

Wandgekühlte chemische Festbettreaktoren und deren Modellierung mit Ein- und Zweiphasenmodellen

Steffen Hein und Dieter Vortmeyer  
Lehrstuhl B für Thermodynamik, Technische Universität München, Arcisstr. 21, D-80290 München  
Z. Naturforsch. 50 a, 568–576 (1995); received December 16, 1994

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wicke zum 80. Geburtstag

Modelling of wall-cooled fixed-bed chemical reactors with one- and two-phase models

Experimentally determined temperature and concentration profiles in a wall-cooled fixed-bed catalytic reactor are modelled equally well by the quasihomogeneous and heterogeneous model at a Reynolds number of  $Re_p = 32$ . In both cases the good agreement between measured and calculated data is only achieved if the equations are solved for a radially uneven flow distribution and for a boundary condition at the reactor wall ensuring the same temperature of catalyst and wall at the contact point. The numerical solutions of the two-phase model demonstrate that the differences between solid and fluid temperature are low, even in the presence of a highly exothermic reaction like the oxidation of ethane.

Key words: Fixed-bed catalytic reactor, Ethane oxidation, Modelling, One-phase model, Two-phase model.

Verwendete Symbole und Indizes

$a_s$	spez. Kugeloberfläche ( $a_s = 6(1 - \varepsilon)/d_p$ )	[1/m]	$\alpha_{wf}$	Wärmeübergangskoeffizient Wand/Fluid	[W/(m <sup>2</sup> K)]
$c_{pf}$	spez. Wärmekapazität des Fluids	[J/(kg K)]	$\alpha_p$	Wärmeübergangskoeffizient Partikel/Fluid	[W/(m <sup>2</sup> K)]
$c_{ps}$	spez. Wärmekapazität des Feststoffs	[J/(kg K)]	$\varepsilon$	lokale Porosität	[–]
$D$	Reaktordurchmesser	[m]	$\varepsilon_0$	mittlere Porosität	[–]
$D_r^{eff}$	effektiver radialer Stoffdispersionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]	$\lambda_r^{eff}$	effektiver Wärmedispersionskoeffizient des Einphasenmodells	[W/(m K)]
$D_z^{eff}$	effektiver axialer Stoffdispersionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]	$\lambda_f$	Wärmeleitfähigkeit des Fluids	[W/(m K)]
$d_p$	Partikeldurchmesser	[m]	$\lambda_s$	Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs	[W/(m K)]
$E_a$	Aktivierungsenergie	[J/mol]	$\lambda_{rf}$	radialer Wärmedispersionskoeffizient des Fluids	[W/(m K)]
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	[J/mol]	$\lambda_{zf}$	axialer Wärmedispersionskoeffizient des Fluids	[W/(m K)]
$L$	Reaktorlänge	[m]	$\lambda_{rs}$	radialer Wärmedispersionskoeffizient des Feststoffs	[W/(m K)]
$M$	molare Masse von Ethan	[kg/mol]	$\lambda_{zs}$	axialer Wärmedispersionskoeffizient des Feststoffs	[W/(m K)]
$T$	quasihomogene Temperatur	[K]	$\eta$	dyn. Viskosität des Fluids	[m <sup>2</sup> /s]
$T_e$	Eintrittstemperatur	[K]	$\varrho_f$	Dichte des Fluids	[kg/m <sup>3</sup> ]
$T_f$	Temperatur des Fluids	[K]	$\varrho_s$	Dichte des Feststoffs	[kg/m <sup>3</sup> ]
$T_k$	Temperatur des Kühlmittels	[K]	$Bi_{ws}$	Biot-Zahl ( $Bi = \alpha_{ws} R/\lambda_s$ )	[–]
$T_s$	Temperatur des Feststoffs	[K]	$Nu_{wf}$	Nusselt-Zahl ( $Nu = \alpha_{wf} d_p/\lambda_f$ )	[–]
$T_w$	Temperatur der Reaktorwand	[K]	$Pe_{rf}$	radiale Peclet-Zahl des Fluids ( $Pe_{rf} = \varrho_f w c_{pf} d_p/\lambda_{rf}$ )	[–]
$r$	radiale Koordinate	[m]	$Pe_{zf}$	axiale Peclet-Zahl des Fluids ( $Pe_{zf} = \varrho_f w c_{pf} d_p/\lambda_{zf}$ )	[–]
$\dot{r}$	Reaktionsrate	[mol/(m <sup>3</sup> s)]	$Re_p$	Reynolds-Zahl ( $Re_p = \varrho_f w d_p/\eta$ )	[–]
$r_p$	Partikelradius	[m]	$Pr$	Prandtl-Zahl ( $Pr = \eta c_{pf}/\lambda_f$ )	[–]
$R$	Reaktorradius	[m]	$e$	am Reaktoreintritt	
$\mathcal{R}$	allg. Gaskonstante	[J/(mol K)]	$eff$	effektiv	
$t$	Zeit	[s]	$f$	fluid	
$w$	Strömungsgeschwindigkeit im Lehrrohr	[m/s]	$p$	Partikel	
$y$	Massenbruch von Ethan	[–]	$r$	radial	
$y_e$	Massenbruch von Ethan am Eintritt	[–]	$s$	solid	
$z$	axiale Koordinate	[m]	$w$	Wand	
$\alpha_w$	Wandwärmeübergangskoeffizient des Einphasenmodells	[W/(m <sup>2</sup> K)]	$z$	axial	
$\alpha_{ws}$	Wärmeübergangskoeffizient Wand/Feststoff	[W/(m <sup>2</sup> K)]			

