

Reaktionszustände und Reaktionszonenwanderung bei der katalytischen Knallgasreaktion in einer das BER-Reaktorsystem simulierenden Apparatur

Von C. O. FISCHER und K. WASSERROTH

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Abteilung Reaktorphysik

(Z. Naturforschg. 19 a, 1404—1408 [1964]; eingegangen am 20. Juni 1964)

Die Untersuchung der Knallgasreaktion in einer Katalysatorschütttschicht gab Aufschluß über die Zündung der Reaktion, den reaktionsbestimmenden Schritt der Umsetzung und die Vergiftung des Katalysatormaterials durch Wasserdampf.

Die experimentellen Ergebnisse gestatten es, die stationären Reaktionszustände abzuschätzen. Bei den interessierenden Bedingungen treten nur „stabile Reaktionszustände“ im Sinne der Theorie von WAGNER und WICKE auf; eine „Zündzonenwanderung“ ist daher nicht möglich.

Verbunden mit dem desaktivierenden Einfluß von Wasserdampf konnte eine Reaktionszonenwanderung in der Schüttung verwirklicht werden. Die Geschwindigkeit der wandernden Reaktionszone wurde in Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration gemessen.

Im Katalysatorsystem des homogenen Lösungsreaktors BER^{1,2}, das der Rekombination des im Kerntank des Reaktors radiolytisch erzeugten Knallgases dient, wurden bei Betrieb mit der Nennleistung von 50 kW Temperaturschwankungen beobachtet, die auf eine Reaktionszonen-Wanderung im Katalysator schließen lassen (Abb. 1). Diese Temperaturschwankungen sind eine Funktion der Reaktorbetriebszeit und werden durch sehr langsam fortschreitende Veränderungen beeinflusst.

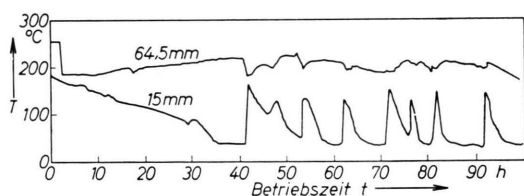


Abb. 1. Katalysatortemperaturen T am BER in 15 bzw. 64,5 mm Tiefe (vgl. Abb. 3).

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Analyse dieser Erscheinungen liefern. Die Verhältnisse des Reaktorsystems wurden in einer Modellapparatur simuliert. Der Katalysevorgang wurde unter Variation der Parameter Wasserstoffkonzentration und Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der Reaktorbetriebsbedingungen untersucht. Die Modellapparatur erlaubte im Gegensatz zum Reaktor eine weitgehend adiabatische Reaktionsführung.

¹ K. E. ZIMEN, Atomwirtschaft 4, 91 [1959].

² E. W. ALLEN, R. BECKER, W. DREIBRODT, G. KNOERZER u. H. MAHLITZ, Atomwirtschaft 4, 94 [1959].

³ Unsere Untersuchungen erfolgten in einem Bereich bis zu vier Prozent Wasserstoff in reinem Sauerstoff.

⁴ V. D. HELD u. H. P. REINDL, Physica 6, 997 [1939].

1. Theorie

Im Volumenelement des Katalysators wird in der Zeiteinheit die Wärmemenge \dot{Q}_R erzeugt und die Wärmemenge \dot{Q}_T abgeführt, und demzufolge stellt sich eine der Wärmebilanz $\dot{Q}_R(T_K) = \dot{Q}_T(T_K)$ entsprechende Katalysatortemperatur T_K ein. Eine Gleichgewichtsstörung durch Änderung eines in die Wärmebilanz eingehenden Parameters führt zu einer entsprechenden Änderung von T_K , bis ein neuer stationärer Zustand erreicht ist.

Bei großem Sauerstoffüberschuß³ ist die Knallgasrekombination an Platin eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Wasserstoffes⁴. Die theoretische Beschreibung erfolgt in Anlehnung an Arbeiten von WAGNER⁵ und WICKE et al.⁶⁻⁸.

1.1 Reaktionskinetik

Ist n_G die Wasserstoffkonzentration im Kern der Gasströmung, n_K die Konzentration an der Katalysatoroberfläche, dann ist die Transportrate pro Schüttvolumeneinheit

$$\dot{n}_T = \beta F (n_G - n_K). \quad (1)$$

F ist die äußere Oberfläche in der Schüttvolumeneinheit, β die Stoffübergangszahl.

