et al. mit 4,1 mm größere Partikel als die in dieser Arbeit verwendet zum Einsatz kamen, die zudem nicht porös waren. Gleichzeitig ist aber der Reaktordurchmesser mit 60 mm im Vergleich zu den 26 mm in der zitierten Arbeit geringer, was eine gleichmäßigere Flüssigkeitsverteilung bewirkt. Zudem ist durch das Stoffsystem Glas/Wasser/Luft eine bessere Benetzung und somit ein höherer Hold-up und gas-flüssig Austauschfläche zu erwarten. Auch bei kleineren und zudem porösen Partikeln (CuO-ZnO Katalysatorpartikel) in Form von 2,9 mm großen Pellets (Gleichung (5-6)) übertrifft der SR die Stofftransportleistung des RBR um das 3,8-9,5-fache und ist auch unter Berücksichtigung des maximalen E_i höher. Bei der Betrachtung weiterer Korrelationen mit höherer Energiedissipation wird bspw. nach Hirose et al. [115] selbst bei der vierzigfachen Gas- und zwanzigfachen Flüssigkeitsgeschwindigkeit (untere Gültigkeitsgrenze der Korrelation) ein Wert von $k_{GL}a_{GL} = 0,05 \text{ s}^{-1}$ erlangt, der vergleichbar mit der Abschätzung dieser Arbeit ist. Die gas-flüssig

Stofftransportleistung des SR ist somit im Vergleich zu RBR als höherwertig einzuordnen. Besonders aufgrund der hohen Stofftransportleistung bei geringen Fluidgeschwindigkeiten und somit Druckverlusten bzw. Energiedissipationen ist der SR deutlich überlegen.

Ein Vergleich zur Stofftransportleistung von Absorptionskolonnen ist trotz der Unabhängigkeit vom Gasvolumenstrom [116] nicht möglich, da in der Regel größere Partikel- und Reaktorabmessungen üblich sind. Kleinere Partikel werden aufgrund der auftretenden Druckverluste vermieden. Raschig- oder Pall-Ringe büßen zudem bei kleinen Durchmessern stark an Phasengrenzfläche ein, da innenliegende Oberflächen durch Kapillarkräfte für das Gas unzugänglich werden. Bei der Verwendung des SR zur Absorption würden beide genannten Phänomene umgangen: durch die Unabhängigkeit der Hydrodynamik von den Fluidgeschwindigkeiten können auch kleinere Partikeldurchmesser verwendet werden als in Absorptionskolonnen und die hydrodynamische Funktion bzw. die Stofftransporteigenschaften sind durch das periodische Fluten und Entleeren auf alternative Schüttgeometrien übertragbar. Bei der Verwendung des SR für Absorptionsaufgaben ist von Nachteil, dass die Gasphase nicht den eigentlichen Reaktionsraum aktiv durchläuft, sondern lediglich durch den Bypass geführt wird. Durch den zyklischen Füllstand jeder Ebene wird allerdings das Gas verdrängt und durch die Kaskadierung nähert sich auch die Verweilzeitverteilung der Gasphase mit steigender Ebenenanzahl der einer idealen Pfropfenströmung an. Demnach bieten sich weitere Untersuchungen zur Eignung des SR als Absorptionsreaktor durch bspw. gas-flüssig Stofftransportmessungen an, die allerdings den Umfang dieser Arbeit überschreiten.

5.3.6. Minimaler Wärmedurchgang während der Hydrierung

Eine ähnliche Betrachtung der experimentellen Daten kann bezüglich des Wärmeaustauschs durchgeführt werden. Diese ist für eine spätere Modellierung des Reaktors wichtig und soll lediglich zur Abschätzung der Größenordnung dienen, da auftretende Temperaturspitzen maßgeblich die Selektivität beeinflussen. Der SR wird erneut als „Black Box“ bilanziert. In dieser muss die Differenz aus freiwerdender Reaktionswärme (beide Reaktionen) und konvektivem Wärmeein- und -austrag per Wärmedurchgang übertragen worden sein. Der Reaktor wird eindimensional auf Basis mittlerer Größen betrachtet; der Einfluss radialer Temperaturgradienten wird über eine mittlere Reaktortemperatur und einen Temperatursprung an der Reaktorwand berücksichtigt. Da die Reaktorwand nur im gefluteten Abschnitt der Schüttung am Wärmeaustausch teilnehmen kann, wird zusätzlich ein (unbekannter) Benetzunganteil η_w^W eingeführt. Dabei werden der Wärmetransport sowie der konvektive Wärmeeintrag des Gases vernachlässigt. Die Wärmebilanz wird lediglich für das Befüllen und Entleeren aufgestellt, da es in der gasstagnierenden Zeit zu einem verringerten Wärmetransport durch den hohen Gasanteil in der Schüttung kommt. Der mittlere Volumenstrom wird durch das zugegebene Flüssigkeitsvolumen und die Ein- und Auslaufzeit ermittelt.

$$\eta_w^W \beta A (T - T_{Kühl}) = c_0 \dot{V} X \left((-\Delta H_{R1}) + S_{DCPD,TH} (-\Delta H_{R2}) \right) + \rho_L \dot{V} c_{P,L} (T_{ein} - T_{aus}) \quad (5-7)$$

Die Temperaturen in o.g. Gleichung werden so gewählt, dass eine Minimalabschätzung von $\eta_w^W \beta A$ getroffen wird. Als Austrittstemperatur T_{aus} wird die maximal gemessene Temperatur im jeweiligen Auswertebereich verwendet (Vgl. Abbildung 5-6). Kühlmittel- und Eintrittstemperatur werden beide als identisch zur mittleren, experimentell vermessenen Eintrittstemperatur angenommen. Die mittlere Reaktortemperatur wird adiabatisch zu $T = T_{Kühl} +$

$\Delta T_{ad,ges}$ bestimmt, was zu einer maximalen Temperaturdifferenz zwischen Kühlmittel und Reaktor und demnach zum Minimalwert des volumetrischen Wärmedurchgangs führt.

$$\eta_w^W \beta A = \rho_L c_P \dot{V} \left(1 + \frac{\rho_L c_P (T_{ein} - T_{aus})}{c_0 X ((-\Delta H_{R1}) + S_{DCPD,TH} (-\Delta H_{R2}))} \right) \quad (5-8)$$

In der Gegenüberstellung zwischen volumetrischem Wärmedurchgangskoeffizienten und der Partikel-Reynolds-Zahl ist ein temperaturunabhängiger Anstieg des Wärmedurchgangs mit steigender mittlerer Strömungsgeschwindigkeit evident. Zur Einordnung für eine spätere mathematische Beschreibung des Wärmetransports wird dieser im Folgenden mit Literaturwerten verglichen.

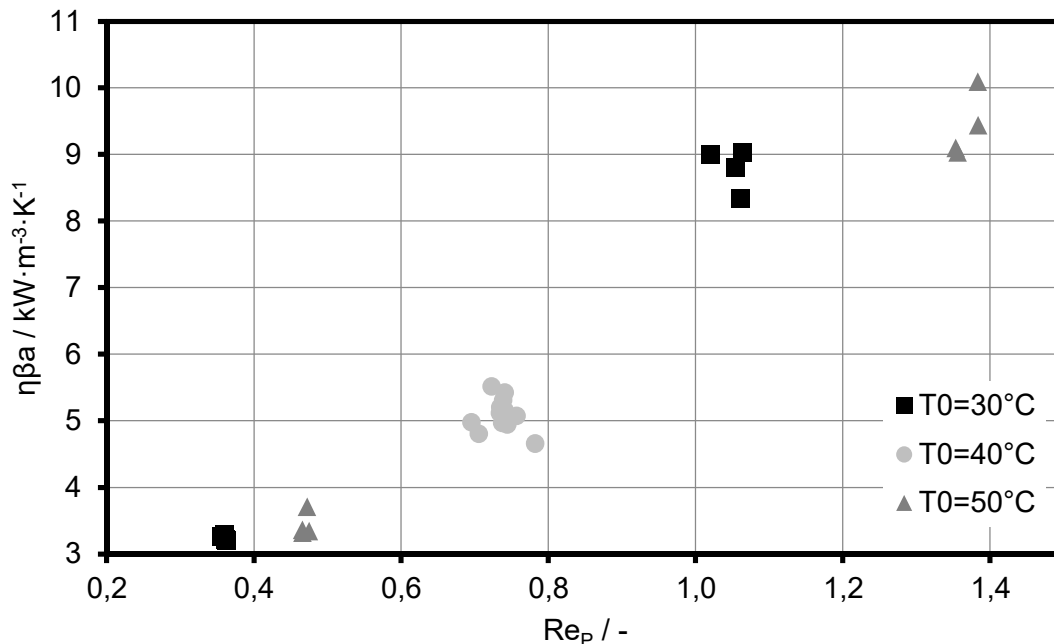


Abbildung 5-16: Abgeschätzte volumetrische Wärmedurchgangskoeffizienten in Abhängigkeit der mittleren Partikel-Reynolds-Zahl.

Literaturvergleich

Zunächst wird der Wärmedurchgang im SR mit dem in einem einphasig durchströmten Festbett verglichen, da die in Kapitel 4.3.2 diskutierte Übereinkunft des fest-flüssig Stofftransports zwischen Fluid und Partikel auch eine Übertragbarkeit des Wärmetransport zwischen Fluid und Reaktorwand vermuten lässt. Die respektiven Annahmen und Gleichungen sind in Anhang D aufgeführt.

Unter der Annahme von $\eta_w^W = 0,5$ und A als innenliegende Mantelfläche des Reaktors können die aus den Messwerten abgeschätzten Daten mit den theoretischen Werten verglichen werden (Abbildung 5-17). Es ist ersichtlich, dass der SR höhere mittlere volumetrische Wärmedurchgangswerte liefert als ein einphasig durchströmter Festbettreaktor. Zudem existiert eine Differenz in der Proportionalität zur mittleren Reynolds-Zahl. Zum einen kann dies darauf zurückzuführen sein, dass Lösemittel verdampft und dem System die damit verbundene Verdampfungsenthalpie als zusätzliche Leistung entzogen wird. Gleichzeitig treten Wärmeverluste auf, die über den Kopf und Sumpf zustande kommen. Auch der Wärmeeintrag des Gases sowie der Wärmetransport in der gasstagnierenden Zeit wurden vernachlässigt, was höhere Transportraten während der einphasigen Durchströmung vortäuscht. Diese Darstellung soll letztendlich verdeutlichen, dass es zu signifikanten Wärmeverlusten während den Versuchen kam, die nicht durch den

Wärmeaustausch über die Mantelkühlung zu begründen sind. Dies ist besonders für die in Kapitel 6.2 beschriebene mathematische Abbildung des Systems von Relevanz. Es wird auf Basis der abgeschätzten volumetrischen Wärmedurchgangskoeffizienten ein Parameterfit durchgeführt, um den erhöhten Wärmetransport zu erfassen. Nach Gleichung (5-9) ergeben sich die per Minimierung der Summe der Fehlerquadrate ermittelten Parameter zu $a_{Fit} = 2,05$ und $b_{Fit} = 0,96$, welche lediglich als Abschätzung zu verstehen sind.

$$\eta_w Nu_{SR} = \eta_w \frac{\beta d_p}{\lambda_L} = a_{Fit} Re_p^{b_{Fit}} \quad (5-9)$$

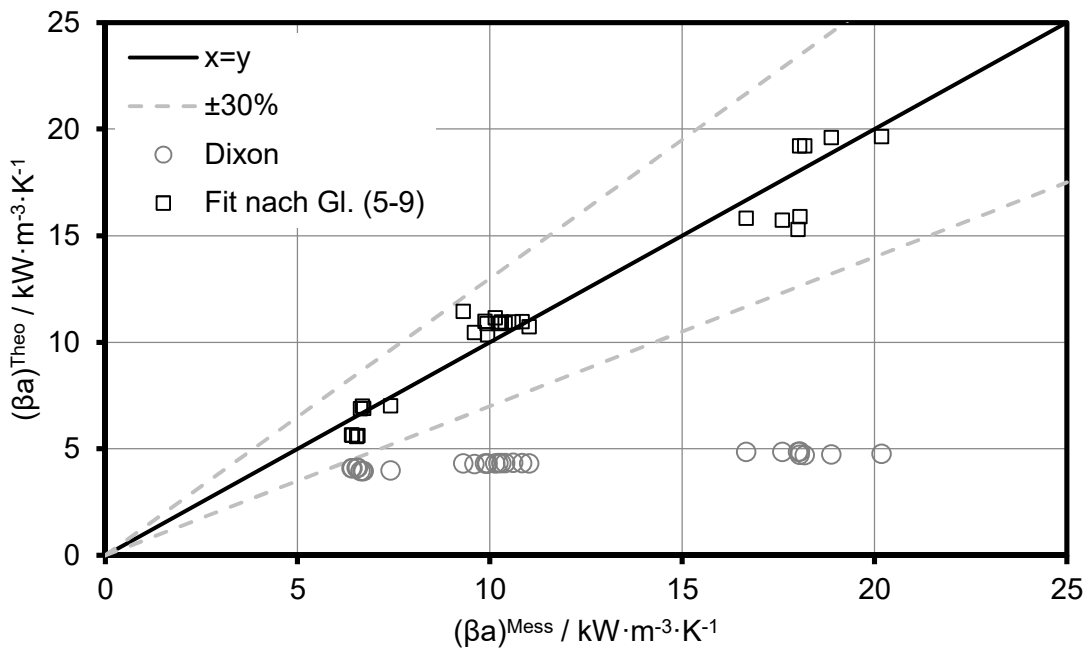


Abbildung 5-17: Gegenüberstellung der abgeschätzten, gefitteten und nach Anhang D berechneten volumetrischen Wärmedurchgangskoeffizienten.

5.4. Kaskadierung

Die Messdaten der letzten Kapitel verdeutlichen, dass der Wasserstoffeintrag pro Ebene hoch ist, ein einzelnes Reaktormodul jedoch aufgrund der Kontakt- und Verweilzeitverteilung ineffizient ist. Für eine Kaskade aus Siphon-Modulen wird eine höhere Selektivität bei der Synthese erwartet, da sich die Verweilzeitverteilung bei der Verschaltung mehrerer Module in Reihe mit steigender Modulzahl der eines idealen Strömungsrohrreaktors annähert [72]. Zum quantitativen Nachweis wird eine Kaskadierung von SR-Modulen beschrieben, in der die Menge von 74,1 g an aktivem Katalysator auf bis zu drei geometrisch identische Ebenen verteilt wurde. Bei den Versuchen mit einer aktiven Ebene wurde eine inerte Ebene vorgeschaltet, um die gleichen hydrodynamischen Charakteristika wie bei den Versuchen mit mehreren Ebenen hervorzurufen. Der mittlere Volumenstrom betrug während des Auslaufens ca. $230 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, wobei der maximale Volumenstrom am Kopf der Kaskade durch den verwendeten Durchflussregler auf $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ begrenzt war.

Für die Versuche mit zwei Ebenen wurde der Katalysator anzahläquivalent mit identischen, inerten Partikeln randomisiert verdünnt. In den Experimenten mit drei aktiven Ebenen wurde das jeweils untere und obere Sechstel der Schüttung jeder Ebene mit Inertmaterial ersetzt, sodass die mittleren 2/3 der Schüttung aus dem im Verhältnis 1:1 verdünnten Katalysator der Versuche aus zwei aktiven Ebenen bestand. Diese Aktivitätsverteilung schließt somit die

ineffizienten Schichten (s. Kapitel 5.3.4) aus und ermöglicht zudem, im aktiven Bereich der Katalysatorschüttung den gleichen Massenanteil aktiver Spezies zu erreichen wie bei zwei Ebenen.



Abbildung 5-18: Untersuchte Reaktorkonfigurationen mit bis zu drei katalysatorhaltigen SR-Modulen.

Generell werden geringere gasstagnierende Zeiten präferiert, da diese unter den gegebenen Betriebsbedingungen zu einer höheren Reaktoreffizienz führen (siehe Kapitel 5.3.2). Die minimale gasstagnierende Zeit wird durch die Füllzeit der ersten Ebene und die Auslaufzeit der Folgeebenen bestimmt und ergibt sich aus deren Differenz, die sich für die hier gezeigten Versuche auf 13 s beläuft. Die erste Ebene weist durch den limitierten eintretenden Volumenstrom unterschiedliche Füllzeiten im Vergleich zu den Folgeebenen auf. Die untersuchten Betriebsparameter waren erneut identisch zu denen mit niedrigster und höchster RZAX aus dem Versuchsplan mit einer aktiven Ebene. Untersucht wurden gasstagnierende Zeiten von 13 und 25 s, um den Einfluss verschiedener Katalysatorbelastungen zu erfassen.

Die Messergebnisse in Abbildung 5-19 (links) zeigen für beide Betriebsparameter eine mit der Ebenenanzahl steigende RZAX. Bei gleicher Katalysatormasse wurde die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Reaktorkaskade erhöht. Mit steigender Verweilzeit muss in dem erreichten Umsatzbereich auch der Umsatz und somit die RZAX steigen. Zudem wird generell durch die Verdünnung des Katalysators der Wasserstoffeintrag verbessert, wodurch eine Gaslimitierung unwahrscheinlich wird. Eine Erhöhung des Umsatzes müsste jedoch nach dem Schema einer Folgereaktion zwangsläufig eine Verringerung der Selektivität mit sich ziehen. Die Messdaten in Abbildung 5-19 (rechts) zeigen einen entgegengesetzten Trend: mit steigender Ebenenanzahl und somit steigender Verweilzeit erhöhen sich sowohl Umsatz als auch Selektivität für beide Betriebsparameter und gasstagnierenden Zeiten (mit Ausnahme eines Punktes). Die Verbesserung der RZAX ist somit nicht nur bzw. nicht maßgeblich in der Verlängerung der Verweilzeit begründet. Wie bereits erwähnt ist die charakteristische Verweilzeitverteilung einer SR-Ebene ähnlich der eines ideal durchmischen Rührkesselreaktors. Bei der Verschaltung von Rührkesselreaktoren in Reihe nähert sich mit steigender Kesselzahl die Verweilzeitverteilung der eines idealen Strömungsrohrs an [72]. Dies trifft auch auf die Verschaltung von SR-Modulen in Reihe zu, wodurch die Verweilzeitverteilung durch den verbleibenden Hold-up und die Kontaktzeitverteilung während des Befüllens und Entleerens in Anbetracht der vollständigen Kaskade geglättet wird.

Obwohl die Aufbauten mit einer und zwei aktiven Ebenen jeweils eine inerte SR-Ebene vorgeschaltet haben, die somit eine Vorsättigung der Flüssigkeit mit Wasserstoff bewirkt, ist trotzdem der Versuchsaufbau mit drei aktiven Ebenen am produktivsten. Hier sei erneut zu

erwähnen, dass der Wasserstoffeintrag generell als hoch eingestuft wird und dadurch nur ein marginaler Vorteil zu erwarten ist.

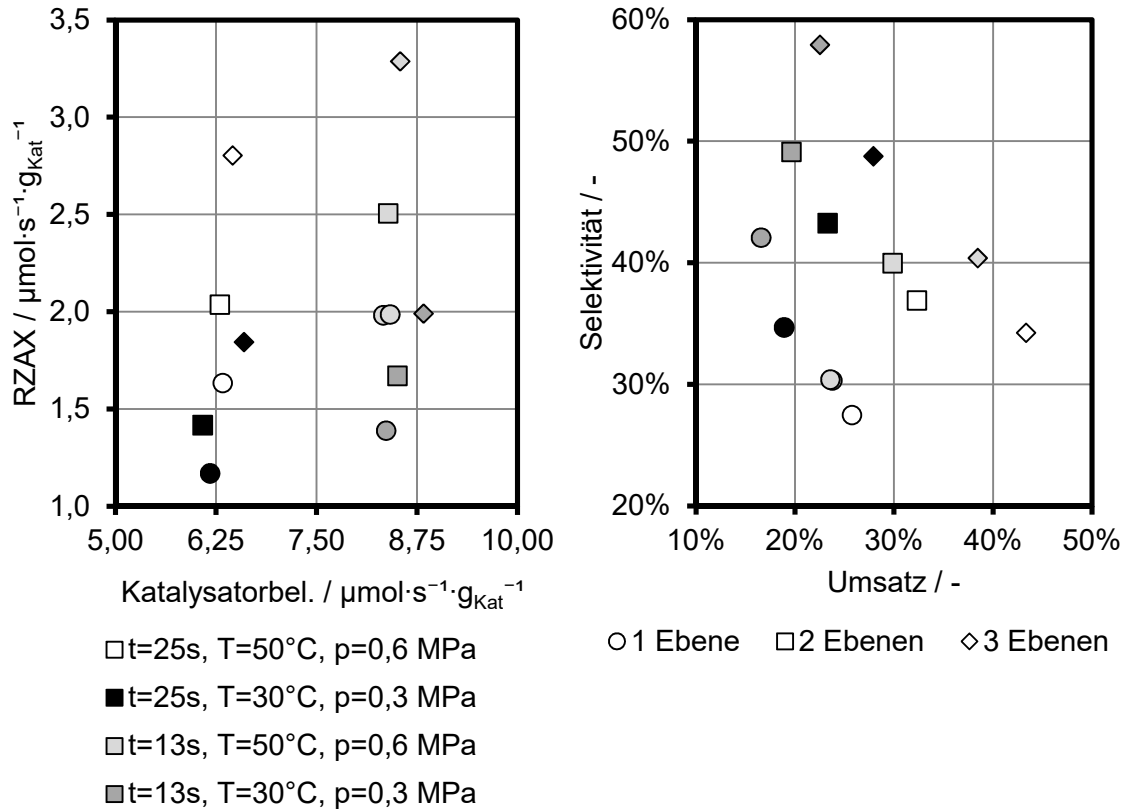


Abbildung 5-19: Zusammenstellung der Messdaten für bis zu drei Ebenen und zwei unterschiedliche Betriebsparameter. Die Symbole stehen für die Anzahl an Ebenen, während die Graustufen sich auf die jeweiligen Betriebsparameter beziehen (t repräsentiert die gasstagnierende Zeit). Alle Versuche wurden bei $120\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ während der On-Phase durchgeführt, die Selektivität ist bzgl. DHDCPD angegeben.

Prinzipiell demonstriert diese Darstellung der Messdaten, dass mit steigender Ebenenanzahl Selektivsynthesen möglich sind. Gleichzeitig wird der Eintrag von Wasserstoff pro Katalysatormasse erhöht und es findet eine verminderte Verarmung der Flüssigkeitszwickel während der gasstagnierenden Zeit durch die geringere Katalysatorbelastung pro Ebene statt. Die umliegenden inerten Partikel dienen dabei als Stoffspeicher und stehen zumindest in diffusivem Austausch mit den umliegenden, katalytisch aktiven Partikeln (Vgl. Kapitel 5.3.4). Dies wirkt sich positiv auf die RZAX und die Selektivität aus, indem flüssige Reaktanden auch während der gasstagnierenden Zeit zur Verfügung gestellt werden (RZAX steigt) und abtransportiert werden (Selektivität steigt). Durch die Verdünnung des Katalysators auf mehrere Ebenen werden zusätzlich Temperaturspitzen geringer, sodass durch das Verhältnis der Aktivierungsenergien (Vgl. Tabelle 5-2) die Synthese in diesem Umsatzbereich selektiver wird.

5.4.1. Kaskadierung und Aktivitätsverteilung

Zur weiteren Untersuchung des Potentials des Konzepts wird bei drei Siphon-Modulen eine Bettstrukturierung vorgenommen (Abbildung 5-20). Die mittige Strukturierung M stellt einen Kompromiss zwischen Gas- und Flüssigkeitskontakt analog zu Kapitel 5.3.4 dar. Zusätzlich wird mit OMU eine Strukturierung untersucht, in der die Schüttung der ersten und letzten Ebene jeweils um ein Sechstel nach oben bzw. unten verschoben wird, um den wechselnden Bedürfnissen der Reaktion mit steigendem Umsatz gerecht zu werden. Die Messdaten der

Konfiguration V wurden aus dem vorherigen Kapitel übernommen. Die Betriebsparameter sind zu den in Kapitel 5.4 genannten identisch.