Reprint requests to Prof. Dr. D. Vortmeyer.

0932-0784 / 95 / 0600-0568 \$ 06.00 © – Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72027 Tübingen



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die mathematische Modellierung von katalytischen Festbettreaktoren steht schon seit langem im Blickpunkt der wissenschaftlichen und angewandten Forschung. Einerseits beschäftigen sich die Untersuchungen mit dem grundlegenden Verständnis für die physikalischen Vorgänge bei heterogenen Gas/Feststoffreaktionen auf der Ebene der einzelnen Katalysatorpartikel. Andererseits gilt die Forschung dem Festbett als Gesamtsystem mit den verschiedenen Transportmechanismen für Stoff und Energie. Beide Forschungsrichtungen verdanken Wicke eine große Zahl grundlegender und wegweisender Arbeiten, von denen an dieser Stelle nur eine bescheidene Auswahl genannt werden soll [1–8].

Mit der Verbreitung immer leistungsfähigerer Rechenanlagen wurde es möglich, auch sehr komplexe Modelle bei der numerischen Simulation wandgekühlter chemischer Festbettreaktoren anzuwenden. Die gekoppelten partiellen Differentialgleichungen, die den Energie- und Stofftransport einschließlich der simultan ablaufenden, nicht-linearen Reaktionen beschreiben, lassen sich für stationäre und instationäre Reaktorzustände mit Hilfe von Finite-Differenzen oder Finite-Volumina-Verfahren lösen. Miteinbezogen werden kann auch die Lösung einer vereinfachten Navier-Stokes Gleichung zur Berücksichtigung der an der Reaktorwand vorliegenden Abweichungen von der meistens vorausgesetzten gleichmäßigen Strömungsverteilung [9, 10]. Die Einbeziehung der Strömungsrandgängigkeit führte zu einer wesentlichen Verbesserung in der Modellierung von wandgekühlten Reaktoren, wie zwei neuere Arbeiten von Haidegger [11] und Daszkowski [12] durch einen Vergleich mit experimentellen Daten bei  $Re_p = 32$  und  $Re_p = 324$  zeigen konnten.