Bei einer Reaktion 1. Ordnung beträgt die auf die Schüttvolumeneinheit bezogene Reaktionsrate

$$\dot{n}_R = k F n_K \exp(-E/RT_K). \quad (2)$$

⁵ C. WAGNER, Chem. Techn. N. F. 18, 28 [1945].

⁶ E. WICKE, Alta tecnologia chimica, Roma 1961 (V° Corso Estivo di Chimica, Varese 26. 9.—8. 10. 1960).

⁷ E. WICKE, Z. Elektrochem. 65, 267 [1961].

⁸ E. WICKE u. D. VORTMEYER, Z. Elektrochem. 63, 145 [1959].



Hier ist k die auf die Einheit der äußeren Kernoberfläche bezogene Geschwindigkeitskonstante, E die Aktivierungsenergie der chemischen Oberflächenreaktion und T_K die Korntemperatur. Im stationären Zustand gilt $\dot{n} = \dot{n}_T = \dot{n}_R$ und n_K kann eliminiert werden. Aus (1) und (2) erhält man dann für die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses im stationären Zustand

$$\dot{n} = \frac{n_G}{1/\beta F + (1/k) \exp(E/RT_K)} \quad (3)$$

1.2 Umsatzbestimmung

Es gibt die Möglichkeit des transportbestimmten oder reaktionsbestimmten Umsatzes. Für den transportbestimmten⁹ Umsatz gilt

$$\beta \ll k \exp(-E/RT_K) \quad (4)$$

In diesem Fall kann ohne Kenntnis von E und k der Umsatz für eine Schichtdicke z abgeschätzt werden. Für die Wasserstoffabnahme längs der Strecke dz gilt mit (1) bei einem Schichtquerschnitt q und dem Gasfluß Φ

$$-d(n_G \Phi) = \beta F (n_G - n_K) q dz \quad (5)$$

Unter der Voraussetzung, daß in einer hinreichend dünnen Schicht eine konstante Temperatur herrscht und sich β und Φ nicht wesentlich ändern, ergibt die Integration von (5) unter Beachtung des bei transportbestimmtem Reaktionsverlauf sehr starken Konzentrationsgefälles in Richtung zur Katalysatoroberfläche ($n_K \ll n_G$)

$$n_A/n_E = \exp(-\beta F q z/\Phi) \quad (6)$$

A bedeutet hier Ausgang der Schicht, E den Eingang. Für den Umsatz folgt

$$U = (n_E - n_A)/n_E = 1 - \exp(-\beta F q z/\Phi) \quad (7)$$

Da die Reaktionsrate durch den Transport an die Katalysatoroberfläche begrenzt wird, stellt die Abschätzung (7) den bei vorgegebenen Strömungs- und Stoffübergangsbedingungen maximal erreichbaren Umsatz dar.

1.3 Wärmeerzeugung

Ist $(-\Delta H)$ die Reaktionsenthalpie der Wasserstoffverbrennung, dann beträgt die in der Schüttvolumeneinheit pro Sekunde erzeugte Wärme

$$\dot{Q}_R = (-\Delta H) \dot{n} \quad (8)$$

Die maximal erzeugbare Wärme wird bei ausreichend hohen Katalysatortemperaturen durch den Wasserstofftransport zur Katalysatoroberfläche begrenzt. Dann ist (4) erfüllt, und man erhält mit (3) aus (8)

$$\dot{Q}_{R \max} = (-\Delta H) \beta F n_G \quad (9)$$

Es ist üblich, die Wärmeerzeugung bezüglich ihres Maximalwertes zu normieren. Für die normierte Wärmeerzeugung folgt aus (3), (8) und (9)

$$Q_R' = \frac{\dot{Q}_R}{\dot{Q}_{R \max}} = \frac{1}{1 + (\beta/k) \exp(E/RT_K)} \quad (10)$$

1.4 Wärmeabführung

Unter Vernachlässigung der durch die Wand des Reaktionsgefäßes abgegebenen Wärme beträgt die pro Zeiteinheit von der Schüttvolumeneinheit an den Gasstrom abgegebene Wärme (α = Wärmeübergangszahl)

$$\dot{Q}_T = \alpha F (T_K - T_G) \quad (11)$$

Eine Normierung der Wärmeabführung analog zu Gl. (10) bezüglich der maximal erzeugbaren Wärme (9) unter Verwendung von c_G = spezifische Wärme des Gasgemisches, ρ_G = Dichte und T_{ad} = adiabatische Endtemperatur bei quantitativem Umsatz, führt zu

$$Q_T' = \frac{\alpha}{\beta c_G \rho_G} \frac{T_K - T_G}{T_{ad} - T_G} \quad (12)$$