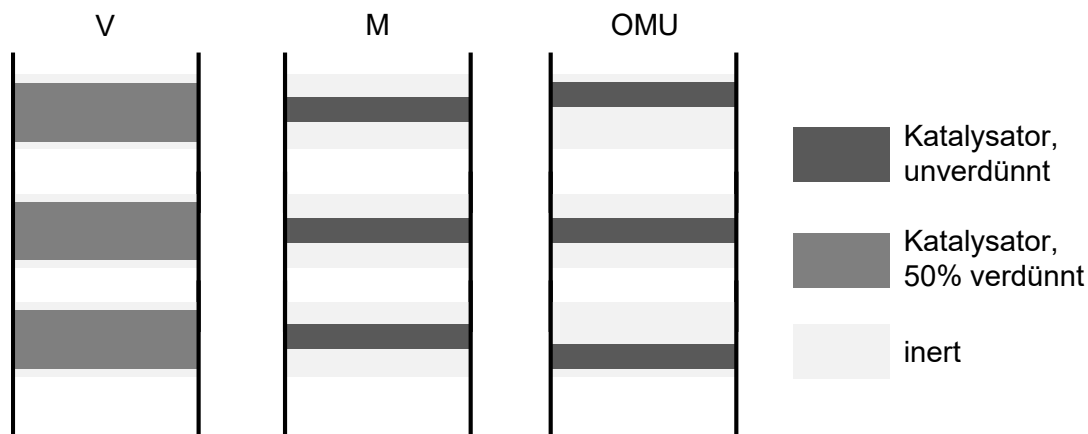


Abbildung 5-20: Untersuchten Bettstrukturierung mit den im Text verwendeten Notationen.

Die in Abbildung 5-21 (links) dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass für den Satz an Betriebsparametern mit hohen Reaktionsraten (50°C , $0,6\text{ MPa}$) die RZAX für die verdünnte Schüttung um ca. 15-25% höher ist als die der strukturierten Schüttungen. Obwohl also pro SR-Modul die gleiche Katalysatormenge eingesetzt wird, ist die effizienteste Nutzung in einer Gleichverteilung begründet, obwohl die Versuchsergebnisse aus Kapitel 5.3.4 dem mittleren Teil der Schüttung bei einem SR-Modul die höchste Aktivität zuweist. Der signifikante Unterschied ist demnach der Verteilung der Schüttung zuzuordnen. Während des Befüllens und Entleerens liegt im ungefluteten Volumen des Reaktors lediglich Hold-up und Porenflüssigkeit vor, welche vermutlich bei den Konfigurationen M und OMU durch die lokal hohe Katalysatorbeladung an DCPD stärker verarmt, während in den inertem Abschnitten des Reaktors keine Reaktion stattfinden kann. Die verdünnte Anordnung V weist im Gegensatz dazu eine (nahezu) vollständig über die Reaktorhöhe gleichverteilte Aktivität auf, die zusätzlich vom Speichereffekt der umgebenden inertem Partikel profitiert.

Bei geringeren Reaktionsraten (30°C , $0,3\text{ MPa}$) ist kein signifikanter Unterschied der RZAX zwischen den drei Konfigurationen messbar. Durch die verringerten Reaktionsraten kommt es vermutlich nicht zu dem beschriebenen Effekt der lokalen Verarmung. Die Betrachtung des Umsatz-Selektivitäts-Plots in Abbildung 5-21 (rechts) bestätigt diese Hypothese, denn obwohl die drei Konfigurationen vergleichbare Umsätze aufweisen, ist die Selektivität für die Konfiguration V am höchsten. Ist die Beladung des Katalysators lokal hoch (Konfigurationen M und OMU) und dieser lediglich von Hold-up umgeben, kommt es zu einer lokalen Anreicherung von DHDCPD durch den verringerten Abtransport dieses Zwischenprodukts. Dementsprechend wird die Weiterreaktion zu THDCPD beschleunigt. In der Konfiguration V hingegen ist der Katalysator anzahläquivalent verdünnt, weshalb die Reaktionsrate lokal verringert wird und die inertem Partikel durch ihren Speichereffekt einen Austausch der Reaktanden ermöglicht. Dies führt zu der vermessenen, höheren Selektivität als die lokal hohe Katalysatorbeladung in M und OMU.

Die Konfiguration OMU sollte in Anbetracht der Ergebnisse aus Kapitel 5.3.4 die geringste Selektivität aufweisen, da die Anordnung durch die hohe Gaskontaktzeit im ersten SR-Modul ungünstig ist. Tendenziell ist zu erkennen, dass die Strukturierung OMU sowohl bzgl. des Umsatzes als auch der Selektivität der Konfiguration M gleichwertig bzw. überlegen ist. Vermutlich ist dies darin begründet, dass im Vergleich zu den Versuchen in Kapitel 5.3.4 der Gaseintrag pro Katalysatormasse erhöht und die Reaktionsrate pro SR-Modul verringert

wird. Dadurch kann potentiell der geflutete Teil der Schüttung effizienter genutzt werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass der Unterschied zwischen M und OMU indifferent ist, was durch im geringen Unterschied in der Positionierung der Katalysatorschüttung begründet ist. Diese ist auf 1/6 der Schütthöhe aufgeteilt und ruft somit Unterschiede in der Kontaktzeit in derselben Größenordnung hervor. Ein stärkerer Effekt ist bei einer höheren Ebenenanzahl und insbesondere bei höheren Umsätzen zu erwarten.

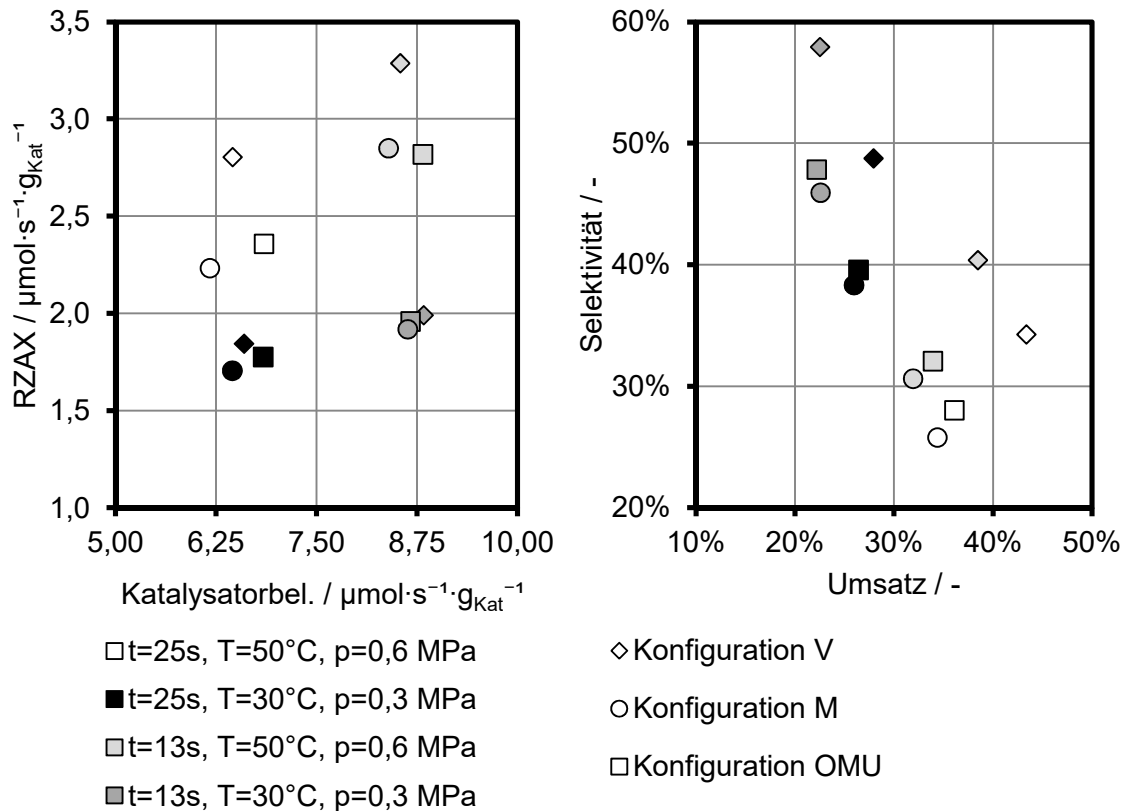


Abbildung 5-21: Zusammenstellung der Messdaten für drei Ebenen mit unterschiedlichen Konfigurationen und zwei unterschiedliche Betriebsparametern. Die Symbole stehen für Konfiguration, während die Graustufen sich auf die jeweiligen Betriebsparameter beziehen (t repräsentiert die gasstagnierende Zeit). Alle Versuche wurden bei $120\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ während der On-Phase durchgeführt, die Selektivität ist bzgl. DHDCPD angegeben.

Zusammenfassend zeigen die experimentellen Untersuchungen zur Kaskadierung von SR-Modulen, dass der Reaktor prinzipiell für Selektivsynthesen geeignet ist, da sich mit steigender Modulanzahl die Verweilzeitverteilungen der Phasen der eines idealen Strömungsrohrs annähert. Allerdings zeigen die Ergebnisse auch, dass ein schlechter Austausch des Hold-up selektivitätsvermindernd wirkt. Ein frequentierter Austausch, also tendenziell hohe Volumenströme bei kleinen Reaktorvolumina, sind dementsprechend besonders bei hohen Reaktionsraten notwendig. Zudem ist eine Strukturierung nur sinnvoll, wenn eine Limitierung der gasförmigen Reaktanden vorliegt, da ansonsten der Kontakt zwischen der Flüssigkeit und dem Katalysator verringert wird.

5.5. Literaturvergleich

Zur Einordnung der Leistung des Konzepts in Bezug auf den Stand der Technik wird dieser mit Literaturdaten der gleichen Reaktion im RBR verglichen. Als Benchmark dienen die publizierten Messergebnisse von Borren [18]. Diese wurden unter ähnlichen Betriebsbedingungen und Reaktionsgeschwindigkeiten wie in dieser Arbeit erzielt. Aufgrund

der dort publizierten kinetischen Daten wurden die Betriebsparameter im SR so angepasst, dass vergleichbare Reaktionsraten bei ähnlichen Katalysatorbeladungen erreicht werden (siehe Tabelle 5-7). Zum Vergleich wird eine SR-Kaskade mit drei Ebenen und den im letzten Kapitel diskutierten Strukturierungen verwendet.

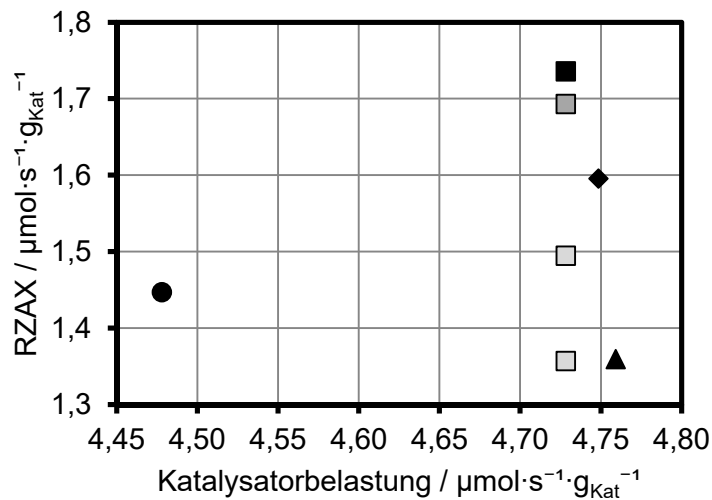
Tabelle 5-7: Vergleich der Betriebsparameter dieser Arbeit zur Referenzstudie von Borren im RBR. Die Reaktionsrate bezieht sich mit $c_{DCPD}=500 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $c_{DHDCPD}=c_{THDCPD}=0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ auf den Initialzustand.

Parameter	Einheit	diese Arbeit	Borren [18]
Reaktor	-	SR	RBR
Reaktordurchmesser	mm	37	60
Lösemittel	-	Cyclohexan	n-Hexan
Druck (absolut)	MPa	0,3	0,2
Temperatur (Einlass)	°C	30-31	32-34
Konzentration DCPD	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	500	500
Katalysatormasse	g	74,1	235
Geschwindigkeitskonst. k_1	$\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	0,125*	0,128*
Geschwindigkeitskonst. k_2	$\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	0,022*	0,070*
Reaktionsrate $r_{1,0}$	$\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1,9	3,0-3,7**

* zur Vergleichbarkeit wurden die in Tabelle 5-1 genannten kinetischen Konstanten auf das identische V_L/m_{Kat} -Verhältnis korrigiert

** die Reaktionsrate differiert je nach verwendeter Literaturstelle [117, 118] für die Löslichkeit von Wasserstoff in n-Hexan

Die Messergebnisse in Abbildung 5-22 stellen die RZAX der Katalysatorbelastung gegenüber und zeigen, dass die Reaktorleistung in Form der RZAX vergleichbar mit der eines stationär betriebenen RBR ist. Wird die bestmögliche Leistung der Konfiguration V betrachtet, liefert diese eine um 7-18% höhere RZAX als der vergleichbare stationäre Betrieb im RBR. Es sei darauf hingewiesen, dass die Reproduzierbarkeit der beiden Versuchsergebnisse im stationär betriebenen RBR nach Borren mit einer absoluten Differenz in der RZAX von $0,15 \mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ beim Betrieb im SR bereits als eine hoch signifikante Abweichung zu werten wäre (Vergleich Tabelle 5-5). Im Vergleich zum instationären Betrieb des RBR nach der On-Off oder MinMax Methode ist die Leistung des SR um maximal 8% geringer. Diese Unterlegenheit muss aufgrund mehrerer Tatsachen relativiert werden. Zum einen wurden die Versuche bei einer vergleichsweise geringen Katalysatorbelastung durchgeführt. Durch die dreifach geringere Katalysatormasse in dieser Arbeit musste der mittlere Volumenstrom verringert werden, was zu vergleichsweise langen Füllzeiten bzw. hohen gasstagnierenden Zeiten führte. Diese stellen besonders in Bezug auf die bisher durchgeführten Versuchen der letzten Kapitel unpräferierte bzw. ineffiziente Betriebsparameter dar. Gleichzeitig sind die auftretenden Temperaturspitzen im Mittel nach Borren mit 15 K (periodisch) bzw. 8 K (stationär) vergleichbar [119] zu denen auf maximal 8,5 K zu beziffernden dieser Arbeit. Allerdings führen die höheren Aktivierungsenergien (Vgl. Tabelle 5-2) zumindest lokal bzw. temporär zu signifikant höheren Reaktionsraten: die genannten Temperaturspitzen im periodischen Betrieb führen nach Borren zu einem 2,1-fach relativ erhöhten Arrhenius-Term ($k_{1,T1}/k_{1,T0}$), wohingegen sich die Erhöhung nach der Kinetik dieser Arbeit auf 1,1 beläuft.



- ◆ 3 Ebenen, Konfiguration V
- ▲ 3 Ebenen, Konfiguration M
- 3 Ebenen, Konfiguration OMU
- RBR, On/Off (DA Schultz)
- RBR, Min/Max (DA Schultz)
- RBR, stationär (DA Schultz)

Abbildung 5-22: Gegenüberstellung der RZAX von SR und RBR unter vergleichbaren Bedingungen. Die Referenzdaten wurden aus [120] übernommen.

Würde die Erhöhung der Reaktionsrate durch die auftretenden Temperaturspitzen bei der Betrachtung der RZAX berücksichtigt werden, wäre der Betrieb des SR dem des RBR überlegen. Zusätzlich wurde der 30 cm hohen Katalysatorschüttung im experimentellen Aufbau nach Borren eine 20 cm hohe Schüttung aus Inertmaterial vorgesetzt [18], was als Vorsättiger der Flüssigkeit mit Wasserstoff fungiert und besonders bei geringen Umsätzen eine höhere gas-flüssig Stoffübertragung vortäuscht. Zusätzlich ist der Reaktordurchmesser mit 37,2 mm gering, sodass keine maßgebliche Ungleichverteilung der flüssigen Phase zu erwarten ist. Zusammen mit einer konservativ abgeschätzten Standardreaktionsrate wird die Leistung des SR tendenziell unterbewertet. Dem stehen die in dieser Arbeit verwendeten geringeren Partikeldurchmesser entgegen, welche die diffusiven Transportwiderstände durch die geringeren Skalen verringern und somit eine Diffusionslimitierung der Reaktionsrate unwahrscheinlicher machen.

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Leistungsbeurteilung ist die Selektivität der Synthese. In der Auftragsung in Abbildung 5-23 sind Umsatz und Selektivität für die Versuche mit drei SR-Modulen vergleichbarer Reaktorbetriebe im RBR gegenübergestellt. Als Vergleich herangezogen werden Studien von Schultz [120] und Werner [119] die im Rahmen der Dissertation von Borren [18] angefertigt wurden, sowie die Studie von Liu et al. [17]. Es ist zu erkennen, dass der SR die geringste Leistung bzgl. einer Selektivsynthese bringt, da bereits bei geringeren Umsätzen eine im Vergleich zur Literatur verringerte Selektivität zu verzeichnen ist. Auch ein Vergleich zu den kinetischen Daten (durchgezogene und gestrichelte Linie) zeigt, dass der Unterschied nicht in den unterschiedlichen Katalysatoren bzw. Kinetik begründet ist, sondern eine durch den jeweiligen Reaktor hervorgerufene Eigenschaft ist.

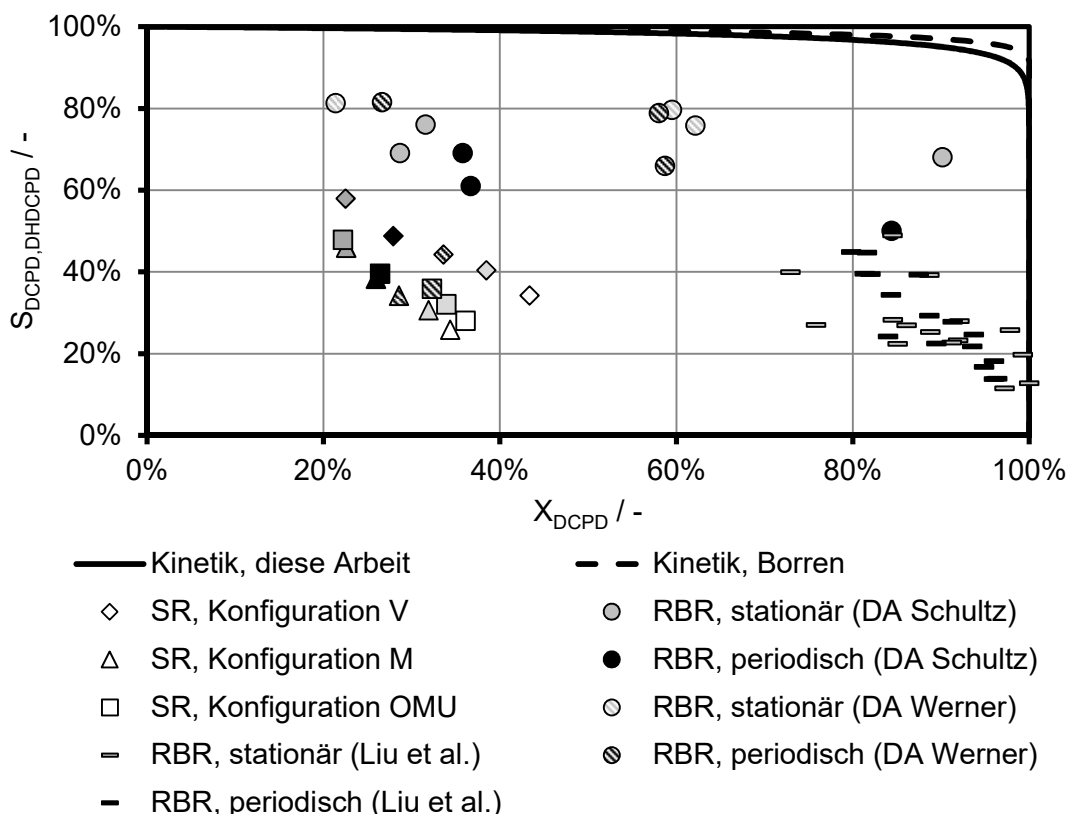


Abbildung 5-23: Vergleich der Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz verschiedener Arbeiten. Die Daten für den RBR nach Schultz [120] und Werner [119] wurden im Rahmen der Dissertation von Borren erhoben. Die Daten nach Liu et al. sind [17] entnommen. Die Messdaten des SR sind analog zu Abbildung 5-21 gekennzeichnet, mit den drei zusätzlich vermessenen Punkten (gestreift) aus Abbildung 5-22.

Im SR kann dem durch eine Verdünnung des Katalysators mit Inertmaterial und eine gleichzeitig erhöhte Stufenanzahl entgegengewirkt werden. Aus theoretischer Sicht müsste sich so durch das Erreichen der Verweilzeitverteilung eines idealen Strömungsrohrs das Umsatz-Selektivität-Verhältnis eines Satzreaktors abbilden können. Dies geht einher mit einem erhöhten apparativen Aufwand und Energiebedarf durch die größere Höhendifferenz und Druckverluste der Zuleitungen. Eine Verdünnung des Katalysators wird dabei, im Gegensatz zum RBR, nur in einer Hinsicht „bestraft“: die zusätzlichen Betriebskosten durch die größere Förderhöhe sind im SR proportional zu $\rho g \Delta h$, während im RBR zusätzlich ein höherer Strömungsdruckverlust bei der Durchströmung der Katalysatorschüttung auftritt. Zudem sind für eine selektivere Synthese höhere Volumenströme und geringere gasstagnierende Zeiten zu wählen, da die Gassättigung im untersuchten Betriebsfenster hoch ist. Eine höhere Frequenz des Wechsels der benetzenden Phase wirkt sich demnach selektivitätssteigernd aus.

5.6. Zusammenfassende Bewertung

Abschließend sticht als signifikante Eigenschaft des SR heraus, dass sich dieser durch vergleichsweise hohe gas-flüssig Stofftransportraten zu Konzepten des Stands der Technik abhebt. Bei geringen Fluidgeschwindigkeiten und somit geringer Energiedissipation weist der SR zum RBR vergleichbare volumetrische Stofftransportkoeffizienten auf. Besonders hervorzuheben ist, dass eine Verkleinerung der Katalysatorpartikel die Energiedissipation nicht erhöht und das Reaktorkonzept unabhängig vom Gasvolumenstrom eine konstante Leistung liefert. Ein Betrieb, bei dem lediglich die durch die Reaktion verbrauchte

Gaskomponente zur Verfügung gestellt wird, ist praktikabel. Außerdem entfällt eine Flüssigkeitsverteilung am Kopf des Reaktors bzw. eine Neuverteilung der Flüssigkeit über die Reaktorlänge, da der SR durch das Fluten der Schüttung eine inhärente Flüssigkeitsverteilung bewirkt.

Die Krux der hohen Gassättigung ist, dass diese mit einem verringerten fest-flüssig Phasenkontakt einhergeht. Bei den in dieser Arbeit studierten Betriebsbedingungen war der Gaseintrag hoch, sodass sich der mangelnde Kontakt zwischen einem Großteil der Flüssigkeit mit dem Katalysator nachteilig auf die RZAX und die Selektivität zu DHDCPD auswirkte. Es bietet sich demnach das Potential, das Reaktorkonzept bei höheren flüssigen Volumenströmen und Verbräuchen der gasförmigen Komponenten zu erproben.

Es wurde gezeigt, dass bei hoher Gasbeladung eine einheitliche Flüssigkeitsverweilzeit und Kontaktzeit notwendig ist. Letztere führt sowohl dazu, dass die Flüssigkeit im gefluteten Abschnitt der Schüttung an gasförmiger Komponente verarmen kann, als auch, dass ein übermäßige direkte Begasung der Katalysatorpartikel am oberen Ende der Schüttung durch den Speichereffekt selektivitätsvermindernd wirkt. Als Gegenmaßnahme profitiert das SR-Konzept vom modularen Aufbau – durch eine Reihenschaltung mehrerer Module kann theoretisch das Umsatz-Selektivitäts-Verhältnis aus Satzreaktoren erzeugt werden und ist somit prinzipiell für Selektivsynthesen geeignet. Dazu muss zwangsläufig der fest-flüssig Stofftransport an die Reaktionsrate angepasst werden. Zudem kann im Gegensatz zu RBR das Katalysatorbett verdünnt bzw. auf mehrere Reaktorebenen verteilt werden, ohne maßgeblich die Betriebskosten durch größere Energiedissipationen zu erhöhen.

Zur weiteren Ausarbeitung und Einordnung des Potentials des Konzepts werden im folgenden Kapitel numerische Methoden für eine Einsicht in Stofftransportvorgänge auf Porenebene appliziert.

6. Simulationsstudien

Aus den bisher aufgeführten experimentellen Ergebnissen konnten lediglich integrale Werte des Umsatzes und der Selektivität bestimmt werden. Numerische Methoden bieten im Gegensatz dazu den Vorteil, Einblicke in die Reaktions- und Transportvorgänge zu bekommen und so das Verständnis der limitierenden Transportprozesse zu erhöhen. Es wird daher im Folgenden ein mathematisches Modell zur Abbildung der heterogenen Mehrphasenkatalyse unter periodischem Betriebsverhalten im SR vorgestellt. Auf dieser Basis wird eine Modellvalidierung mit Hilfe der Ergebnisse des statistischen Versuchsplans unter Verwendung eines SR-Moduls durchgeführt. Anschließend werden Studien zur axialen und temporären Aktivitätsverteilung der Katalysatorpartikel vorgestellt. In einer Übertragung auf mehrere SR-Module in einer Kaskade wird das Potential des Konzepts eingeordnet und abschließend in einem Literaturvergleich bewertet.