Wenngleich beide Autoren hinsichtlich der Bedeutung der Randgängigkeit zu übereinstimmenden Aussagen gelangen, so unterscheiden sie sich doch in der Beschreibung des radialen Wärmetransportes zur und durch die Reaktorwand. Von mehreren getesteten radialen Transportmodellen führte bei kleinen Reynolds-Zahlen von  $Re_p = 32$  das sog.  $\lambda_r$ -Modell, welches auf einen Kontaktwiderstand an der Innenseite der Reaktorwand verzichtet, zur besten Übereinstimmung mit den Meßwerten. Diese Beobachtungen werden durch eine theoretische Arbeit von Tsotsas und Schlünder [13] gestützt, nach der bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten von etwa  $Re_p < 100$  an der Reaktorwand keine ausgeprägte Temperaturgrenschicht existiert, so daß unterhalb dieser Reynolds-

Zahl der Wärmeübergangskoeffizient zum aus physikalischer Sicht bedeutungslosen Fit-Parameter wird.

Für die bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten von Haidegger durchgeführten Experimente wurde von Westerterp et al. [14] kritisiert, daß auf Grund der stark exothermen Reaktion und der damit verbundenen Temperaturunterschiede zwischen Gas und Feststoff ein Zweiphasenmodell hätte verwendet werden müssen. Als Entscheidungshilfe für die Wahl des richtigen Modells wurde in [14] das nach Mears benannte Kriterium [15] angeführt, das auf der stationären Energiebilanz an einem einzelnen Katalysatorpartikel beruht. Die Kritikpunkte konnten zwar durch theoretische begründete Abschätzungen zurückgewiesen werden [16], dennoch kann nur die vollständige Lösung des Zweiphasenmodells eine endgültige Klärung bieten.

Wie schon von Wicke [6] betont wurde, hängt die Qualität der Modellergebnisse ganz entscheidend von den für die Berechnung verwendeten Koeffizienten ab, die konsistent, d. h. zueinander passend sein müssen. Im folgenden soll der aktuelle Stand der Modellbildung anhand von aus der Literatur entnommenen Gleichungen und Koeffizientensätzen aufgezeigt werden. Neben der Frage nach ein- oder zweiphasiger Modellierung sollen auch die Auswirkungen der unterschiedlichen Ansätze für den radialen Wärmetransport und den Wandwärmeübergang beleuchtet werden.

## Das Einphasenmodell

Festbettreaktoren (Abb. 1), deren Wand mit einer Flüssigkeit konstanter Temperatur gekühlt ist, lassen

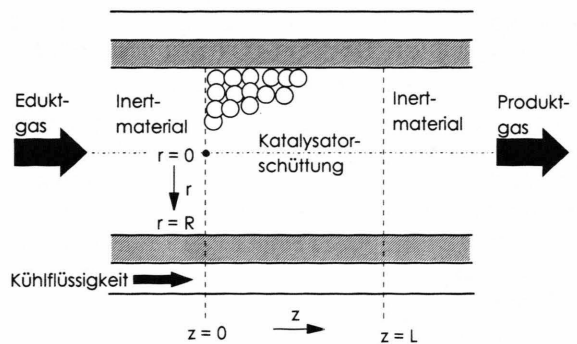


Abb. 1. Schematischer Aufbau eines wandgekühlten Festbettreaktors.

sich für nicht zu große Temperaturdifferenzen zwischen Gas und Katalysator durch das einfachere zu handhabende Einphasenmodell beschreiben, bei dem feste und gasförmige Phase zu einer einzigen, quasi-homogenen Phase zusammengefaßt werden. Die Modellgleichungen bestehen aus einer Energie- und einer Stoffbilanz in differentieller Formulierung:

Energiebilanz

$$[\varepsilon Q_f c_{pf} + (1 - \varepsilon) Q_s c_{ps}] \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \lambda_r^{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \lambda_z^{\text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - Q_f w c_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_0} \dot{r}_{(T,y)} |\Delta_R H|, \quad (1)$$