1.5 Reaktionszustände und Reaktionszonenwanderung

Der stationäre Reaktionszustand wird durch die Wärmebilanz

$$Q_R'(T_K) = Q_T'(T_K) \quad (13)$$

beschrieben und erscheint im üblichen $Q'(T_K)$ -Diagramm als Schnittpunkt der S-förmigen Wärmeerzeugungskurve mit der Wärmeabführungsgeraden (s. auch Abb. 8).

Es ist zwischen stabilen und instabilen Reaktionszuständen⁷ zu unterscheiden, im hier betrachteten Zusammenhang interessieren besonders die instabilen.

In einer ausgedehnten Schüttung findet die Reaktion in einer begrenzten Reaktionszone statt, die unter besonders günstigen Voraussetzungen eine Schicht von nur wenigen Korndurchmessern darstellt. Wir denken uns die Reaktionszone in einem mittleren Querschnitt einer zylindrischen Schüttung ausgebildet und unterscheiden jetzt als Ursache für die Verlagerung dieser Reaktionszone (Reaktionszonenwanderung) zwei Fälle:

⁹ Im hier betrachteten Fall ist die Reaktion transportbestimmt, siehe unter 3.

1. *Zündzonenwanderung.* — Unter „Zündzonenwanderung“ verstehen wir eine Reaktionszonenwanderung, die ohne Änderung der Katalysatoraktivität allein durch das Auftreten instabiler Reaktionszustände (Zünd- bzw. Löschzustände) gekennzeichnet ist.

2. *Aktivitätszonenwanderung.* — Ist die Reaktionszonenwanderung durch Veränderung der Katalysatoraktivität innerhalb der Reaktionszone oder deren Umgebung bedingt, dann soll im folgenden von einer „Aktivitätszonenwanderung“ gesprochen werden. Derartige Erscheinungen werden in der technischen Chemie oft beobachtet, insbesondere die Verlagerung der Reaktionszone in die noch unverbrauchten nachfolgenden Schichtquerschnitte bei Desaktivierung durch Reaktionsprodukte oder durch Verunreinigungen des Reaktionsgemisches.

Eine Aktivitätszonenwanderung ähnlicher Art tritt ein, wenn unterhalb einer bestimmten Temperatur die Kondensation eines Kontaktgiftes in den Hohlräumen des porösen Katalysatormaterials stattfindet. Startet man die Reaktion in der getrockneten und daher katalytisch wirksamen Schicht unter solchen Bedingungen, daß die niedrige Betriebstemperatur eine Kondensation erlaubt, dann stellt sich eine Aktivitätszonenwanderung in Strömungsrichtung ein. Wird die Reaktion andererseits am Ausgang einer mit Kondensat vergifteten Schüttung gezündet, so kann die Erwärmung stromaufwärts liegender Bereiche zur Verdampfung des Kondensates führen. Die Reaktionszone wandert dann stromaufwärts.

Diese beiden zuletzt genannten Erscheinungen können das Reaktionsverhalten bei der Knallgasreaktion an dem vorliegenden Katalysatormaterial erklären.

2. Versuchsanordnung

Es wurde eine Durchflußapparatur (Abb. 2) aufgebaut, die aus drei wesentlichen Teilen besteht:

- Herstellung des Reaktionsgemisches,
- Katalysatorbett,
- Analysenvorrichtung.

Zur Nachahmung der Verhältnisse am Reaktor konnte der Sauerstoffstrom mit Wasserdampf angereichert werden. Die Wasserstoffkonzentration betrug maximal 4%, die Strömungsgeschwindigkeit ließ sich den Bedingungen des Reaktors anpassen.

Als Reaktionsgefäß wurde ein Quarzrohr verwendet. Auf einer Einschnürung der Rohrwand ruhte ein Quarzgitter, das den Boden der Katalysatorschüttung darstellte. Die Thermoelemente befanden sich in Quarz-

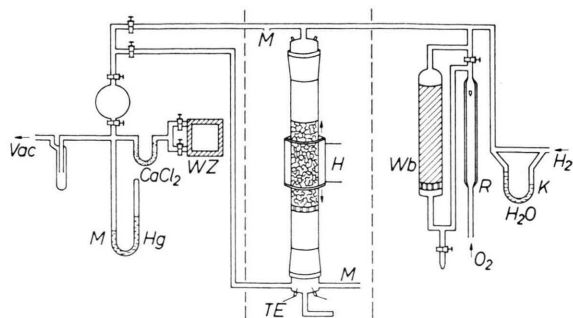


Abb. 2. Versuchsanordnung.