6.1. Grundlagen des Modells

Bei der Betrachtung der Hydrodynamik des SR wird deutlich, dass der periodische Flüssigkeitsfüllstand und die daraus resultierende Kontaktzeitverteilung der Phasen die Abbildung von Speichereffekten nötig macht. Es ist demnach eine örtliche Auflösung der Katalysatorpartikel über der Reaktorhöhe notwendig. Bei der Modellierung von RBR unter periodischer Betriebsführung ist dieses Problem auch relevant, da der zeitlich variierende flüssige Hold-up vergleichbar zu dem periodischen Fluten dieser Arbeit ist. Dietrich et al. untersuchen verschiedene Partikelmodelle, die in ein Modell des axialen Stoff- und Wärmetransports integriert wurden [121]. Die dabei auftretenden instationären Bilanzen mit Konvektions-, Dispersions- und Stofftransporteinflüssen unterscheiden sich jedoch grundlegend vom hydrodynamischen Verhalten des SR. Durch das Fluten der Festbettschüttung ist das Verhalten des flüssigen Bulkvolumens vergleichbar mit dem eines Semi-Satzreaktors. Zur mathematischen Abbildung der heterogenen Katalyse im SR wird demnach eine ideal durchmischte flüssige Bulkphase betrachtet, die je nach Flüssigkeitsfüllstand im Austausch mit einer zeitabhängigen Anzahl an Katalysatorpartikeln steht (Abbildung 6-1).

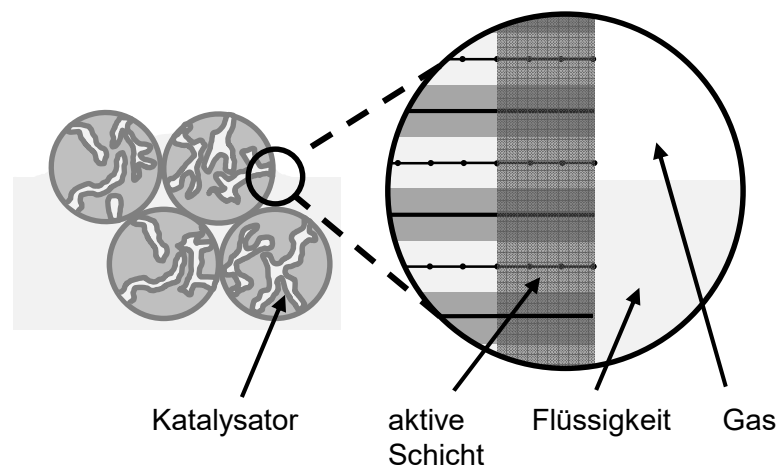


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung des verwendeten Modells.

Während des Befüllens steigen der Flüssigkeitsinhalt und die fest-flüssig Austauschfläche linear an. Dabei werden die Katalysatorporen von Flüssigkeit umgeben. Der Stofftransport zwischen flüssiger Bulkphase und den Partikeln kann nur an benetzten Oberflächen stattfinden. Die Bulkbilanz ist an das in Kapitel 3.2.1 beschriebene hydrodynamische Modell über das (zeitabhängige) Reaktorvolumen V gekoppelt. Diese Bilanz ist zudem für das Befüllen und Entleeren identisch, da sich die Höhenänderung über die eintretenden und austretenden Volumenströme beschreiben lässt. Die Eintrittsgrößen in den Bilanzraum wie der Volumenstrom \dot{V} , die Konzentration $c_{ein,L}$ und die Temperatur $T_{ein,L}$ können zeitabhängig berücksichtigt werden, was für die periodische Flüssigkeitszugabe oder die Abbildung einer Reaktorkaskade notwendig ist. Es ergeben sich für jede Komponente i mit der Anzahl an Partikelbilanzen n folgende Bilanzgleichungen für die flüssige Bulkphase. Als zeitliche Randbedingung wird zunächst die Initialbedingung vorgegeben. Bei konsekutiven Perioden entspricht der Initialwert dem jeweiligen Endwert der vorherigen Periode.

$$\frac{dc_i^L}{dt} = \frac{1}{V} \left(\dot{V}(c_{ein}^L - c_i^L) - k_{LS,i} \sum_{k=1}^n A_{LS,k} (c_i^L - c_{i,k}^P|_{z=0}) + k_{GL,i} A_{GL} (p_g He - c_i^L) \right) \quad (6-1)$$

$$\frac{dT^L}{dt} = \frac{1}{V} \left(\dot{V}(T_{ein}^L - T^L) - \frac{\beta_{LS}}{\rho c_P} \sum_{k=1}^n A_{LS,k} (T^L - T_k^P) - \frac{\beta_{ges} A_{Wa}}{\rho c_P} (T^L - T_{Kühl}) \right) \quad (6-2)$$

In der Realität werden Poren sprunghaft von Porenöffnung zu Porenöffnung benetzt [122, 123]. Dies wird im Modell durch einen sprunghaften Wechsel der Randbedingung berücksichtigt; jede Katalysatorpore ist entweder von Flüssigkeit oder von Gas umgeben. Der fest-flüssig Stoffaustausch findet nur an mit Flüssigkeit benetzten Partikeln statt.

Durch das Befüllen der SR-Ebene von oben kommt es, wie die fest-flüssig Stofftransportexperimente in Kapitel 4.3.3 belegen, zu einer zusätzlichen Stofftransportaktivität, die mit einer Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten durch die erhöhte mittlere Benetzung berücksichtigt wird. Aufgrund der unbekanntem Größe der Strahlverbreiterung sowie der damit einhergehenden Komplexitätserhöhung wird vernachlässigt, dass ein Teil der Partikelschüttung während des Auslaufens von Flüssigkeit umströmt wird. Eine Diskussion der verwendeten Transportkorrelationen befindet sich in Anhang D.

Nach dem Auslaufen der Flüssigkeit verbleibt Hold-up an der Oberfläche der Partikel, welcher als Stoffspeicher und Stofftransportwiderstand für gasförmige Reaktanden zur Partikeloberfläche berücksichtigt werden muss. Im Modell wird dieser jedoch vernachlässigt, denn die Flüssigkeit wird sich hauptsächlich an den Kontaktpunkten der Partikel ansammeln und demnach nur für einen (unbekanntem) Anteil der Partikeloberfläche einen Stofftransportwiderstand darstellen. Der Stoffspeichereffekt ist zudem durch den theoretischen Hold-up von ca. 6% im Vergleich zum gesamten Flüssigkeitsanteil der Poren gering (Gleichung (6-3)) und die tatsächlich benetzte bzw. unbenetzte Oberfläche unbekannt. Zusätzlich findet der Stofftransport nur diffusiv statt, wodurch die Transportraten im Vergleich zum konvektiven Fall während des Befüllens und Entleerens geringer sind. Letztlich bildet keine der gängigen Literaturkorrelationen für den gas-flüssig Stofftransport in RBR den Grenzfall $Re_L = Re_G = 0$ ab (Vgl. Tabelle 4 in [114], Tabelle 8 in [124], S. 55ff in [2] und [125] sowie die darin zitierten Literaturstellen).

$$\frac{\chi_{SLH}}{(1 - \epsilon_R)\epsilon_P} = \frac{0,06}{0,6 \cdot 0,7} = \frac{1}{7} \approx 14\% \quad (6-3)$$

Für die Berechnung der Koeffizienten und Flächen für den fest-flüssig Stoff- bzw. Wärmeübergang wird die in Kapitel 4.3 beschriebene Vorgehensweise angewandt (die Analogie zwischen Stoff- und Wärmetransport durch die Kennzahlen Nu, Pr bzw. Sh, Sc sei vorausgesetzt). Die flüssige Bulkphase wird über die Reaktorwand temperiert, wobei es zu radialen Temperaturgradienten kommt. Da jedoch keine radiale Auflösung von Temperatur- oder Konzentrationsgradienten in der Bulkphase vorgenommen wird, wird mit einer mittleren Temperaturdifferenz gerechnet. Dies, sowie die Korrelation zur Berechnung des gas-flüssig Stofftransports, wird Anhang D aufgeführt.

Jede Katalysatorpore (k) wird linear modelliert (Gleichung (6-4)), da ein Schalenkatalysator verwendet wurde und in der äußeren aktiven Schicht nur eine geringe Krümmung der Oberfläche vorliegt [126]. Die Partikelbilanzen wurden mittels orthogonaler Kollokation [127] abgebildet, da diese besonders bei steilen örtlichen Gradienten geeignet ist [128]. Steile Gradienten treten im vorliegenden Fall durch die periodischen Benetzungswechsel auf. Zur Lösung wurden zwei finite Elemente (katalysatorreicher und -armer Teil) mit jeweils acht internen Kollokationspunkten verwendet. Eine höhere Anzahl an Kollokationspunkten wurde untersucht, brachte jedoch keine höhere Genauigkeit. Die zeitliche Abhängigkeit wurde anschließend mittels Runge-Kutta-Algorithmus (4. Ordnung) in der Zeit propagiert. Im Partikel werden analog zu Gleichung (6-5) keine Temperaturgradienten durch die vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit und geringen Durchmesser betrachtet, sodass eine gleichmäßige Kornüberhitzung stattfindet. Ein Wärmetransport zum umgebenden Fluid wird nur im Falle einer mit Flüssigkeit benetzten Partikeloberfläche berücksichtigt. Im unbenetzten Zustand wird durch die geringe Wärmekapazität der Gasphase von einem adiabaten Verhalten der Partikel ausgegangen. Der Austausch zwischen den Kontaktflächen zweier Partikel sowie der Wärmeeintrag des Gases wird vernachlässigt.

$$\frac{dc_{i,k}^P}{dt} = D_i^{eff} \frac{d^2 c_{i,k}^P}{dz^2} + \sum_{j=1}^2 v_{ij} r_{j,k} \quad (6-4)$$

$$\frac{dT_k^P}{dt} = \frac{1}{\rho c_p^P} \left((-\Delta H_{R1}) \int_0^1 r_{1,k} dV_P + (-\Delta H_{R2}) \int_0^1 r_{2,k} dV_P + \frac{\beta_{LS} A_{LS,k}}{V_P} (T^L - T_k^P|_{z=0}) \right) \quad (6-5)$$

Der Transportvorgang ist durch den wechselnden Phasenkontakt vom effektiven Diffusionskoeffizienten abhängig, der nach der Wilke-Chang-Gleichung sowie der Porosität und Tortuosität wie in Anhang D aufgeführt berechnet wurde. Die Randbedingungen für die Partikelbilanzen ergeben sich wie folgt, wobei die Austauschflächen $A_{LS,k}$ und $A_{GS,k}$ vom Flüssigkeitsfüllstand abhängen. Es ist dabei zu beachten, dass ein Partikel entweder mit der Gasphase oder der Flüssigkeitsphase in Kontakt steht.

$$-A_P D_i^{eff} \frac{dc_{i,k}^P}{dz} \Big|_{z=0} = k_{LS,i} A_{LS,k} (c_i^L - c_{i,k}^P|_{z=0}) + k_{GS,i} A_{GS,k} (p_G He - c_{i,k}^P|_{z=0}) \quad (6-6)$$

$$\frac{dc_{i,k}^P}{dz} \Big|_{z=r/2} = 0 \quad (6-7)$$

6.2. Modellvalidierung

Um ein detaillierteres Verständnis der heterogenen Katalyse im SR zu erlangen, muss zunächst die Gültigkeit des vorher beschriebenen mathematischen Modells gezeigt werden.

Dazu werden die in Kapitel 5.3.2 dargestellten Versuchsbedingungen des statistischen Versuchsplans (s. Tabelle 5-3) nachgebildet.

Die Unsicherheiten des Modells sind die verwendeten Transportgleichungen, da durch die charakteristische Hydrodynamik des SR keine Daten für die in dieser Arbeit verwendete Konfiguration vorliegen. Lediglich der fest-flüssig Stofftransport ist durch die in Kapitel 4.3 beschriebenen Studien hinreichend bekannt. Der gas-fest Stofftransportwiderstand ist vernachlässigbar, da eine einkomponentige Gasphase verwendet wurde. Effektiv bedeutet dies, dass die Oberflächen der Katalysatorpartikel nach der Entnetzung mit Wasserstoff gesättigt sind. Unsicherheiten im Modell bestehen bezüglich des Wärmetransports zwischen Bulkflüssigkeit und Reaktorwand, weshalb dieser im Folgenden näher betrachtet wird.

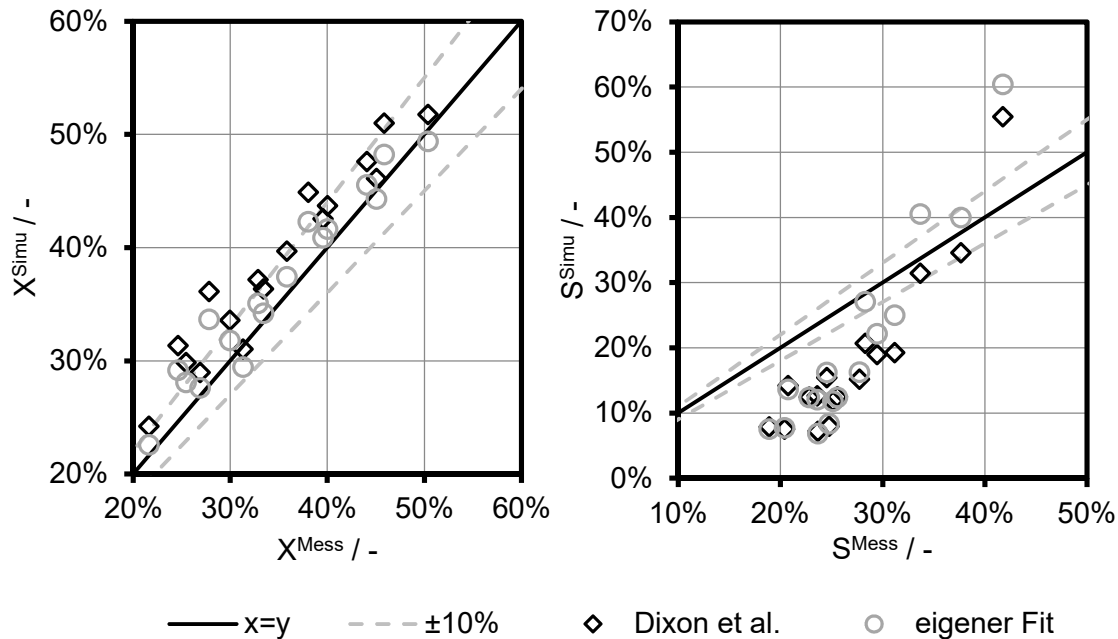


Abbildung 6-2: Vergleich zwischen Umsatz (DCPD) und Selektivität (DCPD zu DHDCPD) zwischen der mathematischen Berechnung des vorgestellten Modells und den experimentell ermittelten Werten für zwei unterschiedliche Wärmetransportkorrelationen (s. Kap. 5.3.6).

Im Vergleich der numerisch bzw. experimentell ermittelten Werte für den Umsatz in Abbildung 6-2 ist für zwei unterschiedliche Wärmetransportgleichungen (s. Kapitel 5.3.6) eine positive Abweichung des simulierten Umsatzes im Vergleich zum Vermessenen festzustellen. Durch die geringeren Wärmetransportkoeffizienten nach Dixon et al. ergibt sich ein höherer Umsatz als unter Verwendung des Parameterfit nach Gleichung (5-9). Sowohl in Bezug auf den Trend sowie die absolute Abweichung ist das Modell in guter Übereinkunft mit den experimentellen Daten mit einer mittleren (absoluten) Relativabweichung von 6,6% und <18% der Daten mit einer Relativabweichung >10%. In Bezug auf die Selektivität ist ersichtlich, dass diese in der Simulation für niedrige Selektivitäten unterschätzt wird und der Trend mit steigendem Umsatz (sinkender Selektivität) nicht abgebildet wird. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Hold-up und die Partikel im Einlaufbereich vernachlässigt werden. Sind die Partikel von Wasserstoff umgeben, wird die darin enthaltene Stoffmenge nahezu durchhydriert (s. Kapitel 6.2.1), da das Reaktionsprodukt DHDCPD nicht abtransportiert werden kann. Auch die Annahme eines adiabaten Verhaltens der Partikel im nicht benetzten Zustand kann im Vergleich zu einem polythermen Verhalten zu einer Verringerung der Selektivität durch das Verhältnis der Aktivierungsenergien führen. Eine steigende gas-flüssig Stofftransportrate würde zudem zu einer höheren Konzentration an Wasserstoff in der flüssigen Bulkphase führen und somit den Zustand der benetzten Partikel

effizienter nutzen, wodurch ein höherer Umsatz bei größerer Selektivität zu DHDCPD erzielt werden würde. Trotzdem wird im Folgenden, besonders unter Berücksichtigung der limitierten Datenbasis, von einer Gültigkeit des Modells ausgegangen.

6.2.1. Temporale und lokale Aktivitätsverteilung

In Kapitel 5.3.4 wurde experimentell gezeigt, dass die Kontaktzeitverteilung der Partikel mit den respektiven Phasen die RZAX und RZAS maßgeblich beeinflusst. Mit Hilfe des vorgestellten Modells kann dieser Einfluss nun genauer betrachtet werden, um die getroffenen Aussagen auf Basis der experimentellen Ergebnisse einzuordnen.

Abbildung 6-3 stellt die Simulationsdaten des Versuchs mit der höchsten mittleren Flüssigkeitgeschwindigkeit ($120 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 25 s gasstagnierender Zeit) und der geringsten Reaktionsgeschwindigkeit (30°C , 0,3 MPa Absolutdruck) dar. Damit werden die höchste Frequenz des Phasenwechsels und die geringste Reaktionsrate des Katalysators gewählt. Dargestellt ist die über die (diskretisierte) Pore gemittelte Reaktionsrate r_1 (links) und r_2 (rechts). Es ist erkennbar, dass die Partikel am Reaktorboden die geringsten Reaktionsraten aufweisen, da diese durchgehend mit Flüssigkeit benetzt sind, da sich der Reaktor nie vollständig entleert (Vgl. Abbildung 3-4) und die Sättigung mit Wasserstoff vergleichsweise gering ist. Für die darüber liegenden Partikel ist eine mit der Schütthöhe variierende Aktivität erkennbar, da diese unterschiedlich frequentiert mit den Phasen benetzt werden.

Für die unteren Partikel ist die Reaktionsrate r_1 zunächst hoch. Unmittelbar nachdem die Partikel benetzt werden, ist ein Abfall der Reaktionsrate zu verzeichnen, da durch den vergleichsweise langen Flüssigkeitskontakt ein guter Austausch der Reaktanden gewährleistet wird und somit DCPD im deutlichen Überschuss im Vergleich zu Wasserstoff vorliegt. Zudem ist die Sättigungskonzentration 50-fach geringer als die Initialkonzentration von DCPD. Der Wasserstoff, der während der gas-fest Kontaktzeit in die Partikel gelangt, wird demnach vergleichsweise schnell verbraucht. Nach erneuter Entnetzung der Partikel erhöht sich r_1 , da die Partikel vorher DCPD aufnehmen konnten und die Stofftransportrate von Wasserstoff in die Partikel hoch ist. Zunächst ist ein weiterer Anstieg der Reaktionsrate zu verzeichnen, da eine Überhitzung stattfindet und zudem Wasserstoff per Diffusion tiefer in das Partikel transportiert werden kann. Mit steigender Reaktorhöhe wird der Anteil an eingetragendem DCPD zu eingetragendem Wasserstoff zu letzterem verschoben. Ab einer gewissen Reaktorhöhe ist deshalb während der unbenetzten Zeit ein Abfall der Reaktionsraten durch Verarmung an DCPD zu erkennen. Das oberste Partikel ist dadurch bspw. den Großteil der Periode inaktiv; das eintretende DCPD wird vollständig verbraucht und ein Überschuss an Wasserstoff liegt vor. In Bezug auf r_2 ist erkennbar, dass die obenliegenden Partikel die gesamte Menge an DCPD, die in das Partikel eintritt, zu THDCPD durchhydrieren. Die untenliegenden Partikel können durch den längeren fest-flüssig Phasenkontakt das DHDCPD besser abtransportieren und haben zudem weniger Wasserstoff zur Verfügung, was einer vollständigen Hydrierung entgegenwirkt. Außerdem gelangt so mehr Stoffmenge per Diffusion in den katalysatorfreien Teil der Partikel, was dann in der unbenetzten Phase weiter Stoffmenge zur Verfügung stellt. Im Falle zu geringer fest-flüssig Kontaktzeiten findet die Reaktion nur an der Oberfläche statt.

Sprünge in der Produktivität der Partikel sind stets zu erkennen, wenn ein Phasenwechsel stattfindet. Aus reaktionstechnischer Sicht ist hierbei der gewählte Schalenkatalysator mit einer äußeren, katalysatorhaltigen und einer inneren, katalysatorfreien Schicht unvorteilhaft

für eine selektive Synthese. Beim Phasenwechsel von Flüssigkeit zur Gasphase findet eine lokale Aufkonzentration von Wasserstoff an der Oberfläche statt, was eine vollständige Hydrierung wahrscheinlicher macht. Für einen Schalenkatalysator, in dem die katalytisch aktive Spezies weiter im Inneren liegt, würde die äußere, inerte Schicht als Stoffspeicher dienen und Konzentrationsspitzen glätten. Allerdings ergibt sich dadurch die Möglichkeit, den in der gasreichen Phase zugeführten Wasserstoff durch die Benetzung mit Flüssigkeit abzutransportieren, sodass dieser nicht an die aktiven Stellen des Katalysators gelangt. Zudem wäre eine verringerte Effizienz durch einen zusätzlichen Stofftransportwiderstand zu erwarten.

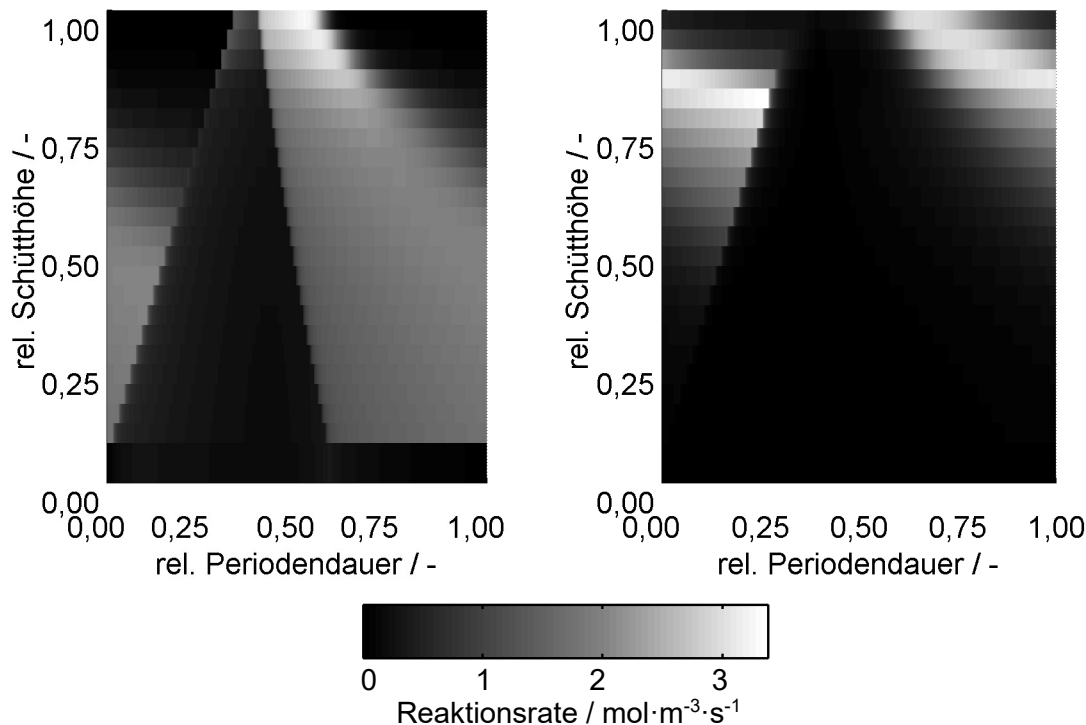


Abbildung 6-3: Reaktionsrate zu DHDCPD (r_1 , links) und THDCPD (r_2 , rechts) während des Befüllens, Entleerens und der gasstagnierenden Zeit in Abhängigkeit der relativen Schütthöhe im Reaktor. Die Simulationsdaten wurden bei $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 30°C , $0,3 \text{ MPa}$ Absolutdruck und 25 s gasstagnierender Zeit ermittelt.