Stoffbilanz:

$$\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} = -w \frac{\partial y}{\partial z} + D_z^{\text{eff}} \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + D_r^{\text{eff}} \left[ \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial y}{\partial r} \right] + \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_0} \frac{M}{Q_f} \dot{r}_{(T,y)}. \quad (2)$$

Die Lösung dieser Gleichungen erfolgte für die von Haidegger [11] durchgeführten Experimente unter Beachtung folgender Randbedingungen auf der Reaktorachse und im Ein- und Auslauf des Reaktors:

$$\text{Einlauf } (z = 0): \quad T = T_e, \quad y = y_e, \quad (3)$$

$$\text{Auslauf } (z = L): \quad \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = 0, \quad (4)$$

$$\text{Reaktorachse } (r = 0): \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial y}{\partial r} = 0. \quad (5)$$

Im Einlauf wurden die experimentell eingestellten Werte für die Reaktortemperatur und die Konzentration des Reaktanden vorgegeben. Für adiabate Reaktoren wird im Auslauf ( $z = L$ ) üblicherweise Gradientenfreiheit in axialer Richtung ( $\partial/\partial z = 0$ ) vorausgesetzt. Beim wandgekühlten Reaktor ist die Situation im Auslauf schwieriger zu beurteilen, weshalb in (4) die zweiten Ableitungen zu Null gesetzt wurden.

Die radial durch die Reaktorwand an das Kühlmittel fließenden lokalen Wärmeströme wurden nach drei verschiedenen Varianten berechnet. Diese bestehen aus verschiedenen Kombinationen vom Strömungsverlauf im Reaktor und mathematischem Ansatz für den Wärmeübergang zwischen Katalysatorschüttung und Rohrwand.

$$\text{Variante 1: } \dot{q}_w = \alpha_w (T(R) - T_w) \quad (6)$$

bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit über dem

Querschnitt des Reaktors. (Klassisches Modell für den Wandwärmeübergang.)

$$\text{Variante 2: } \dot{q}_w = \alpha_w (T(R) - T_w)$$

bei ungleichmäßiger Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit unter Beachtung der Randgängigkeit in Wandnähe.

$$\text{Variante 3: } \dot{q}_w = -\lambda_r^{\text{eff}} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -\lambda_w \left( \frac{\partial T_w}{\partial r} \right) \quad (7)$$

bei ungleichmäßiger Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit unter Beachtung der Randgängigkeit in Wandnähe.

Das Ergebnis der in [17] ausführlich dargestellten Vergleiche zwischen Rechnung und Experiment war, daß eine befriedigende Übereinstimmung nur dann erreicht werden konnte, wenn die in Wandnähe vorhandenen höheren Strömungsgeschwindigkeiten berücksichtigt und die Wandwärmeströme durch Variante 3 berechnet wurden. Nur diese Bedingung für den Wandwärmeübergang stellt sicher, daß an der Wand keine unrealistischen Temperatursprünge mit erheblicher Auswirkung auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und damit auf das Gesamtverhalten des Reaktors auftreten. Die Bedingung (7) nach Variante 3 erzwingt die Übereinstimmung von Reaktor- und Wandtemperatur bei  $r = R$ . Für die Lösung der Gleichungen wurde eine radiale Verteilung der Strömung nach [18] vorausgesetzt.

## Das Zweiphasenmodell

Zweiphasenmodelle bieten gegenüber den Einphasenmodellen den Vorteil, eine physikalisch plausible Beschreibung der einzelnen Wärmetransportvorgänge zu beinhalten. Die Trennung zwischen fester und fluider Phase bedingt jedoch mehr als doppelt so viele Modellkoeffizienten als für das Einphasenmodell benötigt werden.