Analyse:	Katalysatorbett:	Gasgemisch:
WZ Wärmeleitfähigkeitsschicht, Vac Vacuumpumpe.	M Manometer, TE Thermoelemente.	K Kapillarmessungsmesser, R Rotameter, Wb Wasserbad.

hülsen (2 mm Außendurchmesser), die durch das Quarzgitter in die Schüttung hineinragten. Das Quarzrohr (Reaktionsgefäß) hatte einen Durchmesser von 40 mm und eine Länge von etwa 800 mm.

Die Katalysatorschüttung wurde je nach dem Ziel der Messung verändert. Für die Beobachtung einer Reaktionszonenwanderung war eine ausgedehnte 25 cm tiefe Schüttung erforderlich. Probleme, die sich auf den katalytischen Prozeß selbst beziehen (z. B. Umsatzbestimmungen), konnten bei unserem Katalysatormaterial nur an einer sehr dünnen Schicht untersucht werden.

Das in unseren Versuchen und auch im BER verwendete Katalysatormaterial besteht aus porösen zylindrischen Al_2O_3 -Körnern mit einem Oberflächenüberzug aus Platin von ca. 0,3 Gewichtsprozenten. Durchmesser und Höhe eines Kornes betragen jeweils 3,2 mm.

Zur Ausheizung der Schüttung diente ein Heizmantel, der über das Katalysatorrohr geschoben wurde.

Für Umsatzbestimmungen in der flachen Schüttung bestand die Möglichkeit, Gasproben am Eingang und am Ausgang der Schüttung abzuführen und dem Analyteile des Meßstandes zuzuführen. Zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes diente eine Wärmeleitfähigkeitsschicht.

3. Ergebnisse

Es wurde festgestellt, daß unter den interessierenden Bedingungen keine Zündzonenwanderung verwirklicht werden kann. Im untersuchten Strömungs- und Konzentrationsbereich erfolgte die Zündung im trockenen Katalysatorbett bis herab zur Zimmertemperatur stets spontan am Schichteingang, und es bildete sich eine stabile Reaktionszone aus.

Eine Reaktionszonenwanderung ist nur in Verbindung mit der Blockierung des Katalysatormaterials durch Anlagerung von Wasserdampf möglich.

Zur Beobachtung einer Aktivitätszonenwanderung der Gasströmung entgegen mußte die Katalysatorschüttung vorbehandelt werden. Zu diesem Zweck strömte ein zu ca. 50% mit Wasserdampf gesättigter Sauerstoffstrom von 10 l/min 90 Minuten lang durch die Katalysatorschüttung. Diese Zeit reichte aus, um den durch die Temperaturmeßstellen kontrollierten Bereich vollständig zu blockieren. Durch Anlagerung von Wasserdampf wird das Katalysatormaterial deaktiviert. Die Deaktivierung ist bei Temperaturen unterhalb 100 °C möglich; sie macht sich durch die in Abb. 3 aufgezeichneten Temperaturänderungen bemerkbar, wenn wasserdampfangereicherter Sauerstoff in die trockene Schüttung eingeleitet wird (Kondensations- und Adsorptionswärme).

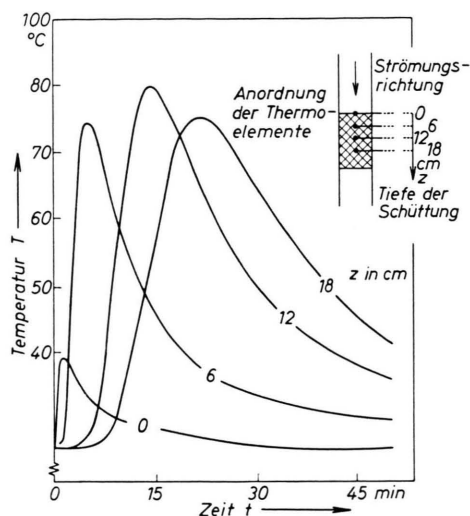


Abb. 3. Desaktivierung durch Wasserdampf.