Aus der vorangeführten Argumentation ist abzuleiten, dass die in Kapitel 5.5 diskutierten Vergleichsversuche zum RBR einen unvorteilhaften Betriebspunkt für den SR darstellen, da dort eine noch geringere mittlere Katalysatorbelastung (mittlerer Volumenstrom) verwendet wurde als für das o.g. numerische Ergebnis. Dadurch ergab sich eine geringere Frequenz der Phaseninversion und somit ineffiziente Partikel am oberen Ende der Schüttung.

Werden die Reaktionsraten örtlich und zeitlich gemittelt, kann die Produktivität in Abhängigkeit der Schütthöhe dargestellt werden. Bei konstantem Volumenstrom von $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ und $0,6 \text{ MPa}$ Absolutdruck wurde für zwei gasstagnierende Zeiten von 25 und 5 s die Eintrittstemperatur zwischen 30 - 100°C variiert. Die Reaktorhöhe wurde in 20 Partikel unterteilt und die Reaktionsrate örtlich (in radialer Richtung) und zeitlich (über die gesamte Periodendauer) gemittelt.

Die in Abbildung 6-4 aufgeführten Diagramme stellen die so ermittelten Reaktionsraten im Vergleich zur relativen Schütthöhe dar. Bei der höheren gasstagnierenden Zeit von 25 s ist für die Reaktion zu DHDCPD erkennbar, dass sich im dargestellten Temperaturbereich das Maximum der Reaktionsrate am Reaktorboden befindet. Dies weist darauf hin, dass der

Gaseintrag bzw. die Beladung der Flüssigkeit mit Wasserstoff durch die vergleichsweise lange Periodendauer hoch ist. Demnach ist die Kontaktzeit zwischen Flüssigkeit und Katalysator zu maximieren. Im oberen Bereich der Schüttung ist die Zugänglichkeit zu flüssigen Reaktanden beschränkt und auf den Transport von DCPD per fest-flüssig Stoffübergang sowie anschließender intrapartikulärer Diffusion limitiert. Dadurch, dass die mittleren Reaktionsraten zu DHDCPD und THDCPD dort nahezu identisch sind ($r_1 \approx r_2$ bei maximaler Höhe, temperaturunabhängig) wird bestätigt, dass die gesamte an DCPD zugeführte Menge zu THDCPD durchhydriert wird. Effektiv gilt dort sogar $r_2 \geq r_1$, da auch das in der Bulkphase vorhandene DHDCPD per Stofftransport in die Katalysatorpartikel gelangt und dort hydriert wird. Letztendlich zeigt dies, dass eine zu lange gas-fest Kontaktzeit durch zu hohe Füll- oder gasstagnierende Zeiten selektivitätsvermindernd wirkt.

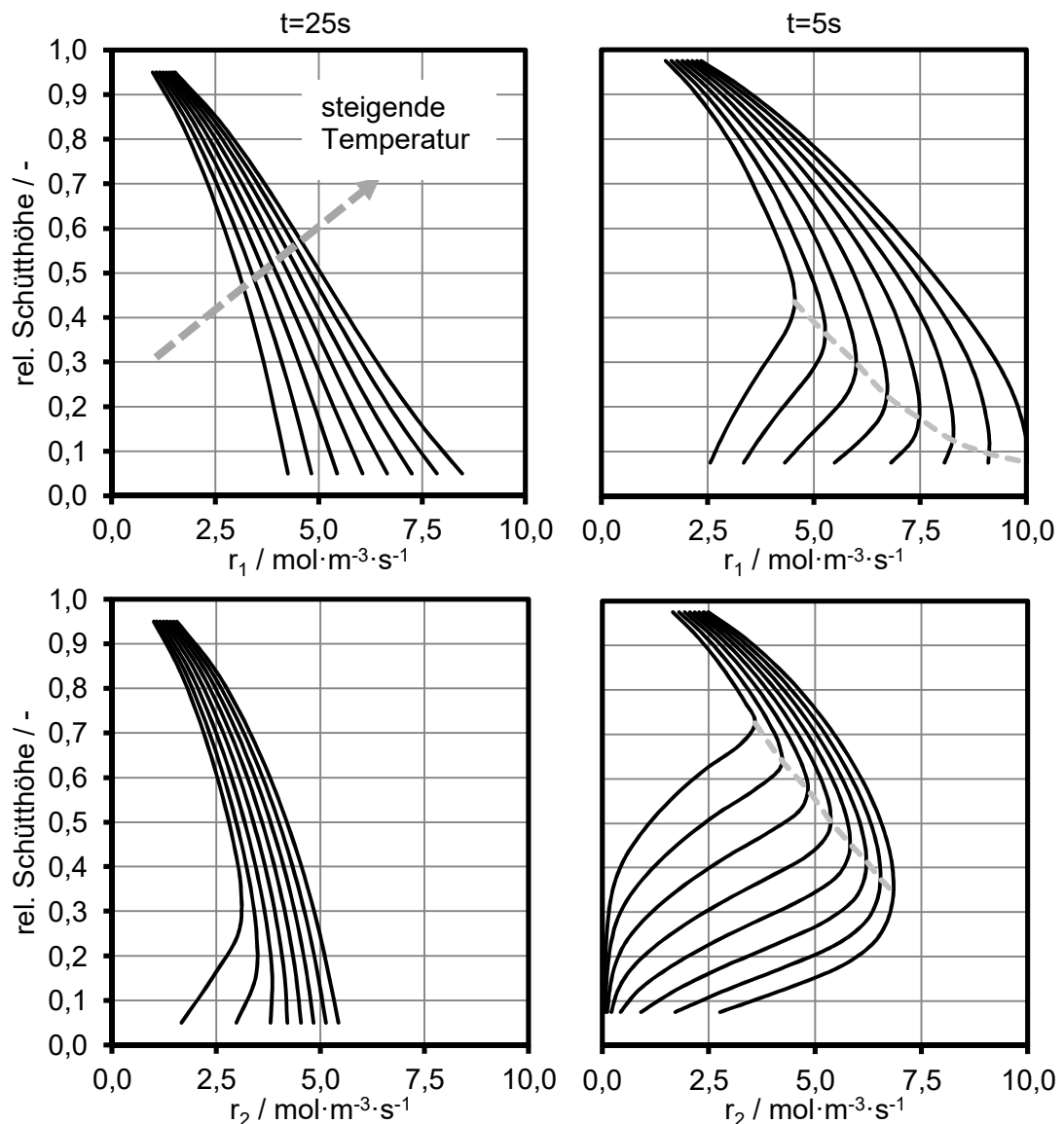


Abbildung 6-4: Darstellung der örtlich und zeitlich gemittelten Reaktionsraten in Abhängigkeit der relativen Schütthöhe für die Reaktion zu DHDCPD (r_1) und THDCPD (r_2). Links: gasstagnierende Zeit von 25 s, rechts: gasstagnierende Zeit von 5 s bei jeweils 0,6 MPa Absolutdruck. Die gestrichelten Linien in den Diagrammen rechts stellen die Maxima der Reaktionsrate unter Variation der Eintrittstemperatur in Schritten von 10°C von 30-100°C dar.

Im unteren Bereich der Schüttung kehrt sich dieses Verhalten um. Hier wird jedoch deutlich, dass es zu einem Maximum der Reaktionsrate von DCPD zu THDCPD über der

Reaktorhöhe kommt, welches sich mit steigender Temperatur in Richtung Reaktorboden verschiebt. Mit steigender Temperatur wird das Verhältnis von Reaktions- zu Diffusionsgeschwindigkeit erhöht (ausgedrückt durch das Thiele-Modul [108]), wodurch durch den vergleichsweise langsameren Abtransport der Reaktanden eine vollständige Hydrierung wahrscheinlicher wird. Dadurch sinkt die Selektivität, was sich besonders am Reaktorboden durch die gute Zugänglichkeit von DCPD auswirkt.

Generell sind die beschriebenen Effekte abhängig von der Füllgeschwindigkeit bzw. der gasstagnierenden Zeit. Wird letztere auf 5 s verringert, findet ein höher frequentierter Kontakt der Partikel mit der Flüssigkeit statt und dementsprechend sind im zeitlichen Mittel höhere Reaktionsraten zu verzeichnen. Außerdem ist zu beobachten, dass nun ein Maximum der Reaktionsrate zu DHDCPD über die Schütthöhe festzustellen ist (gestrichelte, graue Kurve in Abbildung 6-4). Erneut ist im oberen Bereich der Schüttung eine vollständige Hydrierung zu THDCPD zu verzeichnen. Für geringere relative Schütthöhen kann über einen längeren Zeitraum DCPD zur Verfügung gestellt werden, wodurch die mittlere Reaktionsrate r_1 steigt. Am Reaktorboden ist jedoch der Wasserstoffeintrag in den Katalysator gering, wodurch die Reaktionsrate verringert wird. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum in Richtung des Reaktorbodens, da das DCPD schneller verbraucht wird und deshalb ein höher frequentierter Austausch zwischen fest-flüssig benötigt wird. Da erneut die Gasbeladung hoch ist, befindet sich für hohe Temperaturen das Maximum am Reaktorboden. Für r_2 gilt ein ähnlicher Trend, nur dass $r_{2,max} > r_{1,max}$ gilt, da ein schlechter Austausch zwischen Poren und Bulkflüssigkeit eine vollständige Hydrierung bevorzugen.

Wird im Mittel die Differenz aus beiden Reaktionsraten (also die effektive Reaktionsrate zu DHDCPD) betrachtet (Abbildung 6-5), kann die optimale Katalysatorposition abgeschätzt werden. Wird eine möglichst selektive Synthese zu DHDCPD gewünscht, ist die Wahl einer zur Kinetik passenden fest-flüssig Kontaktzeit zu wählen.

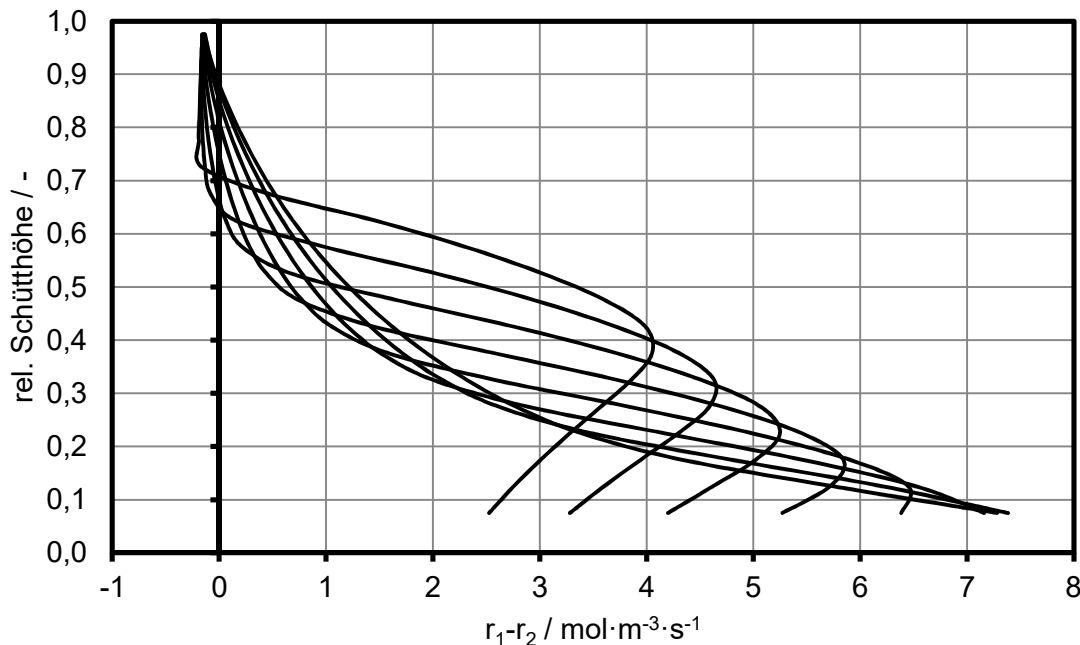


Abbildung 6-5: Darstellung der örtlich und zeitlich gemittelten Differenz der Reaktionsraten zu DHDCPD (r_1) und THDCPD (r_2) in Abhängigkeit der relativen Schütthöhe unter Variation der Eintrittstemperatur in Schritten von 10°C von 30-100°C.

6.3. Kaskadierung

Im Folgenden werden mittels des aufgestellten Modells Studien zur Kaskadierung vorgestellt, um die Möglichkeit der Ausnutzung der Verweilzeitverteilung zu demonstrieren. Die Ebenen werden dabei konsekutiv simuliert. Die austretende Flüssigkeit einer Ebene wird als Eingangsfunktion für die darauffolgende gewählt. Da die Zeitskala der Simulation durch die variable Schrittweite des Runge-Kutta-Algorithmus für jede Ebene variiert, werden dazwischenliegende Zeitpunkte linear interpoliert.

6.3.1. Reaktorleistung mit steigender Kaskadenanzahl

Wie bei den in Kapitel 5.4 beschriebenen Experimenten werden verschiedene Reaktorkonfigurationen betrachtet, in denen eine festgesetzte Menge an Katalysator anzahläquivalent auf eine Anzahl an SR-Modulen (n_{Ebenen}) verteilt wird. Die daraus resultierende RZAS am Ausgang der Reaktorkaskade soll mit solcher verglichen werden, die ein idealer Reaktor unter vergleichbaren Betriebsbedingungen ausbilden würde. Eine maximale RZAS wird erreicht, wenn der Katalysator durchgängig mit einer vollständig mit Wasserstoff gesättigten Flüssigkeit ohne Diffusionslimitierung kontaktiert wird. Dieser Fall entspricht mit der als $f(c)$ abgekürzten Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsrate der Bilanz eines ideal durchmischten Satzreaktors (Gleichung (6-8)).

$$\frac{dc_i}{dt} = -r_i = -m_{Kat}k_i f(c_i) \quad (6-8)$$

Die Verweilzeit der Flüssigkeit in einem SR-Modul wird als τ definiert und ergibt sich aus der Summe der Füll-, Entleer- und gasstagnierenden Zeiten. In einer SR-Kaskade wird die Zeit des Befüllens eines Moduls durch die Auslaufzeit des vorherigen bestimmt, wodurch sich bei baugleichen Modulen $t_{ein} + t_{aus} = 2t_{aus}$ ergibt. In jedem Modul steht die Flüssigkeit im idealen Fall für die Zeit τ mit der Katalysatormasse m_{Kat}/n_{Ebenen} in Kontakt. In Bezug auf die gesamte Kaskade weist die Flüssigkeit (erneut im bestmöglichen Fall) für die Zeit $n_{Ebenen}\tau$ Kontakt zu jeweils m_{Kat}/n_{Ebenen} an Katalysatormasse auf. Dies ausgedrückt in Form von Gleichung (6-9) zeigt, dass für festgelegte Werte für die Periodendauer einer Ebene, die Reaktionstemperatur und den Wasserstoffdruck der Umsatz und die Selektivität unabhängig von n_{Ebenen} sind. Durch numerisches Lösen von Gleichung (6-9) können der Umsatz und die Selektivität bestimmt werden, die ein Satzreaktor unter idealen Bedingungen erreichen würde. Die daraus errechneten Werte für die $RZAS^{ideal}$ dienen als Grenzwertabschätzung der maximal erreichbaren Reaktorleistung des SR.

$$\int_{c_0}^{c_{i,aus}} \frac{dc_i}{f(c_i)} = - \int_0^{n_{Ebene}\tau} \frac{m_{Kat}}{n_{Ebenen}} k_i dt = m_{Kat}k_i\tau \quad (6-9)$$

Zur Bestimmung der RZAS des SR wurde eine Reaktorkaskade mit der Anzahl an SR-Modulen n_{Ebenen} bei konstanten Betriebsbedingungen (50°C, 0,3 MPa Absolutdruck, 12 s Auslaufzeit) unter Variation der gasstagnierenden Zeit simuliert. Abbildung 6-6 zeigt die Simulationsergebnisse relativ bezogen auf die maximal mögliche RZAS, die mit Hilfe von Gleichung (6-9) bestimmt wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass die ermittelten Selektivität für $X_{DCPD} \approx 23\%$ unter idealen Bedingungen nahezu eins beträgt. Die Abbildung stellt dar, dass eine selektivere Synthese mittels steigender Kaskadenanzahl und gleichzeitiger Verdünnung des Katalysators möglich wird. Für die geringstmögliche gasstagnierende Zeit wird in dem untersuchten Bereich eine Verbesserung der RZAS im SR von 42% (relativ)

erzielt. Es ist anzumerken, dass mit steigender Kaskadenanzahl auch die Wärmeproduktion durch die reduzierte Reaktionsrate pro Ebene verringert wird und demnach Temperaturspitzen abnehmen. Dies wirkt durch das Verhältnis der Aktivierungsenergien (s. Tabelle 5-2) selektivitätserhöhend, während es gleichzeitig den mittleren Umsatz erniedrigt. Zusammen mit einer geringeren Streuung um den Mittelwert der Verweilzeitverteilung (s. Kapitel 3.3.3) und der Glättung der Kontaktzeitverteilung einer Ebene kann eine verbesserte Reaktorleistung erzielt werden.

Weiterhin ist ersichtlich, dass eine steigende gasstagnierende Zeit einer selektiven Synthese entgegenwirkt. Da durch die höhere Kaskadenanzahl der Gaseintrag in die flüssige Bulkphase erhöht wird, ist eine Limitierung der Reaktionsrate durch die gasförmige Komponente unwahrscheinlicher. Dadurch führt die gasstagnierende Zeit zwar zur Erhöhung des mittleren Umsatzes, gleichzeitig aber zur starken Verringerung der Selektivität.

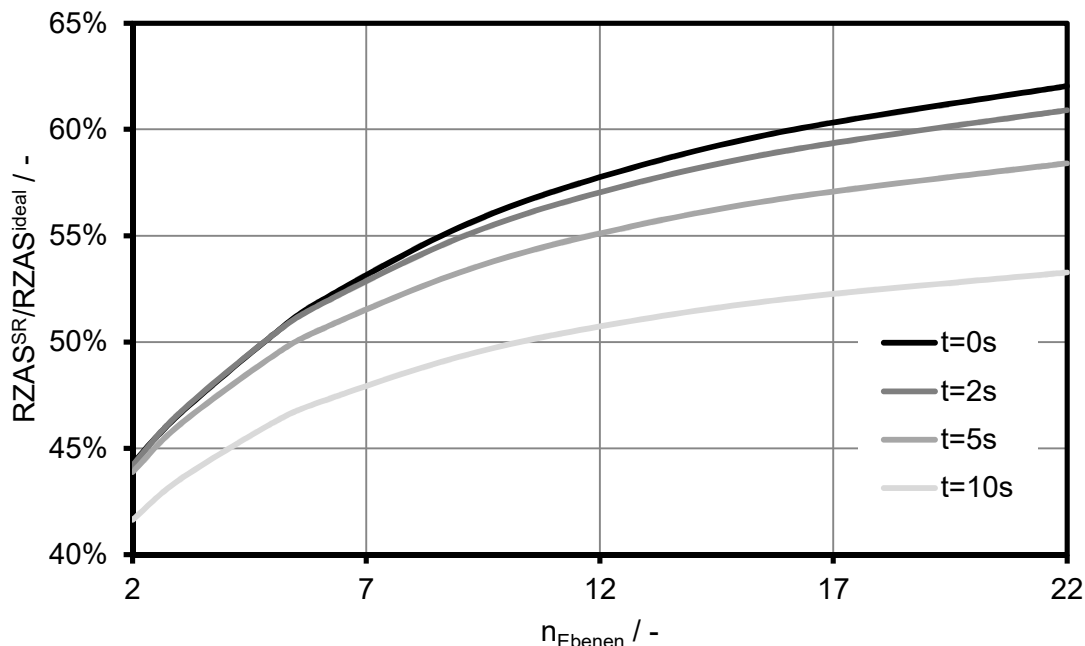


Abbildung 6-6: Gegenüberstellung des Verhältnisses der RZAS zwischen SR und idealem Satzreaktor für unterschiedliche gasstagnierende Zeiten (t) und Kaskadenanzahlen. Die Simulationsdaten wurden für 50°C und $0,3\text{ MPa}$ Absolutdruck bei einer Auslaufzeit von 12 s ermittelt.

Mit steigender Kaskadenanzahl steigt das Verhältnis der RZAS asymptotisch gegen einen Grenzwert $<100\%$, da die Reaktorebenen durch die Auslaufzeit von ca. 12 s stets einer Kontaktzeitverteilung ausgesetzt sind, die von einer Rechteckbenetzung abweicht. Eine Verringerung dieser Zeit durch mehrere Siphon-Rohre pro Reaktorebene, kleinere Flüssigkeitsvolumina oder ein Siphon-Rohr mit geringerem Druckverlust würde die Effizienz des SR zusätzlich erhöhen. Es ist zu beachten, dass in der Theorie die Frequenz des Phasenwechsels beliebig verringert werden kann, ein instantanes Auslaufen in der Praxis aufgrund von Trägheitseffekten nicht möglich ist und zudem die Ausbildung des Hold-up beeinflusst (s. Kapitel 3.3.2).

6.3.2. Literaturvergleich

In der Reproduktion von Literaturdaten ist eine Vergleichbarkeit nur bei identischen Katalysatorbelastungen, Verweilzeiten und Reaktionsraten sinnvoll. Als Referenzdaten werden die in [18] (S. 95, Abb. 6.4) generierten Daten der Hydrierung von DCPD im stationär betriebenen RBR bei 60°C und $0,6\text{ MPa}$ Absolutdruck herangezogen. Es sei erwähnt, dass

in der zitierten Literaturstelle für keine der durchgeführten Versuche Angaben über die Selektivität oder das Ausmaß auftretender Temperaturspitzen vorliegen. Ein Vergleich kann somit lediglich auf Basis der RZAX vollzogen werden. Zudem zeigte der periodische Betrieb des RBR in genannter Arbeit eine Verringerung der RZAX.

Das in Kapitel 6.1 vorgestellte Modell wurde auf das von Borren verwendete Stoffsystem angepasst, indem die Daten der Reaktionskinetik, Wasserstofflöslichkeit, Dichte, Viskosität und Diffusionskoeffizienten übernommen wurden. Somit können die Reaktionsbedingung nachgestellt werden. Bei den dort beschriebenen Versuchen im RBR wurde bei einem konstanten Reaktor- und Katalysatorvolumen der Volumenstrom zur Variation der Verweilzeit angepasst. Diese Variation ist im SR nicht durch Manipulation des eintretenden Volumenstroms zu erreichen, da in einer Kaskade identischer SR-Module die Füllzeit eines Moduls durch die Auslaufzeit des vorherigen bestimmt wird ($t_{ein} = t_{aus}$). Der mittlere Volumenstrom der Kaskade berechnet sich nach Gleichung (6-10).

$$\dot{V}_{mittel} = \frac{V_L}{t_{ein} + t_{aus} + t_G} \quad (6-10)$$

In dieser Arbeit wird eine Kaskade mit fünf SR-Modulen und einer gesamten Katalysatormasse von 375 g (unstrukturiert gleichverteilt über alle Ebenen) betrachtet. Der mittlere Volumenstrom kann prinzipiell (bei konstantem Volumen) durch die gasstagnierende Zeit oder die Auslaufzeit manipuliert werden. Er ist jedoch auf $\dot{V}_{mittel} \leq V_L/2t_{aus}$ beschränkt (bei $t_G = 0$), wodurch bei einer festgesetzten Anzahl und Geometrie der Siphon-Rohre keine Erhöhung des mittleren Volumenstroms über diesen Wert hinaus möglich ist. Es ist lediglich eine Verringerung durch Erhöhung der gasstagnierenden Zeit realisierbar, was aber durch den Einfluss auf die Phasenkontaktzeiten die Reaktorleistung beeinflusst (Vgl. Kapitel 5.3.3).

Um die Variation des mittleren Volumenstroms bzw. der mittleren Verweilzeit in der beschriebenen Kaskade mit fünf SR-Modulen nachzustellen, werden zwei Strategien verfolgt. In der ersten wird die gasstagnierende Zeit zu Null gesetzt und die Auslaufzeit mittels des Druckverlustbeiwerts ζ (s. Gleichung (3-5)) variiert. Dies impliziert, dass für jede Verweilzeit unterschiedliche SR verwendet werden oder der Druckverlustbeiwert durch bspw. eine Drossel im Siphon-Rohr angepasst werden kann. Das Flüssigkeitsvolumen von ca. 45 cm³ läuft dabei in ca. 2-21 s aus. Dieser Bereich an Auslaufzeiten wurde bereits in vorherigen Versuchen abgedeckt (Vgl. Abbildung 3-6). Die zweite Strategie berücksichtigt eine konstante Reaktorkonfiguration mit einer (konstanten) Auslaufzeit von 2 s, in dem die mittlere Katalysatorbelastung durch die gasstagnierende Zeit verringert wird. Dies bildet die Möglichkeit ab, bei einer vorgegebenen Reaktorkaskade nur durch Modulation des Volumenstroms am Kolonnenkopf die Katalysatorbelastung zu verringern.