Bereits 1972 untersuchte Eigenberger [19, 20] das stationäre und instationäre Verhalten von adiabaten und gekühlten Festbettreaktoren mit Hilfe eines eindimensionalen Zweiphasenmodells. Zur Simulation der radialen Wärmeverluste verwendete dieser Autor einen pauschalen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Reaktor- und Wandtemperatur. Als ein besonders wichtiges Ergebnis dieser Arbeit stellte sich heraus, daß zu Erzielung eines realistischen Systemver-

haltens die Einbeziehung einer axialen Wärmeleitfähigkeit erforderlich ist. Eigenberger ordnete den Wärmeleitwert der festen Phase zu. Seitdem wurden die Zweiphasenmodelle verfeinert, insbesondere im Hinblick auf die Transportprozesse in radialer Richtung. Über die im Zweiphasenmodell benötigte große Zahl von Transportkoeffizienten liegen heute wesentlich gesichertere Kenntnisse vor, so daß eine numerische Simulation der am wandgekühlten Reaktor gewonnenen Versuchsergebnisse ohne Anpassung von Koeffizienten möglich ist.

Bei dem hier zugrunde liegenden Modell handelt es sich um einen zweidimensionalen Ansatz, der axiale und radiale Dispersion in Gas und Feststoff berücksichtigt. Die Modellgleichungen basieren auf den getrennten Energiebilanzen für Gas- und Feststoff, sowie einer Einphasen-Stoffbilanz für den eingesetzten Reaktanden. Letztere Schreibweise ergibt sich aus der meßtechnisch bedingten Formulierung der Reaktionsrate als effektiver Größe, die den Stoffübergang zwischen beiden Phasen bereits mit einbezieht. Die beiden Energiegleichungen sind über einen Wärmeübergangsterm gekoppelt, der Reaktionsterm verknüpft die Stoffbilanz und die Energiebilanz der festen Phase.

Energiebilanz der Gasphase:

$$\varepsilon \varrho_f c_{pf} \frac{\partial T_f}{\partial t} = \lambda_{zf} \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} + \lambda_{rf} \left[ \frac{\partial^2 T_f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_f}{\partial r} \right] - \varrho_f w c_{pf} \frac{\partial T_f}{\partial z} + \alpha_p a_s (T_s - T_f). \quad (8)$$

Energiebilanz der festen Phase:

$$(1 - \varepsilon) \varrho_s c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_{zs} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \lambda_{rs} \left[ \frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right] - \alpha_p a_s (T_s - T_f) + \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_0} \dot{r}_{(T_s, y)} |A_R H|. \quad (9)$$

Stoffbilanz:

$$\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} = -w \frac{\partial y}{\partial z} + D_z^{\text{eff}} \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + D_r^{\text{eff}} \left[ \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial y}{\partial r} \right] + \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_0} \frac{M}{\varrho_f} \dot{r}_{(T_s, y)}. \quad (10)$$

Die Bilanzgleichungen werden für folgende Randbedingungen der fluiden und festen Phase gelöst:

Reaktorachse ( $r = 0$ ):

$$\frac{\partial T_f}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial y}{\partial r} = 0. \quad (11)$$

Reaktorwand ( $r = R$ ):

$$-\lambda_{rf} \left( \frac{\partial T_f}{\partial r} \right) = \alpha_{wf} (T_f - T_w), \\ -\lambda_{rs} \left( \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) = \alpha_{ws} (T_s - T_w), \quad \frac{\partial y}{\partial r} = 0. \quad (12)$$

Einlauf ( $z = 0$ ):

$$T_f = T_e, \quad T_s = T_e, \quad y = y_e. \quad (13)$$

Auslaufzeit ( $z = L$ ):

$$\frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = 0. \quad (14)$$

Auch hier wurde wieder im Auslauf die abgeschwächte Bedingung  $\partial^2/\partial z^2 = 0$  und auf der Reaktorachse die Symmetriebedingung angesetzt. Im Einlauf wurden die von Haidegger [11] gemessenen Werte für  $T_f = T_s = T_e$  und die Konzentration von Ethan  $y_e$  als Eintrittsbedingung vorgegeben. Der Wärmeübergang zwischen Schüttung und Wand erfolgt getrennt über die feste und fluide Phase, so daß im Unterschied zum quasihomogenen Modell nun mehr zwei Randbedingungen an der Rohrwand erforderlich sind (12).