Anschließend wurde der gewünschte Sauerstoffdurchfluß eingestellt und der Wasserstoff zugegeben. Die Reaktion zündete dann am Schichtausgang und verlagerte sich stromaufwärts (Abb. 4). Zur Aus-

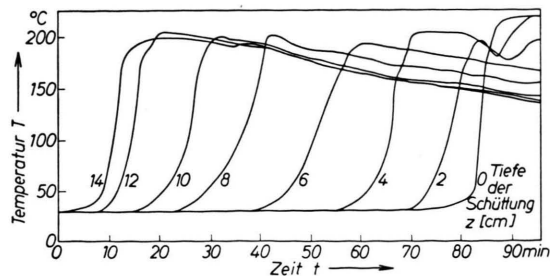


Abb. 4. Reaktionszonenwanderung entgegen der Strömungsrichtung, $\Phi_0 = 10$ l/min; 3% H_2 .

wertung wurde jeweils diejenige Zeitmarke gewählt, an der die Temperatur einer Meßstelle 150 °C überschritt.

Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionszone durch die mit Wasserdampf vergiftete Schüttung dem Gasstrom entgegenwandert, ist in Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration in Abb. 5 angegeben. Bei Gasflüssen zwischen

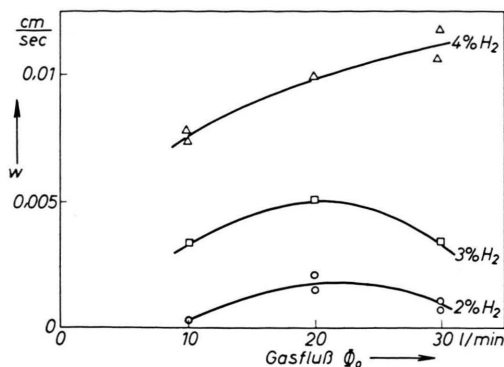


Abb. 5. Wanderungsgeschwindigkeit w der Reaktionszone.

10 und 30 l/min und Wasserstoffkonzentrationen $\geq 2\%$ stellte sich stets eine Reaktionszonenwanderung entgegen der Gasströmung ein. Bei konstanter Wasserstoffkonzentration steigt die Wanderungsgeschwindigkeit zunächst mit der Strömungsgeschwindigkeit an und fällt bei Wasserstoffkonzentrationen von 2 und 3% nach Erreichen eines Maximums wieder ab. Bei einer Wasserstoffkonzentration von 4% konnte ein Maximum im untersuchten Bereich nicht festgestellt werden.

Bei einer Wasserstoffkonzentration von 1% tritt eine Reaktionszonenwanderung in Richtung der Gasströmung ein (Abb. 6). Diese Tatsache ist durch die Annahme zu erklären, daß das bei der Reaktion gebildete Wasser infolge der niedrigen adiabatischen Endtemperatur von 95 °C (s. Abb. 8) das Katalysatormaterial in der Reaktionszone benetzt und damit die Katalysatoraktivität beeinflusst.

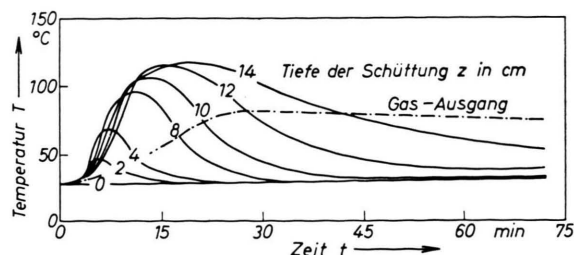


Abb. 6. Reaktionszonenwanderung in Strömungsrichtung, $\Phi_0 = 20$ l/min; 1% H_2 .

Einige Ergebnisse der Umsatzbestimmungen sind in Abb. 7 aufgetragen. Es wurde bei diesen Untersuchungen ein Reaktionsgemisch mit 4% Wasserstoffanteil benutzt. Zum vollständigen Umsatz sind außerordentlich geringe Katalysatormengen erforderlich. Der experimentell ermittelte Umsatz stimmt befrie-

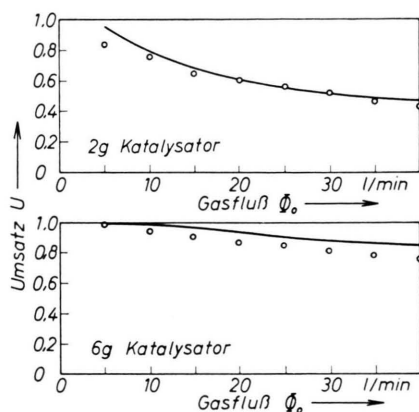


Abb. 7. Umsatzbestimmung; ○ experimentell, — theoretisch nach Gl. (7).