Variation des Druckverlustbeiwerts

Die Gegenüberstellung der experimentellen Daten nach Borren und den Simulationsergebnissen des SR unter den o.g. Bedingungen sind in Abbildung 6-7 dargestellt. In der SR-Kaskade ist bei niedrigen Katalysatorbelastungen der Umsatz an DCPD aufgrund der hohen Verweilzeit nahezu vollständig, die Synthese jedoch unselektiv bzgl. DHDCPD. Durch die vergleichsweise hohen Füllzeiten ist die Kontaktzeit zwischen Gas und Partikel hoch, was eine vollständige Hydrierung zu THDCPD begünstigt. Mit steigender Katalysatorbelastung findet im SR ein höher frequentierter Phasenwechsel mit gleichzeitiger Verringerung der Verweilzeit statt. Letzteres verringert den Umsatz, was jedoch durch einen

höheren mittleren Volumenstrom überkompensiert wird. Dadurch steigt die RZAX an. Die vergrößerte fest-flüssig Kontaktzeit erhöht zusätzlich die Selektivität der Synthese zugunsten des DHDCPD. In der SR-Kaskade bilden sich Maxima der RZAX und RZAS bzgl. der Katalysatorbelastung aus. Bei hohen Katalysatorbelastungen sinkt der absolute Umsatz, da die Verweilzeit verkürzt wird. Dies, zusammen mit einer erhöhten Phasenwechselfrequenz, führt zu Selektivitäten nahe eins ($RZAX \approx RZAS$). Im Vergleich zum RBR bietet der SR eine vergleichbare oder höhere RZAX. Nennenswert ist, dass bei hohen Katalysatorbelastungen sogar die RZAS höhere Absolutwerte (ca. 36%) als die RZAX im RBR aufweist. Dies demonstriert, dass der SR eine Effizienzsteigerung heterogen katalysierter Mehrphasenreaktionen und somit eine Prozessintensivierung des RBR darstellen kann.

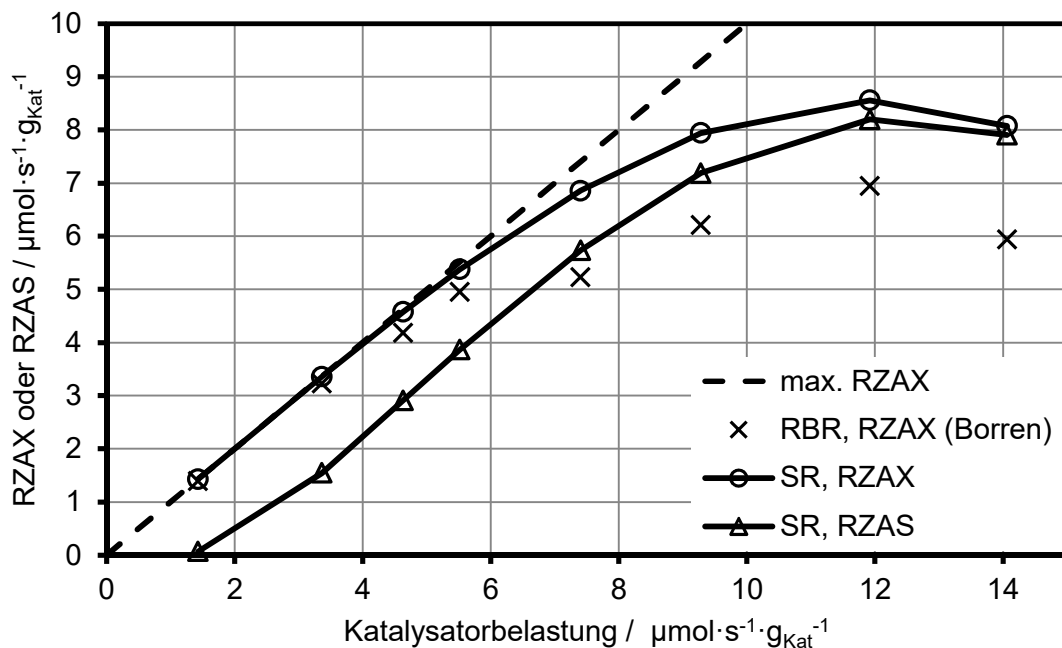


Abbildung 6-7: Vergleich zwischen experimentell ermittelten Literaturdaten (Borren, s. [18]) und Simulationsergebnissen einer SR-Kaskade mit fünf Modulen und 375 g Katalysator bei 60°C und 0,6 MPa Absolutdruck. Die Katalysatorbelastung wurde durch Variation der Auslaufzeit zwischen 2-21 s bei einer gasstagnierenden Zeit von 0 s verändert. Die Simulationsdaten beziehen sich zeitlich gemittelte Werte am Auslass der SR-Kaskade.

Variation der gasstagnierenden Zeit

Der Vergleich zwischen experimentell ermittelten Werten im RBR nach Borren zur zweiten Strategie eines konstanten Reaktoraufbaus mit Verringerung der Katalysatorbelastung durch Einführen einer gasstagnierenden Zeit im SR ist in Abbildung 6-8 dargestellt. Hier ist besonders bei geringen Katalysatorbelastungen der SR ineffizienter als der RBR. Die mittlere Katalysatorbelastung bezieht sich mit $V_L / (n_{\text{Ebene}}(2t_{\text{aus}} + t_G))$ auf die gesamte Periodendauer. Es besteht jedoch eine Diskrepanz zur eigentlichen Verweilzeit der Flüssigkeit, die sich lediglich für $n_{\text{Ebene}} \cdot 2t_{\text{aus}}$ in der SR-Kaskade befindet. Durch die daraus effektiv verringerte Verweilzeit der flüssigen Bulkphase wird bei niedrigen Katalysatorbelastungen kein vollständiger Umsatz erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Katalysatorbelastung wird der Zeitunterschied geringer, sodass sich die Werte denen unter Variation des Druckverlustbeiwerts annähern. Die Methode der Anpassung der Verweilzeit über die Auslaufzeit ist somit effizienter als die Streckung der Periodendauer durch die gasstagnierende Zeit, da keine maßgebliche Limitierung der Zugänglichkeit von Wasserstoff besteht.

Weiterhin ist zu erkennen, dass durch die vergleichsweise hohen Reaktionsraten eine Erhöhung der gasstagnierenden Zeit selektivitätsvermindernd wirkt und deshalb eine ineffiziente Methode der Variation der Katalysatorbelastung darstellt, da dies größere Differenzen der Phasenkontaktzeiten von Flüssigkeit und Gas hervorruft als die Variation des Druckverlustbeiwerts.

Die Kurven der RZAX des SR und RBR schneiden sich bei einer Katalysatorbelastung von ca. $9 \mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$. Bei geringen Katalysatorbelastungen ist der RBR unter der beschriebenen Konfiguration effizienter, wohingegen sich dieser Trend bei höheren Katalysatorbelastungen umkehrt, sodass selbst die Selektivsynthese (RZAS) eine höhere Effizienz aufweist als die auf den Gesamtumsatz bezogene RZAX des RBR.

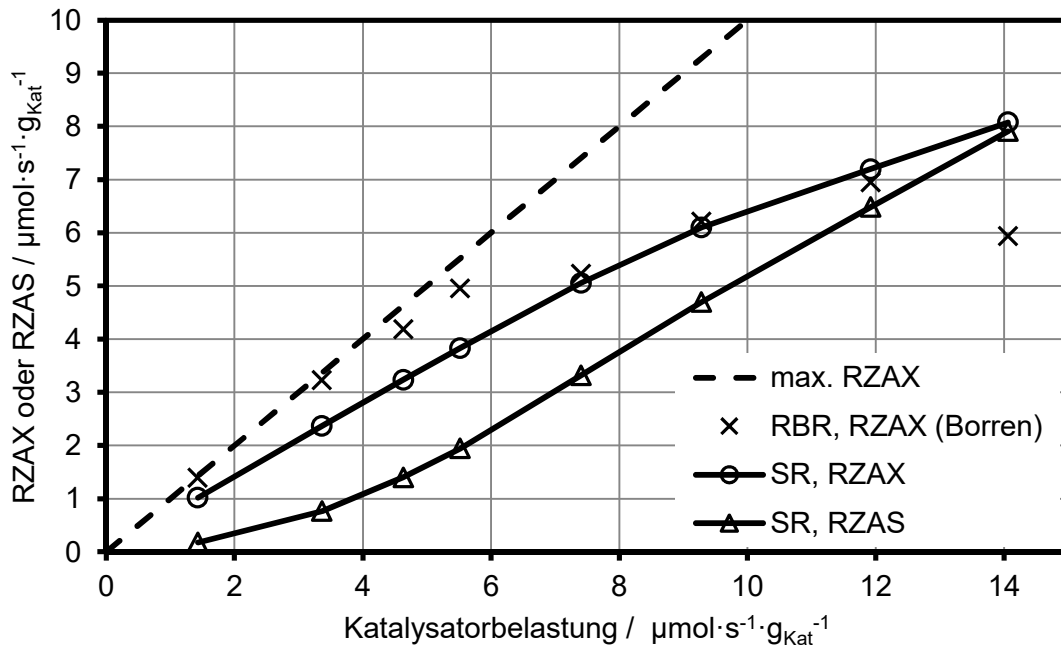


Abbildung 6-8: Vergleich zwischen experimentell ermittelten Literaturdaten (Borren, s. [18]) und Simulationsergebnissen einer SR-Kaskade mit fünf Modulen und 375 g Katalysator bei 60°C und 0,6 MPa Absolutdruck. Die Katalysatorbelastung wurde durch Variation der gasstagnierenden Zeit von 0-38 s bei einer konstanten Auslaufzeit von ca. 2 s verändert. Die Simulationsdaten beziehen sich zeitlich gemittelte Werte am Auslass der SR-Kaskade.

6.3.3. Fazit

Dieses Kapitel diente der numerisch unterstützen Einschätzung, ob der SR unter Variation der Betriebsparameter eine Prozessintensivierung zum RBR darstellen kann. Zunächst wurde ein mathematisches Modell zur Beschreibung des RBR validiert. Dieses wurde dann verwendet, um die örtlichen und zeitlichen Verläufe der Reaktionsraten in Zusammenhang mit der hydrodynamischen Funktionsweise des SR zu bringen. Mit steigender Kaskadenanzahl wurde gezeigt, dass eine Selektivsynthese möglich ist. Ein abschließender Vergleich zwischen einer SR-Kaskade und experimentell ermittelten Literaturwerten aus dem RBR zeigte, dass das SR-Konzept inflexibel auf Variationen der Verweilzeit ist. Zu dieser Variation wurden zwei Strategien vorgeschlagen. Die erste besteht aus der Manipulation des Druckverlustbeiwerts des Siphon-Rohrs und führt zu einer dem RBR überlegenen Reaktorleistung RZAX. Bei hohen Katalysatorbelastungen wurde gezeigt, dass selbst die Selektivsynthese (RZAS) eine höhere Effizienz aufweist als die RZAX im RBR.

Die Manipulation der Verweilzeit über die gasstagnierende Zeit zeigte sich besonders durch den Einfluss auf die Kontaktzeitverteilung bzw. die Phasenkontaktierung als ineffizient. Bei

niedrigen Katalysatorbelastungen könnte die Selektivität erhöht werden, indem die Katalysatorschüttung strukturiert wird (s. Abbildung 5-14) und so die Phasenkontaktzeiten angepasst werden. Durch die geringere Katalysatormasse pro SR-Modul muss dies jedoch mit einer Erhöhung der Kaskadenanzahl einhergehen.

Trotzdem demonstrieren die Simulationsergebnisse, dass auch bei begrenzter Kaskadenanzahl eine Selektivsynthese mit hohen RZAS möglich ist, welche die Effizienz eines RBR übertreffen kann.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung

In der heterogenen Katalyse von gas-flüssig Reaktionen kann die Kontaktierung der Phasen maßgeblich die Produktivität eines Reaktors beeinflussen. Rieselbettreaktoren sind potenziell einer radial ungleichmäßigen Phasenverteilung ausgesetzt, was nur durch höhere Energiedissipationen vermieden werden kann. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Konzept für einen Reaktionsapparat entwickelt, in welchem durch geometrische Einbauten in Form von Siphon-Rohren der Flüssigkeitsanteil in einer Katalysatorschüttung zyklisch variiert werden kann. Sowohl im flüssigkeitsreichen sowie –armen Zustand wird dabei eine homogene Phasenverteilung erzielt. Aus der Charakterisierung dieses sogenannten **Siphon-Reaktors** ergeben sich folgende Vorteile, die im Folgenden rekapituliert werden:

- skalierbar und modular
- flexibel bzgl. der Katalysatorgeometrie und -abmessung
- inhärent periodische Hydrodynamik unabhängig vom Gasvolumenstrom
- Verweilzeitverteilung durch Kaskadenanzahl beeinflussbar
- vergleichsweise hohe fest-flüssig Stofftransportraten
- vergleichsweise geringe Energiedissipation

Zunächst wurde die mathematische Beschreibung der **Hydrodynamik** mit und ohne Partikelschüttung untersucht. Das Auslaufen lässt sich mittels technischen Stromfadens abbilden, setzt jedoch die Kenntnis des maximalen Füllstands voraus. Die Flüssigkeit kann periodisch oder kontinuierlich zugegeben werden. Bei einer periodischen Zugabe ist darauf zu achten, dass ein Mindestvolumen zum Einleiten des Auslaufens zugefügt werden muss. Bei einer kontinuierlichen Flüssigkeitszufuhr kann sich ein stationärer Flüssigkeitsfüllstand einstellen, was jedoch durch eine korrekte Wahl der geometrischen Abmessungen verhindert werden kann. Auf Basis der mathematischen Beschreibung dieses Sachverhalts wurde ein Kriterium diesbezüglich aufgestellt.

Weiterhin wurde das **Verweilzeitverhalten** des SR untersucht. Nach dem Auslaufen verbleibt stets Flüssigkeit durch Kapillarkräfte und dynamische Benetzungsvorgänge im Reaktor. Mittels Verweilzeituntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die in der darauffolgenden Periode hinzugefügte Flüssigkeit nahezu ideal mit dem vorher verbliebenen Hold-up vermischt ist. In einer Kaskade aus SR hat dies den Vorteil, dass sich die Verweilzeitverteilung der Flüssigkeit außerhalb der Katalysatorporen mit steigender Kaskadenanzahl der eines idealen Strömungsrohrs annähert. Dies stellt insbesondere im Vergleich zum schlecht zugänglichen Hold-up in RBR einen Vorteil für Selektivsynthesen dar. Es ist hervorzuheben, dass durch die Kaskadierung der Druckverlust des SR im Gegensatz zu RBR nicht maßgeblich erhöht wird, da lediglich die potentielle Energie der Flüssigkeit dissipiert wird. Somit kann Kompressionsleistung eingespart werden, die in RBR üblicherweise zu ca. 70-97% der Erzeugung der Hydrodynamik und Gasrezyklierung dient [3]. Das System ist, besonders durch seine Modularität, skalierbar. Zusätzlich wurde gezeigt, dass auch monolithische Strukturen mit unterschiedlichen Grundgeometrien eingesetzt werden können. Dies ermöglicht eine Manipulation des Hold-ups und demonstriert die Flexibilität in Bezug auf unterschiedliche Packungsgeometrien.

Auf Basis eines Polymers, welches Anwendung im 3D-Druck per Schmelzextrusion findet, wurde eine Präparations- und Analysemethodik zur Untersuchung des **fest-flüssig**

Stofftransports entwickelt. Validierungsmessungen mit einem einphasig durchströmten Festbettreaktor zeigten, dass diese Methode reproduzierbar, kosteneffizient und durch die Verwendung des 3D-Drucks auf nahezu beliebige Packungsgeometrien übertragbar ist.

Die Methodik wurde auf den SR mit sphärischen Partikeln unterschiedlicher Durchmesser angewandt. Im gefluteten Abschnitt der Schüttung verhält sich der SR analog zu einem einphasig durchströmten Festbettreaktor. Im Vergleich zum RBR sind die experimentell bestimmten, volumetrischen fest-flüssig Stofftransportraten in der benetzten Schüttung ca. 2,2-5-fach ($1 < Re_p < 20$) höher als solche, die unter vergleichbaren Bedingungen in RBR erhalten werden. Somit ist im benetzten Zustand der Zu- und Abtransport von Reaktanden und Reaktionswärme höher. Besonders bei niedrigen Re_p bietet sich die Verwendung des SR an, da die Gleichverteilung der Flüssigkeit inhärent durch das Fluten der Schüttung gewährleistet wird und demnach unabhängig von den Fluidgeschwindigkeiten ist. Gelangt die Flüssigkeit von oberhalb der Schüttung in den Reaktor, findet ein zusätzlicher Stoffaustausch zwischen Flüssigkeit und Feststoff statt. Eine Beschreibung dieses Anteils wurde vorgestellt und validiert. Dies erhöht die volumetrischen fest-flüssig Stofftransportraten im zeitlichen Mittel, sodass diese im untersuchten Bereich zwischen 3-5,8-fach höher waren als unter vergleichbaren Bedingungen im RBR.

Bis zu drei SR-Module wurden in einer Technikumsanlage zur **experimentellen Untersuchung der Hydrierung von DCPD** eingesetzt. Dazu wurde zunächst die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit in einem Satzreaktor vermessen und mit Literaturwerten verglichen. In der konzipierten Technikumsanlage wurden im Zuge einer statistischen Versuchsplanung 13 Versuche unter identischen Betriebsbedingungen durchgeführt, was durch die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse erfolgreich die Anwendbarkeit des Konzepts für heterogen katalysierte gas-flüssig Reaktionen demonstriert. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich unter Verwendung einer Reaktorebene durch Variation der Betriebsparameter die RZAX optimieren lässt. Eine selektive Synthese war mit einem SR-Modul nicht möglich, da die Partikel im abgetropften Zustand zu lange direkt mit Wasserstoff kontaktiert wurden und der Austausch der Reaktanden erst beim erneuten Benetzen stattfand. Zudem verhindert die Verweilzeitverteilung eines Reaktormoduls eine Selektivsynthese. Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen mit einer strukturierten Partikelschüttung bestätigt.

Bei der **Kaskadierung** mehrerer SR-Module wurde eine konstante Katalysatormenge auf bis zu drei Reaktoren verteilt. Mit steigender Kaskadenanzahl konnte sowohl eine Erhöhung des Umsatzes als auch der Selektivität festgestellt werden, was auf eine Vereinheitlichung der Verweilzeitverteilung zurückgeführt wurde. Eine Strukturierung der Partikelschüttung in der Kaskade zeigte weiterhin, dass eine hohe lokale Konzentration des Katalysators selektivitätsvermindernd wirken kann. Versuche mit drei SR-Modulen unter zum RBR vergleichbaren Betriebsbedingungen zeigten, dass der SR eine um 7-18% höhere RZAX aufweist als ein stationär betriebener RBR, aber eine um <8% geringere als ein periodisch betriebener RBR. Die getroffenen Annahmen zur Vergleichbarkeit des Reaktorbetriebs wurden dabei so gewählt, dass eine höhere Leistung des SR wahrscheinlich ist. In diesem Zusammenhang sind die im Vergleich zum RBR geringeren Temperaturspitzen und ineffizienten Betriebsparameter erwähnenswert. In Bezug auf eine Selektivsynthese ist der SR dem RBR im untersuchten Betriebsbereich unterlegen, was auf die geringe Katalysatorbelastung und eine geringe Kaskadenanzahl zurückzuführen ist.

In **numerischen Studien** wurde ein Modellansatz vorgestellt, mit dem sich die Mehrphasenkatalyse im SR abbilden lässt. Die dadurch gewonnenen Einblicke auf

Partikelebenen bestätigten, dass eine Ungleichverteilung der Kontaktzeit unvorteilhaft für die Reaktorleistung ist und die Frequenz des Phasenwechsels an die Reaktionsrate angepasst werden muss. In der Übertragung des Modells auf eine Kaskade aus bis zu 22 Stufen wurde gezeigt, dass sich bei korrekter Wahl der Periodendauer die RZAX und RZAS erhöhen lässt. Dies ermöglicht theoretisch, durch eine Kaskadierung das Umsatz-Selektivität-Verhältnis zu erreichen, welches in idealen Satzreaktoren erreicht wird. In einem Literaturvergleich zwischen experimentellen Werten eines stationär betriebenen RBR und Simulationsdaten des SR wurde gezeigt, dass letzterer durch die o.g. Vorteile die RZAX um bis zu 36% erhöhen kann. Unter korrekter Wahl der Konfiguration und Betriebsparameter stellt der SR demnach eine Prozessintensivierung von RBR dar.

7.2. Ausblick

Durch die diskutierten Vorteile des SR bzgl. der Verweilzeitverteilung, des fest-flüssig Stofftransports und der vergleichsweise geringen Energiedissipation wurde das Potential zur Prozessintensivierung von RBR dargestellt. Für eine detailliertere Einschätzung sind weitere Untersuchungen zum gas-flüssig Stofftransport sowie zum Wärmetransport nötig, da diese maßgeblich die Reaktorleistung beeinflussen. Dies würde eine genauere Einschätzung ermöglichen, unter welchen Bedingungen der Einsatz des SR von Vorteil ist. Da dieser zudem bei niedrigen Energiedissipationen und mit nahezu beliebigen Packungselementen verwendet werden kann, ist eine Anwendung des Konzepts als Absorptionsreaktor möglich und zu überprüfen.

Bezüglich der Packungselemente sind Studien bei kleineren als in dieser Arbeit verwendeten Partikeldurchmessern nötig. Diese bieten sich aufgrund der geringeren diffusiven Stofftransportwiderstände an, zumal bei kleineren Durchmessern die Energiedissipation des SR nicht beeinflusst wird. Zudem ist der Einfluss des Hold-ups als Stoffspeicher während der Zeit niedrigen Flüssigkeitsanteils zu untersuchen. Dieser steigt jedoch mit abnehmender Partikelgröße, sodass kein vollständiges Fluten der Partikelschüttung oder ein vorzeitiger Abbruch des Auslaufens stattfindet.

Eine weitere Annäherung an eine Rechteckbenetzung, also ein instantaner Wechsel zwischen hohem und niedrigem Flüssigkeitsanteil in der Katalysatorschüttung, ist zur Vereinheitlichung der Phasenkontaktzeit anzustreben. Dazu sind für eine mögliche industrielle Anwendung mit höheren Durchsätzen hydrodynamische Studien zur Verwendung von Glockensiphons notwendig. Diese müssen zunächst den Betriebsbereich definieren, wonach anschließend eine weitere Verringerung der Auslaufzeit, besonders in Bezug auf die Ausbildung des Hold-ups, untersucht werden kann. Eine Verringerung der Auslaufzeit führt jedoch gleichzeitig zu einer verringerten Verweilzeit der Flüssigkeit pro Reaktorebene. Hier könnte zur Flexibilitätssteigerung auf die Verwendung von Siphon-Rohren verzichtet werden und das Entleeren durch schaltbare Ventile eingeleitet werden. Dies würde zusätzlich eine Zeit im gefluteten Zustand, also einer flüssigkeitsstagnierenden Zeit, ermöglichen. Auch eine Aktivitätsverteilung des Katalysators zur Anpassung der Phasenkontaktzeiten müsste näher untersucht werden, um eine flexible Phasenkontaktierung mit steigender Verweilzeit zu ermöglichen. Dazu ist besonders das Zusammenspiel der Frequenz des Phasenwechsels mit der Reaktionsgeschwindigkeit von Interesse.