Für die numerischen Rechnungen wurden folgende Koeffizienten verwendet, die zum größten Teil der Arbeit von Dixon und Cresswell [21] entnommen wurden. Es wurden ermittelt:

1. die axiale und radiale Feststoffleitfähigkeit ( $\lambda_{zs} = \lambda_{rs}$ ) nach Zehner und Schlünder (1970) [22],
2. die axiale Dispersion der Gasphase  $\lambda_{zf}$  aus der zugehörigen Peclet-Zahl

$$\frac{1}{\text{Pe}_{zf}} = \frac{0.73 \varepsilon}{\text{Re}_p \text{Pr}} + \frac{0.5}{\left( 1 + \frac{9.7 \varepsilon}{\text{Re}_p \text{Pr}} \right)}, \quad (15)$$

3. die radiale Dispersion der Gasphase  $\lambda_{rf}$  aus der zugehörigen Peclet-Zahl

$$\frac{1}{\text{Pe}_{rf}} = \frac{1}{10} + \frac{2/3 \varepsilon}{\text{Re}_p \text{Pr}}. \quad (16)$$

Die von Dixon und Cresswell angegebene Korrelation für den Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_p$  zwischen Partikeln und Gas wurde durch die Korrelation nach Gunn [23] ersetzt, die sich, im Unterschied zu der von Dixon und Cresswell vorgeschlagenen, auf Dispersionsmodelle bezieht, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden.



$$\text{Nu}_p = (7 - 10\varepsilon + 5\varepsilon^2)(1 + 0.7\text{Re}_p^{0.2}\text{Pr}^{1/3}) + (1.33 - 2.4\varepsilon + 1.2\varepsilon^2)\text{Re}_p^{0.7}\text{Pr}^{1/3} \quad (17)$$

Fast identische Werte für  $\alpha_p$  liefert auch die Korrelation nach Gnielinski [24].

Ein etwas diffizileres Problem liegt in der Ermittlung der nach (12) getrennt angegebenen Koeffizienten  $\alpha_{wf}$  und  $\alpha_{ws}$  für den insgesamt an die Rohrwand übergehenden Wärmestrom. Auch in diesem Punkt folgen wir den Vorschlägen von Dixon und Cresswell [21] mit

$$\text{Nu}_{wf} = \frac{0.06}{\delta_w^2} \text{Pr}^{1/3} \text{Re}_p^{0.75} \quad (\text{für Kugeln } \delta_w = 0.5) \quad (18)$$

und

$$\text{Bi}_{ws} = 2.12 \frac{R}{d_p} \quad (19)$$

zur Berechnung von  $\alpha_{wf}$  und  $\alpha_{ws}$ , mit der Besonderheit, daß für  $\text{Bi}_{ws} \geq 10$  der Wärmeübergang zwischen Partikeln und Wand als unendlich gut angesehen werden kann. Für unseren Experimentalreaktor war das Verhältnis  $R/d_p = 5$ , so daß nach diesen Aussagen mit  $\text{Bi}_{ws} \rightarrow \infty$  in unseren Rechnungen die Feststofftemperatur an der Wand gleich der Wandtemperatur ( $T_s(R) = T_w$ ) ist.

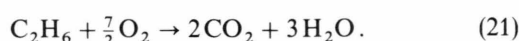
In einer späteren Arbeit wurde dieser zwischen der festen Phase und der Reaktorwand angegebene Wert für  $\text{Bi}_{ws}$  von Melanson und Dixon [25] korrigiert. Die dargestellten Meßwerte (Fig. 7 aus [25]) wurden für  $4 \leq D/d_p \leq 12$  durch die Beziehung

$$\text{Bi}_{ws} = 0.25 \left( \frac{D}{d_p} \right)^2 - 1.5 \left( \frac{D}{d_p} \right) + 4 \quad (20)$$

beschrieben. Beide Ansätze werden für die Rechnungen mit dem Zweiphasenmodell verwendet, wobei sich zeigen wird, daß der Ansatz  $T_s(R) = T_w$  zu einer besseren Übereinstimmung mit den Meßergebnissen führt.