gend mit dem nach Gl. (7) für einen transportbestimmten Reaktionsablauf theoretisch berechneten Wert überein. Die Reaktion verläuft also transportbestimmt; unter dieser Annahme gilt Gl. (4), und es kann mit einer für die Knallgasreaktion an Platin

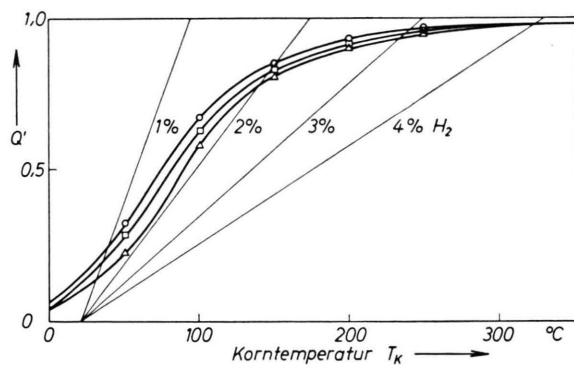


Abb. 8. Stationäre Reaktionszustände, abgeschätzt nach Gln. (10) und (12) mit $E=7,8$ kcal/mol und $k=10^6$ cm/sec.
○ Gasfluß 10 l/min, □ Gasfluß 20 l/min, △ Gasfluß 30 l/min.

gemessenen¹⁰ Aktivierungsenergie $E=7,8$ kcal/Mol die Geschwindigkeitskonstante abgeschätzt werden: $k \geq 10^6$ cm sec⁻¹.

Mit diesen Annahmen und Stoffübergangszahlen nach GAMSON¹¹ wurden die Wärmeerzeugungskurven für die trockene Schüttung nach (10) berechnet. Zur Berechnung der Wärmeabführungsgeraden nach (12) wurden Angaben von WICKE⁶ und FRANK-KAMENETZKI¹² verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 8 eingetragen.

Die als Schnittpunkte der Wärmeerzeugungskurven mit den Wärmeabführungsgeraden erhaltenen Reaktionszustände führen zu Katalysatortemperaturen, die bei Wasserstoffkonzentration $\geq 2\%$ gut mit den experimentell gemessenen Werten übereinstimmen, obwohl die Reaktion im freistehenden Quarzrohr nicht ganz adiabatisch im Sinne der Theorie verläuft. Die für 1% Wasserstoff erhaltenen Reaktionszustände sind nicht realistisch, da bei diesen niedrigen Katalysatortemperaturen Wasserdampfanlagerung stattfindet und dann die Wärmeerzeugung nicht mehr durch die in Abb. 8 gezeichneten S-Kurven beschrieben werden kann. In diesem Fall ist die Geschwindigkeitskonstante k für die chemische Oberflächenreaktion eine andere.

Die Wasserstoffkonzentration im BER beträgt nach unseren Abschätzungen 3,7%; die Strömungsbedingungen in der Katalysatorschüttung des BER entsprechen einem Gasfluß zwischen 20 und 30 l/min in unserer Labor-Apparatur. Die unter diesen Bedingungen nach Abb. 8 auftretenden Reaktionszustände sind durch eine normierte Wärmeerzeugung von nahezu 1 gekennzeichnet und werden im allgemeinen⁶ als „obere stabile Reaktionszustände“ bezeichnet. Da hier keine instabilen Reaktionszustände auftreten, ist eine Zündzonenwanderung im interessierenden Bereich in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nicht möglich. Die in Abb. 1 angegebenen Temperaturänderungen am BER können deshalb nur durch Vergiftungserscheinungen gedeutet werden.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. K. E. ZIMEN und Herrn Dr. E. EHN für viele anregende Diskussionen und laufende Unterstützung der Arbeit.

¹⁰ S. S. ROGINSKI, Ber. Akad. Wiss. USSR **88**, 293 [1953], zit. in G. M. SCHWAB, Handbuch der Katalyse V, Springer-Verlag, Wien 1957.

¹¹ B. W. GAMSON, Chem. Eng. Progr. **47**, 19 [1951].

¹² D. FRANK-KAMENETZKI, Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik, Springer-Verlag, Berlin 1959.