Literaturverzeichnis

- [1] van Gerven, T.; Stankiewicz, A. Structure, Energy, Synergy, Time - The Fundamentals of Process Intensification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (5), 2465–2474.
- [2] Ranade, V. V.; Chaudhari, R. V.; Gunjal, P. R. *Trickle bed reactors. Reactor engineering & applications*; Elsevier: Oxford, UK, 2011.
- [3] Datsevich, L. B. *Conventional Three-Phase Fixed-Bed Technologies. Analysis and Critique 7*; Springer New York: New York, 2012.
- [4] Nigam, K.D.P.; Larachi, F. Process intensification in trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60* (22), 5880–5894.
- [5] Mantle, M. D.; Sederman, A. J.; Gladden, L. F. Single- and two-phase flow in fixed-bed reactors: MRI flow visualisation and lattice-Boltzmann simulations. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (2), 523–529.
- [6] Haure, P.; Hanika, J.; Silveston, P. L. Flow Interruption in Trickle Beds. *Periodic Operation of Chemical Reactors*; Elsevier, 2013; pp 463–493.
- [7] Härting, H.-U.; Bieberle, A.; Lange, R.; Larachi, F.; Schubert, M. Hydrodynamics of co-current two-phase flow in an inclined rotating tubular fixed bed reactor — Wetting intermittency via periodic catalyst immersion. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *128*, 147–158.
- [8] Klemm, E.; Sauer, J.; Scheiff, F.; Neemann, F.; Tomasiak, S. J.; Agar, D. W. Suspensionskatalyse im Pfropfenströmungs-Mikroreaktor - experimentelle und numerische Stofftransportbewertung. *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86* (4), 504–518.
- [9] Cybulski, A.; Moulijn, J. A.; Stankiewicz, A. I. *Novel concepts in catalysis and chemical reactors. Improving the efficiency for the future*; Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- [10] Kreutzer, M. T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Shouldn't catalysts shape up? *Catal. Today* **2006**, *111* (1-2), 111–118.
- [11] Silveston, P. L.; Hudgins, R. R. *Periodic operation of reactors*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2012.
- [12] Dietrich, W. *Instationäre Betriebsführung von Trickle-bed-Reaktoren. Untersuchungen zur Hydrodynamik und dynamischen Modellierung*; Shaker: Aachen, 2008.
- [13] Gladden, L. F.; Anadon, L. D.; Dunckley, C. P.; Mantle, M. D.; Sederman, A. J. Insights into gas–liquid–solid reactors obtained by magnetic resonance imaging. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (24), 6969–6977.
- [14] Sankey, M. H.; Holland, D. J.; Sederman, A. J.; Gladden, L. F. Magnetic resonance velocity imaging of liquid and gas two-phase flow in packed beds. *J. Magn. Reson.* **2009**, *196* (2), 142–148.
- [15] Schubert, M.; Kryk, H.; Hampel, U. Slow-mode gas/liquid-induced periodic hydrodynamics in trickling packed beds derived from direct measurement of cross-sectional distributed local capacitances. *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49* (10), 1107–1121.

- [16] Utikar, R. P.; Ranade, V. V. Intensifying Multiphase Reactions and Reactors: Strategies and Examples. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (5), 3607–3622.
- [17] Liu, G.; Mi, Z.; Wang, L.; Zhang, X.; Zhang, S. Hydrogenation of Dicyclopentadiene into endo-Tetrahydrodicyclopentadiene in Trickle-Bed Reactor: Experiments and Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (26), 8807–8814.
- [18] Borren, B. *Studies on hydrodynamic strategies for intensification of mass transfer in trickle-bed reactors*; Dr. Hut: München, 2012.
- [19] Duduković, M. P.; Larachi, F.; Mills, P. L. Multiphase catalytic reactors: A perspective on current knowledge and future trends. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2002**, *44* (1), 123–246.
- [20] Westerterp, K. R.; Kronberg, A. E. How to Prevent Runaways in Trickle-Bed Reactors for Pygas Hydrogenation. *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25* (6), 595.
- [21] Gupta, R. Fluid distribution across a particulate bed. U.S. Patent 5799877A, 1998, 1998.
- [22] Boelhouwer, J.G.; Piepers, H.W.; Drinkenburg, A.A.H. Liquid-induced pulsing flow in trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57* (16), 3387–3399.
- [23] Khadilkar, M. R.; Al-Dahhan, M. H.; Duduković, M. P. Parametric study of unsteady-state flow modulation in trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54* (13-14), 2585–2595.
- [24] Schubert, M.; Bauer, T.; Lange, R. Instationäre Betriebsweise zur Leistungssteigerung technischer Rieselbettreaktoren. *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78* (8), 1023–1032.
- [25] Castellari, A. T.; Haure, P. M. Experimental study of the periodic operation of a trickle-bed reactor. *AIChE J.* **1995**, *41* (6), 1593–1597.
- [26] Dietrich, W.; Anadon, L.; Sederman, A.; Gladden, L.; Agar, D. Simulation Studies on the Performance Enhancement in Periodically Operated Trickle-Bed Reactors Based on Experimental Local Liquid Distribution Measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (4), 1672–1679.
- [27] Trivizadakis, M. E.; Karabelas, A. J. A study of local liquid/solid mass transfer in packed beds under trickling and induced pulsing flow. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61* (23), 7684–7696.
- [28] Datsevich, L. B.; Mukhortov, D. A. Pre-saturation in multiphase fixed-bed reactors as a method for process intensification/reactor minimization. *Catal. Today* **2007**, *120* (1), 71–77.
- [29] Battsengel, B. *Zur Mikro- und Makrokinetik mehrphasiger heterogen-katalysierter Reaktionssysteme*; RWTH Aachen: Aachen, 2002.
- [30] Roy, S.; Bauer, T.; Al-Dahhan, M.; Lehner, P.; Turek, T. Monoliths as multiphase reactors: A review. *AIChE J.* **2004**, *50* (11), 2918–2938.
- [31] Cybulski, A.; Moulijn, J. A. *Structured catalysts and reactors*, 2nd ed.; Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2005.
- [32] Kreutzer, M. T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Heiszwolf, J. J. Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60* (22), 5895–5916.

- [33] Kreutzer, M. T.; Du, P.; Heiszwolf, J. J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (21-22), 6015–6023.
- [34] Cybulski, A.; Moulijn, J. A. Monoliths in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36* (2), 179–270.
- [35] Edvinsson Albers, R.; Nyström, M.; Siverström, M.; Sellin, A.; Dellve, A.-C.; Andersson, U.; Herrmann, W.; Berglin, T. Development of a monolith-based process for H₂O₂ production: from idea to large-scale implementation. *Catal. Today* **2001**, *69* (1-4), 247–252.
- [36] Richardson, J.T.; Peng, Y.; Remue, D. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop. *Appl. Catal., A* **2000**, *204* (1), 19–32.
- [37] Twigg, M. V.; Richardson, J. T. Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts. *Chem. Eng. Res. Des.* **2002**, *80* (2), 183–189.
- [38] Lämmerrmann, M.; Schwieger, W.; Freund, H. Experimental investigation of gas-liquid distribution in periodic open cellular structures as potential catalyst supports. *Catal. Today* **2016**, *273*, 161–171.
- [39] Razza, S.; Heidig, T.; Bianchi, E.; Groppi, G.; Schwieger, W.; Tronconi, E.; Freund, H. Heat transfer performance of structured catalytic reactors packed with metal foam supports: Influence of wall coupling. *Catal. Today* **2016**, *273*, 187–195.
- [40] Peters, W.; Eypasch, M.; Frank, T.; Schwerdtfeger, J.; Körner, C.; Bösmann, A.; Wasserscheid, P. Efficient hydrogen release from perhydro-N-ethylcarbazole using catalyst-coated metallic structures produced by selective electron beam melting. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (2), 641–649.
- [41] Kiwi-Minsker, L.; Renken, A. Microstructured reactors for catalytic reactions. *Catal. Today* **2005**, *110* (1-2), 2–14.
- [42] Scheiff, F. *Kombinierte Fluidodynamik, Stofftransporte und Reaktion der Suspensionskatalyse bei der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung in Mikrokanälen*; Dissertation TU Dortmund: Dortmund, 2014.
- [43] Visscher, F.; van der Schaaf, J.; Nijhuis, T. A.; Schouten, J. C. Rotating reactors – A review. *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, *91* (10), 1923–1940.
- [44] Ertl, G. *Handbook of heterogeneous catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [45] Hoek, I.; Nijhuis, T. A.; Stankiewicz, A. I.; Moulijn, J. A. Performance of the monolithic stirrer reactor: Applicability in multi-phase processes. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59* (22-23), 4975–4981.
- [46] Leon, M. A.; Geers, P.; Nijhuis, T. A.; van der Schaaf, J.; Schouten, J. C. Effect of foam stirrer design on the catalytic performance of rotating foam stirrer reactors. *Chem. Eng. J.* **2012**, *207-208*, 209–217.
- [47] Härting, H.-U.; Berger, R.; Lange, R.; Larachi, F.; Schubert, M. Liquid backmixing in an inclined rotating tubular fixed bed reactor – Augmenting liquid residence time via flow regime adjustment. *Chem. Eng. Process.* **2015**, *94*, 2–10.
- [48] Härting, H.-U.; Lange, R.; Larachi, F.; Schubert, M. A novel inclined rotating tubular fixed bed reactor concept for enhancement of reaction rates and adjustment of flow regimes. *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 931–944.

- [49] Patwardhan, A. W. Rotating Biological Contactors: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (10), 2035–2051.
- [50] Hughes, S. W. A practical example of a siphon at work. *Phys. Educ.* **2010**, *45* (2), 162–166.
- [51] Richert, A.; Binder, P. -M. Siphons, Revisited. *Phys. Teach* **2011**, *49* (2), 78–80.
- [52] Planinšič, G.; Sliško, J. The pulley analogy does not work for every siphon. *Phys. Educ.* **2010**, *45* (4), 356–361.
- [53] Boatwright, A. L.; Puttick, S.; Licence, P. Can a Siphon Work In Vacuo? *J. Chem. Educ.* **2011**, *88* (11), 1547–1550.
- [54] Cai, Y.-I.; Sun, H.-y.; Shang, Y.-q.; Xiong, X.-I. An investigation of flow characteristics in slope siphon drains. *J. Zhejiang Univ.-Sci.* **2014**, *15* (1), 22–30.
- [55] S. Yang. *Charakterisierung von Hydrodynamik und Stofftransport eines Siphons mit statischer Partikelschüttung*. Masterarbeit; TU Dortmund: Dortmund, 2016.
- [56] Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hofmann, H.; Onken, U.; Renken, A. *Technische Chemie*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2013.
- [57] Wagner, W. *Strömungstechnik und Druckverlustberechnung. Mit Beispielsammlung*, 2nd ed.; Vogel: Würzburg, 1990.
- [58] Hering, F. *Stoffströme in Rohrleitungen*, 2nd ed.; VDI-Verlag: Cornell University, 1957.
- [59] Jeschar, R. Druckverlust in Mehrkornschüttungen aus Kugeln. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **1964**, *35* (2), 91–108.
- [60] Benenati, R. F.; Brosilow, C. B. Void fraction distribution in beds of spheres. *AIChE J.* **1962**, *8* (3), 359–361.
- [61] Eigenberger, G. Fixed-Bed Reactors. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [62] Ortiz-Arroyo, A.; Larachi, F.; Iliuta, I. Method for inferring contact angle and for correlating static liquid hold-up in packed beds. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58* (13), 2835–2855.
- [63] Sáez, A. E.; Yépez, M. M.; Cabrera, C.; Soria, E. M. Static liquid holdup in packed beds of spherical particles. *AIChE J.* **1991**, *37* (11), 1733–1736.
- [64] Stein, W. A. Der statische Flüssigkeitsanteil in Packungskolonnen. *Forsch. Ingenieurwes.* **2000**, *66* (3), 129–137.
- [65] Dullien, F. A. L. Two-phase flow in porous media. *Chem. Eng. Technol.* **1988**, *11* (1), 407–424.
- [66] Stegeman, D.; van Rooijen, F. E.; Kamperman, A. A.; Weijer, S.; Westerterp, K. R. Residence Time Distribution in the Liquid Phase in a Cocurrent Gas–Liquid Trickle Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35* (2), 378–385.
- [67] Wanchoo, R. K.; Kaur, N.; Bansal, A.; Thakur, A. RTD in Trickle Bed Reactors: Experimental Study. *Chem. Eng. Commun.* **2007**, *194* (11), 1503–1515.

- [68] Battsengel, B.; Datsevich, L.; Jess, A.; Münnich, C.; Peter, S.; Turek, T. Einsatz eines Zweiphasenreaktors mit Vorsättiger für Mehrphasenreaktionen. *Chem. Ing. Tech.* **2003**, *75* (5), 553–558.
- [69] Wammes, W.J.A.; Mechielsen, S. J.; Westerterp, K. R. The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas—liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. *Chem. Eng. Sci.* **1990**, *45* (10), 3149–3158.
- [70] Fu, D.; Lu, J.-F.; Bao, T.-Z.; Li, Y.-G. Investigation of Surface Tension and Interfacial Tension in Surfactant Solutions by SAFT. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (2), 320–327.
- [71] Domininghaus, H. *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, 7th ed.; VDI; Springer: Berlin, 2007.
- [72] Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering*, 3rd ed.; Wiley: New York, 1999.
- [73] van Swaaij, W.P.M.; Charpentier, J. C.; Villiermaux, J. Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns. *Chem. Eng. Sci.* **1969**, *24* (7), 1083–1095.
- [74] Hochman, J. M.; Effron, E. Two-Phase Cocurrent Downflow in Packed Beds. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1969**, *8* (1), 63–71.
- [75] Levenspiel, O. *The chemical reactor omnibook*; OSU Book Stores: Corvallis, 1996.
- [76] Pangarkar, V. G.; Yawalkar, A. A.; Sharma, M. M.; Beenackers, A. A. C. M. Particle–Liquid Mass Transfer Coefficient in Two-/Three-Phase Stirred Tank Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (17), 4141–4167.
- [77] Harland, C. E.; Grimshaw, R. W. *Ion exchange. Theory and practice*, 2nd ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.
- [78] Kucera, F.; Jancar, J. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38* (5), 783–792.
- [79] Cerfontain, H. *Mechanistic aspects in aromatic sulfonation and desulfonation*; Interscience: New York, 1968.
- [80] Christensen, N. H.; Lund, A.; Vänngård, T.; Håkansson, R.; Munch-Petersen, J. An Intermediate formed in Sulphonation of Iodobenzene. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2253–2263.
- [81] Helfferich, F. Kinetik des Ionenaustauschs. *Angew. Chem.* **1956**, *68* (22), 693–698.
- [82] Bunzl, K. Calculation of the Helfferich Number to Identify the Rate-Controlling Step of Ion Exchange for a Batch Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34* (8), 2584–2587.
- [83] Schiesser, W. E.; Griffiths, G. W. *A compendium of partial differential equation models. Method of lines analysis with Matlab*; Cambridge University Press: New York, 2009.
- [84] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*, 4th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- [85] Smith, T. G.; Dranoff, J. S. Film Diffusion-Controlled Kinetics in Binary Ion Exchange. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1964**, *3* (3), 195–200.
- [86] Seguin, D.; Montillet, A.; Brunjail, D.; Comiti, J. Liquid—solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers: Experiments and model. *Chem. Eng. J.* **1996**, *63* (1), 1–9.

- [87] Brauer, H. Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen. *Chem. Ing. Techn.* **1972**, *44* (8), 598.
- [88] Weissberg, H. L. Effective Diffusion Coefficient in Porous Media. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34* (9), 2636–2639.
- [89] Coutelieris, F. A.; Delgado, João M. P. Q. *Transport processes in porous media*; Springer: Berlin, 2012.
- [90] Gnielinski, V. Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen. *Verfahrenstechnik* **1978**, *12* (6), 363–366.
- [91] Gnielinski, V. Wärmeübertragung Partikel – Fluid in durchströmten Haufwerken in VDI-Wärmeatlas. *VDI-Wärmeatlas*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 839–840.
- [92] Scala, F. Particle-fluid mass transfer in multiparticle systems at low Reynolds numbers. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *91* (1), 90–101.
- [93] Reichelt, E.; Jahn, M.; Lange, R. Derivation and Application of a Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Beds. *Chem. Eng. Techn.* **2016**, *16* (2), 157.
- [94] Friedlander, S. K. A note on transport to spheres in stokes flow. *AIChE J.* **1961**, *7* (2), 347–348.
- [95] Pfeffer, R. Heat and Mass Transport in Multiparticle Systems. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1964**, *3* (4), 380–383.
- [96] Williamson, J. E.; Bazaire, K. E.; Geankoplis, C. J. Liquid-Phase Mass Transfer at Low Reynolds Numbers. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1963**, *2* (2), 126–129.
- [97] Ruether, J. A.; Yang, C.-S.; Hayduk, W. Particle Mass Transfer during Cocurrent Downward Gas-Liquid Flow in Packed Beds. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1980**, *19* (1), 103–107.
- [98] Rao, V. G.; Drinkenburg, A. A. H. Solid-liquid mass transfer in packed beds with cocurrent gas-liquid downflow. *AIChE J.* **1985**, *31* (7), 1059–1068.
- [99] Dudukovic, M. P.; Kuzeljevic, Ž. V.; Combest, D. P. Three-Phase Trickle-Bed Reactors. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [100] Herskowitz, M. Wetting efficiency in trickle-bed reactors: Its effect on the reactor performance. *Chem. Eng. J.* **1981**, *22* (2), 167–175.
- [101] Lappalainen, K.; Alopaeus, V.; Manninen, M.; Aittamaa, J. Improved Hydrodynamic Model for Wetting Efficiency, Pressure Drop, and Liquid Holdup in Trickle-Bed Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (21), 8436–8444.
- [102] Herndon, W. C.; Grayson, C. R.; Manion, J. M. Retro-Diels-Alder reactions. III. Kinetics of the thermal decompositions of exo- and endo-dicyclopentadiene. *J. Org. Chem.* **1967**, *32* (3), 526–529.
- [103] Martin, J. G.; Hill, R. K. Stereochemistry of the Diels-Alder Reaction. *Chem. Rev.* **1961**, *61* (6), 537–562.
- [104] Keim, W.; Behr, A.; Degenhardt, H. Selektive Hydrierung unter Verwendung von Schutzgruppen und Zweiphasensystemen. *Chem. Ing. Tech.* **1983**, *55* (12), 960–962.

- [105] Ayude, M. A.; Cassanello, M. C.; Haure, P. M.; Martínez, O. M. Periodic Operation of Trickle Bed Reactors: An Approach To Catalyst Design through Modeling at the Particle Scale. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (25), 9594–9600.
- [106] Hao, M.; Yang, B.; Wang, H.; Liu, G.; Qi, S.; Yang, J.; Li, C.; Lv, J. Kinetics of liquid phase catalytic hydrogenation of dicyclopentadiene over Pd/C catalyst. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (11), 3811–3817.
- [107] Skála, D.; Hanika, J. Kinetics of Dicyclopentadiene Hydrogenation using Pd/C Catalyst. *Pet. Coal* **2003**, *45* (3-4), 105–108.
- [108] Froment, G. F.; Bischoff, K. B. *Chemical reactor analysis and design*; Wiley: New York, 1979.
- [109] Liu, G.; Mi, Z.; Wang, L.; Zhang, X. Kinetics of Dicyclopentadiene Hydrogenation over Pd/Al₂O₃ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (11), 3846–3851.
- [110] Chou, S.-H., Chen, S.-C., Tan, C.-S., Wang, W.-H. Hydrogenation of dicyclopentadiene in a trickle-bed reactor. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **1997**, *28* (3).
- [111] Tukač, V.; Šimíčková, M.; Chyba, V.; Lederer, J.; Kolena, J.; Hanika, J.; Jiříčný, V.; Staněk, V.; Stavárek, P. The behavior of pilot trickle-bed reactor under periodic operation. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (18-20), 4891–4895.
- [112] Last, W.; Stichlmair, J. Determination of Mass Transfer Parameters by Means of Chemical Absorption. *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25* (4), 385–391.
- [113] Goto, S.; Smith, J. M. Trickle-bed reactor performance. Part I. Holdup and mass transfer effects. *AIChE J.* **1975**, *21* (4), 706–713.
- [114] Charpentier, J. C. Recent progress in two phase gas–liquid mass transfer in packed beds. *Chem. Eng. J.* **1976**, *11* (3), 161–181.
- [115] Hirose, T.; Toda, M.; Sato, Y. Liquid Phase Mass Transfer in packed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *J. Chem. Eng. Japan* **1974**, *7* (3), 187–192.
- [116] Maćkowiak, J. Progress in design of random packing for gas–liquid systems. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, (99), 28–42.
- [117] Brunner, E. Solubility of hydrogen in 10 organic solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30* (3), 269–273.
- [118] Knapp, H. *Vapor liquid equilibria for mixtures of low boiling substances*, 2nd ed.; DECHEMA: Frankfurt/Main, 1989.
- [119] Werner, T. Untersuchungen zur Flüssigphasen-Hydrierung von Dicyclopentadien und 1,4-Butindiol in Rieselbettreaktoren. Diplomarbeit, Dortmund.
- [120] Schultz, I. Untersuchungen zur Flüssigphasen-Hydrierung von Dicyclopentadien und 1,4-Butindiol in Rieselbettreaktoren. Diplomarbeit, Dortmund.
- [121] Dietrich, W.; Grünewald, M.; Agar, D. W. Dynamic modelling of periodically wetted catalyst particles. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60* (22), 6254–6261.
- [122] Maiti, R.; Khanna, R.; Nigam, K. D. P. Hysteresis in Trickle-Bed Reactors: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (15), 5185–5198.
- [123] Khanna, R.; Nigam, K.D.P. Partial wetting in porous catalysts: Wettability and wetting efficiency. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57* (16), 3401–3405.

- [124] Midoux, N.; Morsi, B. I.; Purwasasmita, M.; Laurent, A.; Charpentier, J. C. Interfacial area and liquid side mass transfer coefficient in trickle bed reactors operating with organic liquids. *Chem. Eng. Sci.* **1984**, 39 (5), 781–794.
- [125] Larachi, F.; Belfares, L.; Iliuta, I.; Grandjean, B. P. A. Heat and Mass Transfer in Cocurrent Gas–Liquid Packed Beds. Analysis, Recommendations, and New Correlations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42 (1), 222–242.
- [126] Boelhouwer, J.G. *Nonsteady operation of trickle-bed reactors - Hydrodynamics, mass and heat transfer*; Technische Universiteit Eindhoven: Eindhoven, 2001.
- [127] Carey, G. F.; Finlayson, B. A. Orthogonal collocation on finite elements. *Chem. Eng. Sci.* **1975**, 30 (5-6), 587–596.
- [128] Finlayson, B. A. Numerical Methods for Chemical Engineers. <http://faculty.washington.edu/finlayso/ebook/index/index.htm> (accessed Zuletzt aufgerufen am January 2, 2018).
- [129] Gelhausen, A. M. G.; Feuerbach, T.; Schubert, A.; Agar, D. W. 3D-printing for chemical process laboratories I: Materials and connection principles. *Chem. Eng. Technol.* **2018**, 2 (1). DOI: 10.1002/ceat.201700294.
- [130] Dukić-Ott, A.; Thommes, M.; Remon, J. P.; Kleinebudde, P.; Vervaeet, C. Production of pellets via extrusion-spheronisation without the incorporation of microcrystalline cellulose: A critical review. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2009**, 71 (1), 38–46.
- [131] Otto, M. *Analytische Chemie*, 3rd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- [132] Ronze, D.; Fongarland, P.; Pitault, I.; Forissier, M. Hydrogen solubility in straight run gasoil. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57 (4), 547–553.
- [133] Dortmund Datenbank. Dichte von Cyclohexan **2017**, www.ddbst.com.
- [134] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The properties of gases and liquids*; McGraw-Hill: New York, 2010.
- [135] Sporka, K.; Hanika, J.; Růžička, V.; Halousek, M. Diffusion of gases in liquids. III. Diffusion coefficients of hydrogen in organic solvents. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1971**, 36 (6), 2130–2136.
- [136] Jess, A.; Wasserscheid, P. *Chemical technology. An integral textbook*; Wiley-VCH: Weinheim, 2013.
- [137] Giele, T. Kinetik von heterogen katalysierten Gas-flüssig-Testreaktionen für den Einsatz in Mehrphasenkontakoren; TU Dortmund, Dortmund, 2016.
- [138] Crider, J. E.; Foss, A. S. Effective wall heat transfer coefficients and thermal resistances in mathematical models of packed beds. *AIChE J.* **1965**, 11 (6), 1012–1019.
- [139] Koning, G. W.; Kronberg, A. E.; van swaaij, W.P.M. Improved one-dimensional model of a tubular packed bed reactor. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61 (10), 3167–3175.
- [140] Dixon, A. G. Fixed bed catalytic reactor modelling-the radial heat transfer problem. *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, 90 (3), 507–527.
- [141] Martin, H.; Nilles, M. Radiale Wärmeleitung in durchströmten Schüttungsrohren. *Chem. Ing. Tech.* **1993**, 65 (12), 1468–1477.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schema eines RBR mit Gleichstrom der fluiden Phasen, modifiziert aus [19].	4
Abbildung 2-2: POLF-Reaktor, modifiziert aus [29].	6
Abbildung 2-3: a) Monolith (quadratisch), b) katalytischer Schaum, c) gas-flüssig-flüssig Pfropfenströmung im Mikrokapillarreaktor.	6
Abbildung 2-4: Übertragung des Konzepts von Gupta [21] und Generierung des Konzepts des SRs. Dimensionen sowie Abstände dienen lediglich der Veranschaulichung.	14
Abbildung 2-5: Verschiedene Ausführungen von Siphon-Rohren. Das Konzept mit Gasbypass wurde in [21] beschrieben.	15
Abbildung 3-1: a) SR mit seinen charakteristischen Dimensionen und externem Rohr zum Ende des Entleervorgangs sowie die Phasenverteilung bei b) hohen und c) niedrigen Sinkgeschwindigkeiten. Die beiden Krümmungsradien des Siphon-Rohrs sind identisch. Für die Modellierung befindet sich $h=0$ auf der Höhe des Ausgangs des Siphon-Rohrs.	20
Abbildung 3-2: Fotografische Aufnahme des SR (links) mit eingefärbter Flüssigkeit, einem Referenzstreifen, Millimeterpapier und einem Rückhaltenetz. Die Flüssigkeit tritt über den rechtsseitigen Stutzen in den Reaktor ein. Nach der Binarisierung (rechts) wird anhand der bekannten Größe des Referenzstreifens (hellgrau) der Flüssigkeitsfüllstand (dunkelgrau) ermittelt.	24
Abbildung 3-3: Zeitliche Höhenverläufe des Abstands Füllstand-Reaktorboden (nicht Füllstand-Koordinatenursprung wie in Abbildung 3-1a definiert) im Vergleich zwischen Theorie und Experiment für vier verschiedene Volumenströme.	25
Abbildung 3-4: Zeitliche Höhenverläufe des Abstands Füllstand-Reaktorboden (nicht Füllstand-Koordinatenursprung wie in Abbildung 3-1a definiert) im Vergleich zwischen Theorie und Experiment für drei verschiedene Partikeldurchmesser.	27
Abbildung 3-5: Per 3D-Druck gefertigte Monolithen als Packungselement im SR.	31
Abbildung 3-6: Hold-up in Abhängigkeit der Auslaufzeit. Die Referenzdaten für den Anteil an statischem Hold-up (gestrichelt) wurden nach [69] berechnet.	32
Abbildung 3-7: Gesamter Hold-up in Abhängigkeit der erweiterten Bond-Zahl für verschiedene Packungen. Für die Kugelschüttungen ist eine steigende erweiterte Bond-Zahl äquivalent zu einem steigenden Partikeldurchmesser.	34
Abbildung 3-8: Summenkurven in Abhängigkeit der normierten Verweilzeit mit Vergleichsdaten für den RBR und einen ideal durchmischten, kontinuierlichen Rührkesselreaktor (CSTR).	36
Abbildung 3-9: Vergleich der experimentell vermessenen (summierten) Austauschfrequenzen für $\theta \geq 2$ zur theoretischen Berechnung nach Gleichung (3-14). Dargestellt sind die Daten für Kugelschüttungen unterschiedlicher Durchmesser (links) sowie verschiedener Monolithen (rechts).	37

Abbildung 4-1: Sulfonierte Partikel für niedrige (a) und hohe (b) Reaktionszeiten. Bei der Bisektion (c) der Partikel wird deutlich, dass es zu einer schichtweisen Funktionalisierung kommt. Die graue Farbe in der Mitte des Partikels wurde durch das Schneiden hervorgerufen.	41
Abbildung 4-2: Massen- volumenbezogene NAS in Abhängigkeit der Sulfonierungsdauer. Die angegebenen Referenzdaten sind [42] entnommen.	42
Abbildung 4-3: Normierte Zeitdifferenz mit und ohne Berücksichtigung der Porendiffusion bis zum Erreichen der in der Legende angegebenen Umsätze in Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten.	45
Abbildung 4-4: Experimenteller Versuchsaufbau zur Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten im Festbettreaktor. Der Einlass befindet sich am unteren Bildrand, es folgt ein Partikelrückhalt und Glaspartikel als Einlaufstrecke. Im anschließend markierten Bereich befinden sich die fabrizierten Ionentauscher.	46
Abbildung 4-5: Experimentell bestimmte Sherwood-Zahlen in Abhängigkeit der Partikel-Reynolds-Zahl für alle untersuchten Partikeldurchmesser. Im Paritätsdiagramm (unten rechts) sind alle 67 unabhängigen Versuche aufgeführt.	49
Abbildung 4-6: Schematische Darstellung des SR mit Partikelschüttung während des Befüllen mit den involvierten Phasen Partikel (hellgrau), Flüssigkeit (dunkelgrau) und Gas (weiß). Der untere Abschnitt der Schüttung ist mit Flüssigkeit geflutet (1) und wird von oben durch die Flüssigkeitszugabe befüllt, wodurch die Flüssigkeit das Festbett durchläuft (2). Außerdem befindet sich Hold-up (3) in der Schüttung.	51
Abbildung 4-7: Schematisches Blockfließbild zur Berücksichtigung des Hold-ups bei der Stofftransportvermessung des SR.	52
Abbildung 4-8: Paritätsdiagramm zum Vergleich der Sherwood-Zahlen bei einer isolierten Zugabe der Flüssigkeit am Boden des SR für drei Partikeldurchmesser.	53
Abbildung 4-9: Vergleich zwischen Messung und Theorie nach Gleichung (4-22) unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Geschwindigkeiten während des Befüllens und Auslaufens.	54
Abbildung 4-10: Paritätsdiagramm zum Vergleich der Sherwood-Zahlen zwischen Experiment und Theorie bei kontinuierlicher Flüssigkeitszugabe oberhalb der Schüttung für drei Partikeldurchmesser.	55
Abbildung 4-11: Gegenüberstellung des nach Gleichung (4-21) ermittelten (um den einphasigen Anteil von 0,5 korrigierten) mittleren Benetzungsgrads in (indirekter) Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit für drei Partikeldurchmesser. Der Parameterfit ergibt sich nach Gleichung (4-23) und den anschließend genannten Modellierungsgrößen.	56
Abbildung 4-12: Gegenüberstellung der um den zusätzlichen Flächenanteil korrigierten Sherwood-Zahl zur theoretischen, einphasigen Strömung für drei Partikeldurchmesser.	57
Abbildung 4-13: Gegenüberstellung des um den einphasigen Anteil von 0,5 korrigierten mittleren Benetzungsgrads in (indirekter) Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit für drei Partikeldurchmesser unter periodischer Flüssigkeitszufuhr.	58
Abbildung 4-14: Schematische Darstellung der Aktivitätsverteilung. Die Konfiguration „3/3, oben“ entspricht den im vorherigen Kapitel aufgeführten Versuchsdaten.	59

Abbildung 4-15: Paritätsdiagramm zum Vergleich der Sherwood-Zahlen zwischen Experiment und Theorie bei periodischer Flüssigkeitszugabe oberhalb der Schüttung und Aktivitätsverteilung für einen Partikeldurchmesser von 3 mm.....	60
Abbildung 4-16: Verhältnis der effektiven mittleren Stofftransportraten zwischen SR und RBR. Als experimentelle Vergleichsdaten sind solche aus der isolierten Zugabe am Boden des SR für drei Partikeldurchmesser dargestellt.	61
Abbildung 4-17: Verhältnis der effektiven mittleren Stofftransportraten zwischen SR und RB unter kontinuierlicher und periodischer Flüssigkeitszugabe oberhalb der Partikelschüttung für alle untersuchten Partikeldurchmesser.	62
Abbildung 5-1: Reaktionsschema für die Hydrierung von endo-DCPD zu 1,2-DHDCPD (oben) bzw. 5,6-DHDCPD (unten) mit dem vollständig gesättigten Produkt THDCPD nach [104].	66
Abbildung 5-2: Schema des verwendeten gerührten Satzreaktor.....	66
Abbildung 5-3: Paritätsdiagramm der experimentell vermessenen Konzentrationen der drei Reaktanden im Vergleich zur den Simulationsergebnissen eines ideal durchmischten Satzreaktors.	68
Abbildung 5-4: Aufnahme des Versuchsaufbaus. Durchgezogene Pfeile stehen für die flüssige Phase, während die gestrichelten Pfeile für die gasförmige Phase stehen.....	70
Abbildung 5-5: Temperatur-, Umsatz und Selektivitätsverlauf der Versuche bei 50°C Einlaufftemperatur, 0,6 MPa Absolutdruck, 120 cm ³ ·min ⁻¹ Volumenstrom (On-Phase) und gasstagnierenden Zeiten von 25 bzw. 100 s. Die gestrichelte Linie zeigt die Änderung der gasstagnierenden Zeit von 25 auf 100 s an.	71
Abbildung 5-6: Die Temperaturprofile der Versuche bei 50°C Einlaufftemperatur, 0,6 MPa Absolutdruck, 120 cm ³ ·min ⁻¹ Volumenstrom (On-Phase) und gasstagnierenden Zeiten von 25 s (gestrichelt) und 100 s (durchgängig) zeigen einen charakteristischen Verlauf. Aus den Messdaten wurde nachträglich die mittlere Periodendauer sowie die mittlere gasstagnierende Zeit durch den Abstand der Extrempunkte aus dem kompletten Datensatz des Versuchs ermittelt. Die Farbe der jeweiligen Kurve stellt den Zeitraum dar, in welchem die Pumpe an- oder ausgeschaltet war.	72
Abbildung 5-7: Umsatz (DCPD), Selektivität (DCPD zu DHDCPD) und RZAX der Mittelpunktversuche unter identischen Betriebsparametern von 40°C, 0,45 MPa Absolutdruck, 60 cm ³ ·min ⁻¹ (On-Phase) und 50 s gasstagnierender Zeit.....	74
Abbildung 5-8: Effekte der untersuchten Parameter A-D auf den Umsatz an DCPD (absolute Differenz). A: Druck, B: Temperatur, C: Volumenstrom in der On-Phase, D: gasstagnierende Zeit.	76
Abbildung 5-9: Effekte der untersuchten Parameter A-D auf die RZAX (absolute Differenz). A: Druck, B: Temperatur, C: Volumenstrom in der On-Phase, D: gasstagnierende Zeit.	77
Abbildung 5-10: Simulierte Reaktionsrate in Abhängigkeit des Umsatzes an DCPD bei 50°C und 0,3 MPa im Satzreaktor.....	77
Abbildung 5-11: RZAX und RZAS in Abhängigkeit der Periodendauer. Für einen konstanten Volumenstrom in der On-Phase wurde die Periodendauer lediglich durch die gasstagnierende Zeit verändert. Angabe des Fehlers mit 95%igem Konfidenzintervall.....	78

Abbildung 5-12: Veranschaulichung des Speichereffekts des Hold-ups und der Flüssigkeit in den Katalysatorporen.	80
Abbildung 5-13: Mit einer aktiven Ebene untersuchte Aktivitätsverteilungen des Katalysators.	80
Abbildung 5-14: Umsatz und Selektivität von DCPD zu DHDCPD für vier verschiedene Bettstrukturierungen und zwei Betriebsparameter (links: 30°C, 0,3 MPa, 30 cm ³ ·min ⁻¹ , 100 s, rechts: 50°C, 0,6 MPa, 120 cm ³ ·min ⁻¹ , 25 s). Angabe des Fehlers mit 95%igem Konfidenzintervall.....	80
Abbildung 5-15: Auftragung der minimalen volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung für Absolutdrücke von 0,3-0,6 MPa und Temperaturen von 30-50°C.....	83
Abbildung 5-16: Abgeschätzte volumetrische Wärmedurchgangskoeffizienten in Abhängigkeit der mittleren Partikel-Reynolds-Zahl.....	85
Abbildung 5-17: Gegenüberstellung der abgeschätzten, gefitteten und nach Anhang D berechneten volumetrischen Wärmedurchgangskoeffizienten.....	86
Abbildung 5-18: Untersuchte Reaktorkonfigurationen mit bis zu drei katalysatorhaltigen SR-Modulen.....	87
Abbildung 5-19: Zusammenstellung der Messdaten für bis zu drei Ebenen und zwei unterschiedliche Betriebsparameter. Die Symbole stehen für die Anzahl an Ebenen, während die Graustufen sich auf die jeweiligen Betriebsparameter beziehen (t repräsentiert die gasstagnierende Zeit). Alle Versuche wurden bei 120 cm ³ ·min ⁻¹ während der On-Phase durchgeführt, die Selektivität ist bzgl. DHDCPD angegeben.	88
Abbildung 5-20: Untersuchte Bettstrukturierung mit den im Text verwendeten Notationen.	89
Abbildung 5-21: Zusammenstellung der Messdaten für drei Ebenen mit unterschiedlichen Konfigurationen und zwei unterschiedliche Betriebsparametern. Die Symbole stehen für Konfiguration, während die Graustufen sich auf die jeweiligen Betriebsparameter beziehen (t repräsentiert die gasstagnierende Zeit). Alle Versuche wurden bei 120 cm ³ ·min ⁻¹ während der On-Phase durchgeführt, die Selektivität ist bzgl. DHDCPD angegeben.	90
Abbildung 5-22: Gegenüberstellung der RZAX von SR und RBR unter vergleichbaren Bedingungen. Die Referenzdaten wurden aus [120] übernommen.	92
Abbildung 5-23: Vergleich der Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz verschiedener Arbeiten. Die Daten für den RBR nach Schultz [120] und Werner [119] wurden im Rahmen der Dissertation von Borren erhoben. Die Daten nach Liu et al. sind [17] entnommen. Die Messdaten des SR sind analog zu Abbildung 5-21 gekennzeichnet, mit den drei zusätzlich vermessenen Punkten (gestreift) aus Abbildung 5-22.	93
Abbildung 6-1: Schematische Darstellung des verwendeten Modells.....	95
Abbildung 6-2: Vergleich zwischen Umsatz (DCPD) und Selektivität (DCPD zu DHDCPD) zwischen der mathematischen Berechnung des vorgestellten Modells und den experimentell ermittelten Werten für zwei unterschiedliche Wärmetransportkorrelationen (s. Kap. 5.3.6). .	98
Abbildung 6-3: Reaktionsrate zu DHDCPD (r ₁ , links) und THDCPD (r ₂ , rechts) während des Befüllens, Entleerens und der gasstagnierenden Zeit in Abhängigkeit der relativen	

Schütthöhe im Reaktor. Die Simulationsdaten wurden bei $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 30°C , $0,3 \text{ MPa}$ Absolutdruck und 25 s gasstagnierender Zeit ermittelt.....	100
Abbildung 6-4: Darstellung der örtlich und zeitlich gemittelten Reaktionsraten in Abhängigkeit der relativen Schütthöhe für die Reaktion zu DHDCPD (r_1) und THDCPD (r_2). Links: gasstagnierende Zeit von 25 s , rechts: gasstagnierende Zeit von 5 s bei jeweils $0,6 \text{ MPa}$ Absolutdruck. Die gestrichelten Linien in den Diagrammen rechts stellen die Maxima der Reaktionsrate unter Variation der Eintrittstemperatur in Schritten von 10°C von $30\text{-}100^\circ\text{C}$ dar.	101
Abbildung 6-5: Darstellung der örtlich und zeitlich gemittelten Differenz der Reaktionsraten zu DHDCPD (r_1) und THDCPD (r_2) in Abhängigkeit der relativen Schütthöhe unter Variation der Eintrittstemperatur in Schritten von 10°C von $30\text{-}100^\circ\text{C}$	102
Abbildung 6-6: Gegenüberstellung des Verhältnisses der RZAS zwischen SR und idealem Satzreaktor für unterschiedliche gasstagnierende Zeiten (t) und Kaskadenanzahlen. Die Simulationsdaten wurden für 50°C und $0,3 \text{ MPa}$ Absolutdruck bei einer Auslaufzeit von 12 s ermittelt.....	104
Abbildung 6-7: Vergleich zwischen experimentell ermittelten Literaturdaten (Borren, s. [18]) und Simulationsergebnissen einer SR-Kaskade mit fünf Modulen und 375 g Katalysator bei 60°C und $0,6 \text{ MPa}$ Absolutdruck. Die Katalysatorbelastung wurde durch Variation der Auslaufzeit zwischen $2\text{-}21 \text{ s}$ bei einer gasstagnierenden Zeit von 0 s verändert. Die Simulationsdaten beziehen sich zeitlich gemittelte Werte am Auslass der SR-Kaskade. ...	106
Abbildung 6-8: Vergleich zwischen experimentell ermittelten Literaturdaten (Borren, s. [18]) und Simulationsergebnissen einer SR-Kaskade mit fünf Modulen und 375 g Katalysator bei 60°C und $0,6 \text{ MPa}$ Absolutdruck. Die Katalysatorbelastung wurde durch Variation der gasstagnierenden Zeit von $0\text{-}38 \text{ s}$ bei einer konstanten Auslaufzeit von ca. 2 s verändert. Die Simulationsdaten beziehen sich zeitlich gemittelte Werte am Auslass der SR-Kaskade. ...	107

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Anforderungen an einen idealen Phasenkontaktor bzgl. verschiedener Einflussfaktoren für exotherme, heterogen katalysierte gas-flüssig Reaktionen mit geringer Löslichkeit gasförmiger Edukte.	10
Tabelle 2-2: Bewertung der diskutierten Reaktorkonzepte bezüglich verschiedener Einflussfaktoren.	12
Tabelle 3-1: Berechnungsgleichungen zur Druckverlustbestimmung.	23
Tabelle 4-1: Verwendete Konstanten zur Simulation des Ionentauschs.	44
Tabelle 4-2: Berechnungsgleichungen, die zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten verwendet wurden.	47
Tabelle 4-3: Statistische Größen des Vergleichs zwischen experimenteller und theoretischer Bestimmung der Sherwood-Zahlen.	50
Tabelle 5-1: Parameter zur kinetischen Untersuchung der Hydrierung von DCPD im Satzreaktor.	67
Tabelle 5-2: Katalysatorcharakteristika und ermittelte kinetische Daten für die Hydrierung von DCPD sowie eine Gegenüberstellung zu vergleichbaren Daten.	69
Tabelle 5-3: Faktorstufen des statistischen Versuchsplans.	73
Tabelle 5-4: Experimentelle Daten der Mittelpunktsversuche bei 40°C, 0,45 MPa Absolutdruck, 60 cm ³ ·min ⁻¹ (On-Phase) und 50 s gasstagnierender Zeit.	75
Tabelle 5-5: Aus den Mittelpunktsversuchen abgeleitete statistische Größen.	75
Tabelle 5-6: Gegenüberstellung der Erhöhungen von RZAX, Reaktionsrate und Periodendauer jeweils relativ auf die Werte des Datenpunkts mit der geringsten Periodendauer bezogen. Die angegebenen Reaktionsraten wurden numerisch für einen isothermen, ideal durchmischten Satzreaktor bei 50°C und 0,3 MPa Absolutdruck bestimmt.	79
Tabelle 5-7: Vergleich der Betriebsparameter dieser Arbeit zur Referenzstudie von Borren im RBR. Die Reaktionsrate bezieht sich mit $c_{\text{DCPD}}=500 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $c_{\text{DHDCPD}}=c_{\text{THDCPD}}=0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ auf den Initialzustand.	91

A. Anhang: Reaktordimensionen

Zur Untersuchung des SR wurden zwei verschiedene Reaktoraufbauten verwendet. Der Glasreaktor in Kapitel 3 weist ein außenliegendes Siphon-Rohr mit den in Tabelle A-1 angegebenen Werten auf, die analog zu Abbildung 3-1 angegeben sind. Die Trägheitslänge L (Vgl. Gleichung (3-2)) kann aus den angegebenen geometrischen Größen errechnet werden. Der Radius R bezieht sich auf beide Krümmungen.

Tabelle A-1: Charakteristische Reaktordimensionen der in dieser Arbeit verwendeten SR.

Größe	Kapitel 3	Kapitel 4+5	Einheit
	Dimension	Dimension	
d_R	42,0	60,0	mm
d_S	5,0	4,0	mm
h_0	96,5	80,0	mm
h'	24,0	34,0	mm
R	12,0	15,5	mm
L	182,0	95,0	mm

Die drei in Kapitel 4 und 5 beschriebenen, baugleichen SR-Module sind mit einem innenliegenden Siphon-Rohr und einem Gasbypass ausgestattet und besitzen die o.g. charakteristischen Größen.

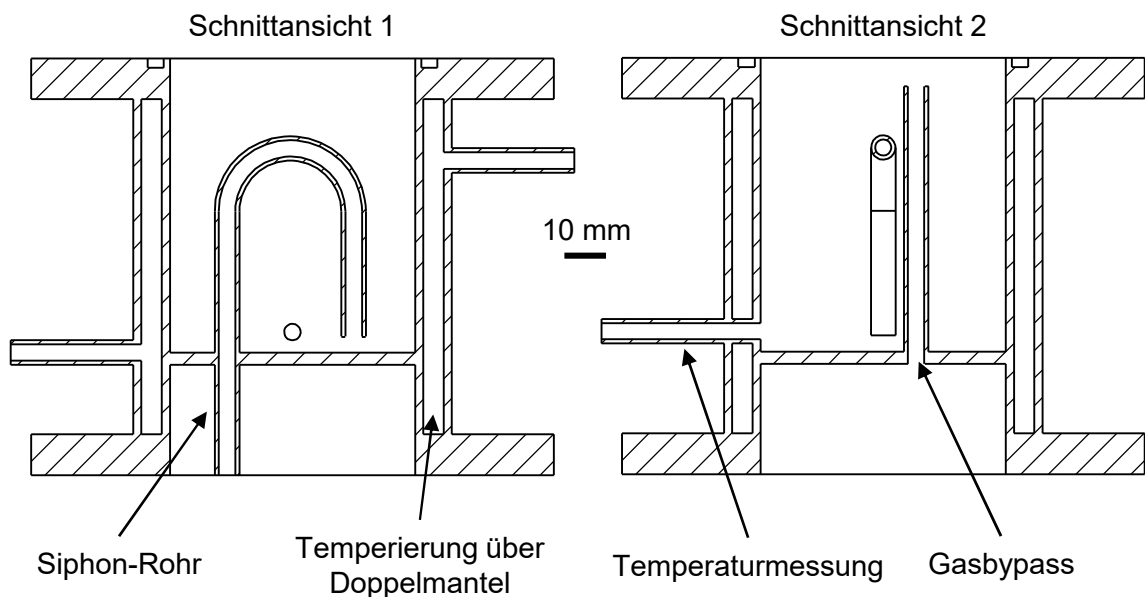


Abbildung A-1: Querschnitte des verwendeten SR mit Maßstab. Schraffierte Flächen stellen Wände dar.

B. Anhang: 3D-Druck und Nachbehandlung der Ionentauscher

Fertigung per 3D-Druck

Zur Fabrikation von Bauteilen aus ABS stand der 3D-Drucker *Ultimaker 2* der Firma Ultimaker zur Verfügung, der nach dem Prinzip des *Fused Filament Fabrication* (Schmelzextrusion) funktioniert. Die in Kapitel 3.3 verwendeten Monolithstrukturen wurden nach diesem Verfahren fabriziert. Da die so erlangten Packungen von den Einstellungen des Druckers abhängig waren, werden die zur Fertigung verwendeten Parameter in Tabelle B-1 aufgeführt. Für Näheres zu der Wahl der Einstellungen wird auf [129] verwiesen.

Tabelle B-1: Fertigungsparameter des 3D-Druckers.

Parameter	Wert	Einheit
Düsendurchmesser	0,4	mm
Extrudiertemperatur	260	°C
Plattformtemperatur	90	°C
Lüftergeschwindigkeit	80	%
Druckgeschwindigkeit	3000	mm·min ⁻¹

Die gefertigten Monolithen sind schematisch in folgender Abbildung dargestellt. Diese wurden nach ihrer Fertigung nicht nachbehandelt. Die charakteristischen Größen sind analog zu [31] (S. 27ff) definiert. Durch fotografische Aufnahmen wurden diese zu den Tabelle B-2 angegebenen Werten ermittelt.

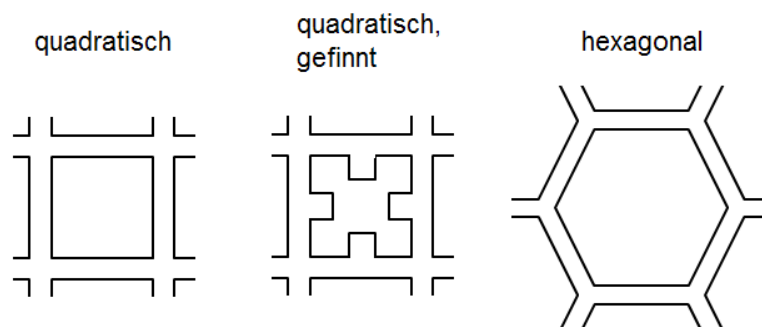


Abbildung B-1: Grundgeometrien der verwendeten Monolithen.

Zur Fertigung der für die Stofftransportuntersuchungen (Kapitel 4) eingesetzten Partikel wurde das gleiche Verfahren mit den bereits genannten Einstellungen verwendet. Lediglich die Druckgeschwindigkeit musste verringert werden, um eine Fertigung der geringen Abmessungen zu ermöglichen (Tabelle B-3).

Tabelle B-2: Experimentell ermittelten Abmessungen der gefertigten Monolithen

	Kantenlänge	Wandstärke	Finnenlänge	Finnenbreite
Typ	mm	mm	mm	mm
Quadrat	1,6	0,8	-	-
Quadrat	2,3	0,8	-	-
Quadrat	2,7	0,9	-	-
Quadrat, gefinnt	3,8	0,8	1	0,5
Hexagonal	1,6	0,7	-	-

Tabelle B-3: Fertigungsgeschwindigkeiten zur Fabrikation sphärischer Partikel mittels 3D-Druck.

Solldurchmesser	Druckgeschwindigkeit	Einheit
3 mm	300	mm·min ⁻¹
4 mm	1300	mm·min ⁻¹
5 mm	1300	mm·min ⁻¹

Aufgrund der unregelmäßigen Partikeloberfläche wurden Methoden zur Nachbehandlung der gefertigten Partikel untersucht.

Nachbehandlung der Partikel

Zur Beurteilung der Oberflächenqualität der gefertigten Sphären wurden optische Aufnahmen von >100 Partikeln pro Bild mit drei Aufnahmen nach randomisierter Ausrichtung der Partikel analysiert. Mit Hilfe der *Image Processing Toolbox* in MATLAB wurden diese binarisiert und bzgl. ihres Partikelumfangs U und ihrer Querschnittsfläche A_{quer} ausgewertet, die in Gleichung (B-1) zur Berechnung der Sphärizität verwendet werden.

$$\kappa = \frac{2\sqrt{\pi A_{quer}}}{U} \quad (B-1)$$

Die per 3D-Druck gefertigten Partikel wurden mit drei Methoden nach ihrer Fabrikation behandelt, um die Oberflächenbeschaffenheit zu vereinheitlichen:

- Die **chemische** Nachbehandlung beinhaltete die Zugabe der Partikel in eine wässrige Acetonlösung (75%). Da ABS in Aceton löslich ist, weichen die Oberfläche der Partikel auf bzw. lösen sich im Aceton. Im Becherglas wurden die Lösung für 20 min mit einer Drehzahl von 1000 U·min⁻¹ gerührt. Vor dem Entfernen wurde die Acetonlösung stark verdünnt und für 5 min weitergerührt, um ein Verkleben der Partikel beim Entfernen aus der Lösung zu verhindern.
- Zur **mechanischen** Nachbearbeitung wurde Schleifpapier mit 254 µm Körnung verwendet. Zwischen zwei Streifen Schleifpapier wurden jeweils mehrere Partikel eingeklemmt und mit rotierenden Bewegungen bearbeitet.

- Mittels eines **Sphäronisers** wurden die Partikel maschinell nachbearbeitet. Ein Sphäroniser besteht aus einem Behälter mit strukturierter, rotierender Bodenplatte. Durch die Friktionsplatte und Partikelzusammenstöße findet somit Abrieb an der Partikeloberfläche statt [130]. Verwendet wurde das Modell *R250* der *Firma Gabler GmbH & Co. KG* mit temperierter zylindrischer Wand und 25 cm Innendurchmesser. Die Geometrie der Abriebelemente auf der Friktionsplatte war pyramidenförmig mit 3 mm Länge und 1,5 mm Höhe. Bei 60°C und 770 U·min⁻¹ wurden 200 g ABS-Kugeln mit 3 mm Solldurchmesser für 5 min bearbeitet. Es sei erwähnt, dass dabei die Mindestbeladung (300 g) unterschritten wurde.

Es ergeben sich aus den Messdaten die schiefen Anzahlverteilungen in Abbildung B-2.

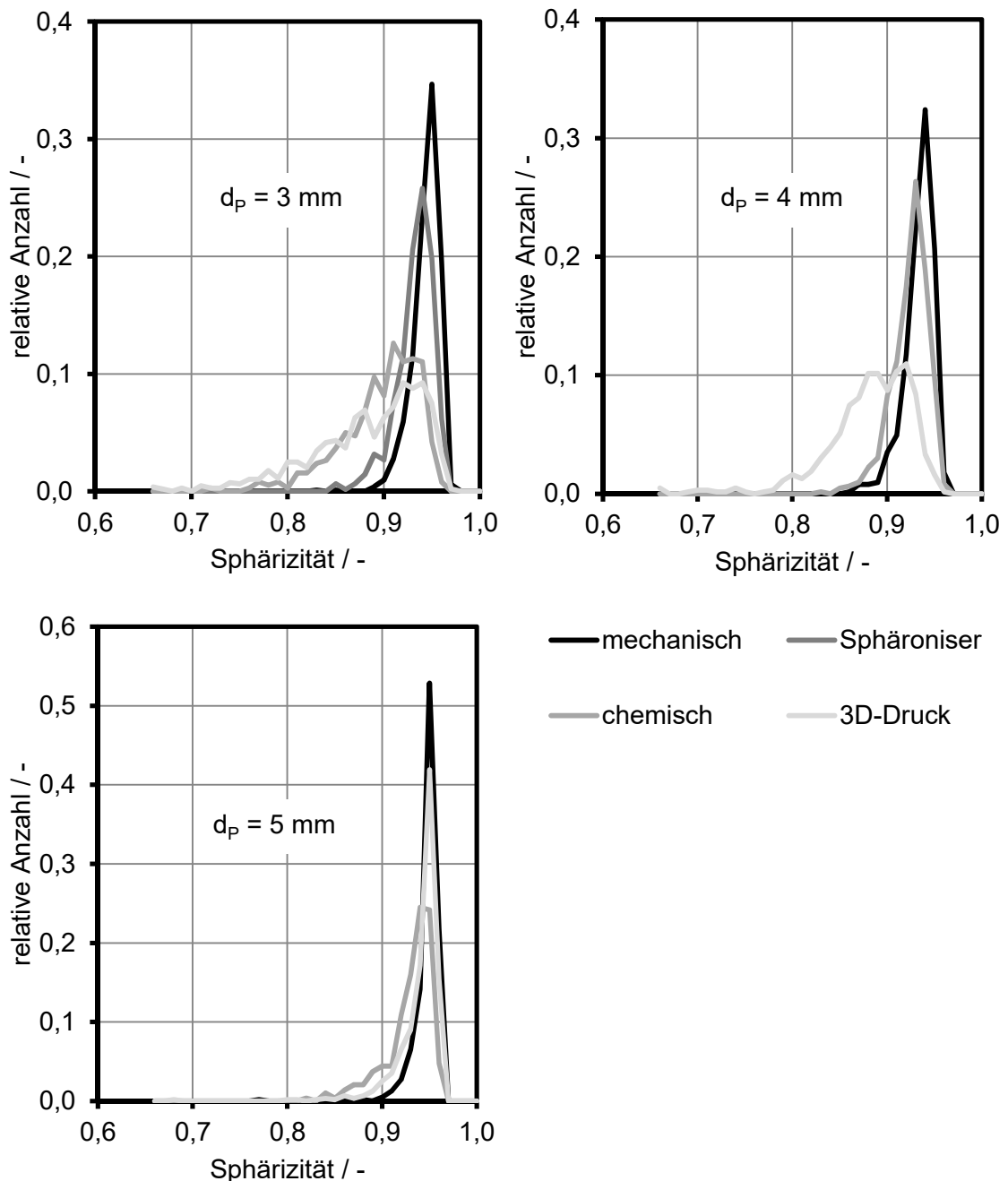


Abbildung B-2: Anzahlverteilungen der Sphärizität für Partikeldurchmesser von 3, 4 und 5 mm und drei Nachbehandlungsmethoden

Die Breite der Verteilungen ist für die mittels Sphäroniser und Schleifpapier nachbearbeiteten Partikel deutlich verringert und weist demnach auf eine einheitliche Sphärizitätsverteilung

hin. Generell wurde damit die Eignung dieser Verfahren belegt. Lediglich aufgrund der hohen notwendigen Beladungen im Sphäroniser wurde auf diese Methodik verzichtet und eine händische, mechanische Nachbearbeitung verwendet, die zudem gezielter durchgeführt werden konnte. Für eine industrielle Anwendung wird jedoch die Verwendung einer maschinellen Nachbearbeitung angestrebt, wofür sich ein Sphäroniser prinzipiell eignet.

Die Daten in Tabelle B-4 zur Schiefen der Sphärizitätsverteilungen zeigt, dass die mechanische Nachbearbeitung für jeden Partikeldurchmesser die größte Schiefe und somit größte Abweichung einer Normalverteilung besitzt. Bezüglich der Einheitlichkeit der Partikel ist die mechanische Nachbearbeitung den anderen überlegen. Mit steigendem Partikeldurchmesser nehmen die erzielten Verbesserungen in der Sphärizität ab, sodass bei den 5 mm Partikeln theoretisch keine Nachbearbeitung nötig wäre.

Tabelle B-4: Ergebnisse der optischen Analyse. Daten bezogen auf Sphärizität und -verteilung der Partikel.

Solldurchmesser	3 mm		4 mm		5 mm	
	mittlere Sphärizität	Schiefe	mittlere Sphärizität	Schiefe	mittlere Sphärizität	Schiefe
keine	0,879	0,9	0,877	1,1	0,935	4,0
mechanisch	0,931	3,0	0,928	3,0	0,944	4,5
chemisch	0,892	1,3	0,919	2,5	0,924	2,7
Sphäroniser	0,927	2,6	-	-	-	-

Die fabrizierten und nachbearbeiteten Partikel wiesen für die flüssig-fest Stofftransportuntersuchungen die in Tabelle B-5 gelisteten Eigenschaften auf. Es sei angemerkt, dass sich die Standardabweichung auf schiefe (nicht gaußverteilte) Verteilungen bezieht.

Tabelle B-5: Ergebnisse der optischen Analyse von >100 Partikeln nach Fertigung mittels 3D-Druck und mechanischer, händischer Nachbearbeitung und anschließender Sulfonierung und Quellung mit Wasser.

Soll-durchmesser / mm	unbehandelt	behandelt	
	Sphärizität	Sphärizität	Ist-durchmesser / mm
3	0,88±0,06	0,93±0,02	3,29±0,07
4	0,88±0,05	0,93±0,02	4,24±0,10
5	0,93±0,03	0,94±0,02	5,50±0,10

C. Anhang: Chemikalien, Katalysator und Analytik

Der in Kapitel 5 charakterisierte Katalysator wurde nach der im Folgenden beschriebenen Versuchsvorschrift synthetisiert. Bei den verwendeten Inertpartikeln handelt es sich um identische, allerdings unbehandelte und somit nicht katalytisch aktive Partikel des gleichen Lieferanten. Eine Übersicht über alle bei den Versuchen verwendeten Chemikalien befindet sich in Tabelle C-1.

Tabelle C-1: In Kapitel 5 verwendete Chemikalien mit Angabe des Herstellers und der Reinheit.

Chemikalie	CAS-Nummer	Hersteller	Reinheit
Aceton	67-64-1	-	-
bidestilliertes Wasser	7732-18-5	TU Dortmund	-
Cyclohexan	110-82-7	Carl Roth	99,5%
Dichlormethan	75-09-2	Fisher Scientific	99,9%
endo-Dicyclopentadien	77-73-6	Tokyo Chemical Industry Co.	>97%
Dihydrodicyclopentadien	4488-57-7	Tokyo Chemical Industry Co.	>95%
Helium	7440-59-7	Air Liquide	99,999%
Palladium(II)acetat	3375-31-3	Carbolution Chemicals	99,9%
Stickstoff	7727-37-9	Air Liquide	99%
Tetrahydrodicyclopentadien	2825-83-4	Tokyo Chemical Industry Co.	>97%
Toluol	108-88-3	Acros Organics	99,8%
Wasserstoff	1333-74-0	Air Liquide	99,999%

Die aus γ -Aluminiumoxid bestehenden, sphärischen Partikel von *Sasol* wurden zunächst in die Fraktion 2-2,5 mm Durchmesser klassiert. Es erfolgte eine Reinigung von 30 g der Partikel mit 400 cm³ eines Gemischs aus technischem Aceton (200 cm³) und bidestilliertem Wasser (200 cm³) mit anschließender 24-stündiger Trocknung bei 80°C im Trockenofen. Zur Aufbringung der aktiven Palladiumspezies wurde 632 mg Palladium(II)acetat in 150 cm³ Dichlormethan gelöst und für zwei Stunden unter Rühren kontaktiert. Nach dem Entfernen des Dichlormethans unter Vakuum fand die Kalzinierung für 3,5 Stunden bei 450°C unter Luftatmosphäre statt. Die rückstandsfrei erhaltenen Partikel wurden mit einem Anteil von 1 Gew.% an Palladium und einer Schichtdicke von 135 ± 11 μ m erhalten.

Die Katalysatorpartikel wurden anschließend mittels Quecksilber- porosimetrie charakterisiert. Die Resultate der Analyse werden in Tabelle C-2 aufgelistet.

Tabelle C-2: Ergebnisse der Quecksilber-Porosimetrie, durchgeführt von POROTEC GmbH nach ISO 15901-1.

Größe	Wert	Einheit
Partikeldurchmesser	2-2,5	mm
Porosität	0,6974	-
effektive Dichte	919,4	kg·m ⁻³
Feststoffdichte	3037,9	kg·m ⁻³
Porenvolumen	758,53	mm ³ ·g ⁻¹
Porenoberfläche	353,39	m ² ·g ⁻¹
mittlerer Porenradius	4,3	nm

Die Analyse der flüssigen Reaktanden geschah mittels Gaschromatografie und der Chromatografiesäule *HP 19091J-413* von *Agilent* mit nachgeschaltetem Flammenionisationsdetektor. Die Einstellungen des Chromatografen sind in Tabelle C-3 verzeichnet. Es sei darauf hingewiesen, dass eine Trennung der Spezies DCPD, DHDCPD, THDCPD, Toluol und Cyclohexan erreicht wurde, die Spezies 1,2-DHDCPD und 5,6-DHDCPD allerdings nicht separiert werden konnten.

Tabelle C-3: Methoden der verwendeten Gaschromatografie zur quantitativen Analyse des DCPD Stoffsystems.

Ort	Bezeichnung	Einstellung	Einheit
Inlet	Durchfluss Helium	0,8	cm ³ ·min ⁻¹
	Einlasstemperatur	230	°C
	Split	50:1	-
	Injektionsvolumen	1	mm ³
Detektor	Detektortemperatur	230	°C
	Durchfluss Wasserstoff	40	cm ³ ·min ⁻¹
	Durchfluss Luft	450	cm ³ ·min ⁻¹
	Flamme/Elektrometer	An	
Ofen	Starttemperatur (2min konstant)	50	°C
	Endtemperatur (2min konstant)	180	°C
	Aufheizrate	20	°C·min ⁻¹

Zur Analyse der Proben wird Toluol als interner Standard zugesetzt, indem 0,9 cm³ der Probe mit 0,1 cm³ der 5M Toluol/Cyclohexan-Lösung (37 Gew.% Toluol) mittels Eppendorfpipetten vermengt werden. Eine Kalibrierung diente anschließend zur Korrelation des Verhältnisses der Chromatogrammflächen von DCPD, DHDCPD und THDCPD zu Toluol. Eine höhere Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit konnte allerdings erreicht werden, indem Umsatz und Selektivität über das Flächenverhältnis des/der Produkte zur Gesamtfläche aller dizyklischen Verbindung definiert wurden, was aufgrund der Verwendung eines Flammenionisationsdetektors zulässig ist [131].

Zum Ermitteln der kinetischen Daten wurde die temperaturabhängige Löslichkeit von Wasserstoff in Cyclohexan nach Ronze et al. [132] mit der Dichteberechnung nach DDBST [133] wie folgt verwendet. Außerdem ist die Viskosität von Cyclohexan nach der Vogel-Gleichung und der Dortmund Datenbank zu berechnen.

$$\rho_{CH} = \frac{30,7326}{0,174422^{1+\left(1-\frac{T}{580,003}\right)^{0,229418}}} \text{ in } [kg \cdot m^{-3}] \quad (C-1)$$

$$He_{H_2,CH} = \exp\left(-\frac{7930}{RT}\right) \frac{\rho_{CH}}{M_{CH}} 10^{-4} \text{ in } [mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}] \quad (C-2)$$

$$\eta_{CH} = \exp\left(-6,2946 + \frac{2340,16}{(80,1952 + T)}\right) \text{ in } [mPa \cdot s] \quad (C-3)$$

D. Anhang: Transportkorrelationen

Diffusion

Die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten wurden nach der Wilke-Chang Gleichung wie in [134] aufgeführt für eine stark verdünnte Komponente i in einem Lösemittel j berechnet.

$$D_{i,j} = 7,4 \cdot 10^{-12} \frac{\sqrt{\phi M_j T}}{\eta_j V_i^{0,6}} \quad (\text{D-1})$$

Das molare Volumen berechnet sich nach der zitierten Literatur (ursprünglich von Le Bas) durch die Anzahl der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome.

$$V_i = 14,8n_c + 3,7n_H - 2 \cdot 11,5 \quad (\text{D-2})$$

Wie in [134] aufgeführt ist diese Methode für Gase wie H_2 , O_2 und N_2 mit einem größeren Fehler behaftet und kann demnach nicht angewandt werden. Für $D_{\text{H}_2, \text{CH}}$ wurde deshalb der experimentell ermittelte Wert nach Sporka et al. von $D_{\text{H}_2, \text{CH}}(25^\circ\text{C}) = 1,73 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ verwendet [135] und unter folgender Annahme, welche auf Gleichung (D-1) basiert [136], umgerechnet. Die Viskosität wurde dabei analog zu Gleichung (C-3) berechnet.

$$\frac{D_{\text{H}_2, \text{CH}} \eta_{\text{CH}}}{T} = \text{konst.} \quad (\text{D-3})$$

Für die effektiven Diffusionskoeffizienten in den porösen Katalysatorkörnern wurde die Porosität aus der Vermessung der Partikel mittels Quecksilber- Porosimetrie verwendet (Tabelle C-2). In der Literatur existieren mehrere Korrelationen zwischen Porosität und Tortuosität ([136], S. 89). Mit steigender Porosität verringert sich dabei die Tortuosität, für die folgende Berechnungsgleichung appliziert wurde.

$$\tau_P = \sqrt{3} / \epsilon_P \quad (\text{D-4})$$

Unter Verwendung eines Schalenkatalysators wurde eine katalysatorhaltige Schichtstärke von 135,6 μm (Messwert, siehe [137]) angenommen.

Gas-Flüssig Stofftransport

Der Stoffübergang zwischen den Bulkphasen an Gas und Flüssigkeit findet während des Einlaufens der Flüssigkeit sowie der einphasigen Strömung an der Oberfläche des gefluteten Abschnitts der Schüttung statt. In letzterem ist die Austauschfläche auf den um die Porosität des Reaktorvolumens verringerte Querschnittsfläche beschränkt, weshalb ein übergeordneter Stoffeintrag des Gases während des Einlaufens angenommen wird. Es liegen keine vergleichbaren Messungen für die charakteristische Hydrodynamik des SR vor. Da jedoch das Durchlaufen der Flüssigkeit durch die Partikelschüttung vergleichbar mit dem Betrieb des RBR im Bereich der Rieselströmung ist, wird die in Kapitel 5.3.5 diskutierte Gleichung (5-5) nach Goto et al. zur Simulation betrachtet. Beachtenswert ist, dass der SR im zeitlichen Mittel während des Befüllens zur Hälfte mit Flüssigkeit geflutet ist und dadurch die effektive gas-flüssig Austauschfläche verringert wird. Daher wird angenommen, dass das mittlere Produkt aus $k_{GL} a_{GL}$ des SR um 50% geringer ist als das nach Goto et al.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass bislang keine Literaturkorrelation den Stofftransportanteil für vernachlässigbare Fluidgeschwindigkeiten ($Re_L, Re_G \rightarrow 0$) erfasst. Es fehlt demnach ein zum diffusiven Grenzfall beim fest-flüssig Stofftransport äquivalenter, von der Fluidgeschwindigkeit unabhängiger Faktor. Dies impliziert, dass es keine

Stofftransportaktivität des statischen Hold-ups gibt. Demnach wird während des Entleerens und der gasstagnierenden Zeit angenommen, dass kein Stofftransport zwischen dem Gas und der flüssigen Bulkphase stattfindet.

Wärmetransport

In der Durchströmung von Festbetten mit Mantelkühlung kommt es zu radialen Temperaturgradienten, weshalb eine eindimensionale (axialen) Betrachtung des Reaktors angepasst werden muss. Anstatt einer lokalen wandnahen Flüssigkeitstemperatur wird dazu in den respektiven Korrelationen der Wärmedurchgangskoeffizient auf die mittlere Flüssigkeitstemperatur bezogen. Der Wärmedurchgangskoeffizient β_{ges} ergibt sich aus einer Reihenschaltung an Wärmeübergängen und effektiver Wärmeleitung. Bei dieser Betrachtung wird der Wärmeübergang an der Kühlmittelseite sowie die Wärmeleitung durch die Reaktorwand vernachlässigt. Radiale Temperaturgradienten werden als Widerstand über eine effektive radiale Wärmeleitung λ_{rad} berücksichtigt, die sich nach folgender Gleichung (wie in [138] hergeleitet) bestimmen lässt. Die Anwendbarkeit wurde in [139] bestätigt.

$$\frac{1}{\beta_{ges}} = \frac{d_R}{8\lambda_{rad}} + \frac{1}{\beta_{Wa}} \quad (D-6)$$

Geeignete Korrelationen für die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit λ_{rad} und den Wärmeübergangskoeffizienten an der Reaktorwand β_{Wa} werden in der Monografie von Dixon diskutiert [140], wobei die Wichtigsten in folgender Tabelle aufgeführt sind.

Gleichung	Korrelation	Quelle
(D-7)	$\frac{\lambda_{rad}}{\lambda_L} = 4 + \frac{Re_P Pr}{7 \left(2 - \left(1 - 2 \frac{d_P}{d_R} \right)^2 \right)}$	[136] S. 386
(D-8)	$Nu_{Wa, Nilles} = \frac{\beta_{Wa} d_P}{\lambda_F} = \left(5,2 + 20 \frac{d_P}{d_R} \right) + 0,19 Re_P^{3/4} Pr^{1/3}$	[141]
(D-9)	$Nu_{Wa, Dixon} = \left(5,2 + 20 \frac{d_P}{d_R} \right) + \frac{1}{1/Nu_W^* + 1/Nu_m}$ mit $Nu_W^* = \frac{1}{0,3 Pr^{1/3} Re_P^{3/4}}, Nu_m = \frac{1}{0,054 Re_P Pr}$	[140]

Es sei erwähnt, dass sich die Korrelationen für den Wärmeübergang an der Reaktorwand nicht signifikant unterscheiden, da der in Kapitel 5.3 untersuchte Bereich von $0,36 \leq Re_P \leq 1,38$ gering ist und somit Wärmeleitung im Wandfilm dominiert. Von höherem Interesse ist aus gleichem Grund jedoch λ_{rad} , da hier die experimentelle Bestimmung der strömungsunabhängigen Wärmeleitung schwierig ist [140]. Dadurch wirken sich Unsicherheiten im stagnierenden Anteil des Wärmetransports besonders stark aus.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name	Marius Gerrit Gelhausen
Geburtsdatum	15. Juni 1989
Geburtsort	Dissen
Nationalität	Deutsch

Ausbildung und beruflicher Werdegang

06/1999 – 06/2008	Abitur, Bert-Brecht-Gymnasium, Dortmund
10/2008 – 03/2012	Bachelorstudium in Chemieingenieurwesen, TU Dortmund <ul style="list-style-type: none">- Auslandssemester an University of Newcastle upon Tyne (England)- Bachelorarbeit zum Thema: <i>Experimentelle Untersuchung der kontinuierlichen Copolymerisation von Acrylsäure und Maleinsäure in einer modularen Mehrproduktanlage</i>
04/2012 – 11/2013	Masterstudium in Chemieingenieurwesen, TU Dortmund <ul style="list-style-type: none">- Auslandssemester an University of California, Santa Barbara (USA)- Masterarbeit zum Thema: <i>Stability and parametric sensitivity of a highly exothermic reaction in a micro 'coiled flow inverter'</i>
01/2014 – 12/2017	wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund
ab 02/2018	Produktionsingenieur, Sasol Germany GmbH, Marl