Die in den Rechnungen verwendeten Stoffdaten sind in Tab. 1 aufgelistet. Haidegger [11] verwendete als Modellreaktion die Totaloxidation von Ethan an

einem Pd-beschichteten Katalysator:



Die formalkinetischen Daten der Reaktion finden sich in [17]. Bei allen Berechnungen kamen die von Vortmeyer und Schuster [18] veröffentlichten funktionalen Zusammenhänge für die radiale Porositäts- und Geschwindigkeitsverteilung zur Anwendung. Der Einfluß des Temperaturfeldes auf das Strömungsfeld wurde nicht berücksichtigt, da er im allgemeinen als gering angesehen wird [26, 27].

## Ergebnisse und Diskussion

In den Abb. 2 bis 5 werden die gemessenen Temperatur- und Konzentrationsprofile der Versuche 3g und 3e aus [17] mit den Ergebnissen der Modellrechnungen nach dem Ein- und Zweiphasenmodell miteinander verglichen. Dargestellt sind die Temperatur- und Konzentrationsverläufe in der Reaktormitte und in unmittelbarer Wandnähe. Angesichts der Tatsache daß alle für die Rechnung benötigten Koeffizienten der Literatur entnommen wurden, ist die Übereinstimmung zwischen beiden Modellrechnungen als hervorragend zu bezeichnen. Auch die Meßwerte insbesondere im vorderen Teil des Reaktors einschließlich der Temperatur des hot spot stimmen gut mit den Rechnungen überein. Im Unterschied zu den Einphasenrechnungen lassen sich den Lösungen des Zweiphasenmodells die Temperaturdifferenzen zwischen Fluid und Feststoff entnehmen. Für die Reaktionsbedingungen des in Abb. 2 und 3 dargestellten Experiments 3g [17] sind die größten Temperaturdifferenzen zu erwarten, was auch der Grund dafür ist, daß dieses Experiment für die Darstellung in diesem Aufsatz ausgewählt wurde. Die in Abb. 6 erfolgte Auftragung der entlang der Reaktorachse errechneten Temperaturunterschiede zwischen Fluid und Feststoff zeigt einen Maximalwert von  $\Delta T = 6$  K im Bereich der Reaktionsfront. In allen anderen Bereichen des Reaktors sind die Differenzen wesentlich geringer, was besonders gut durch Abb. 7 verdeutlicht wird, wo in einem Längsschnitt des Reaktors die Verläufe konstanter  $\Delta T$ -Werte für  $\Delta T = 2, 4, 5$  und  $6$  K eingezeichnet wurden. Beim Experiment 3e [17], dessen Nachrechnung mit wiederum sehr guter Übereinstimmung zwischen den Lösungen des Ein- und Zweiphasenmodells in den Abb. 4 und 5 gezeigt wird, ergeben sich maximale

Tab. 1. Verwendete Stoffdaten.

$c_{pf}$	= 1064	J/(kg K)	$\text{Re}_p$	= 32	—
$c_{ps}$	= 1587	J/(kg K)	$y_e$	= 0.005	—
$D$	= 0.04	m	$\varepsilon_0$	= 0.4	—
$d_p$	= 0.004	m	$\lambda_f$	= 0.0497	W/(m K)
$E_a$	= 94470	J/mol	$\lambda_s$	= 0.22	W/(m K)
$\Delta_R H$	= -1427750	J/mol	$\varrho_f$	= 0.535	kg/m <sup>3</sup>
$L$	= 0.16	m	$\varrho_s$	= 932	kg/m <sup>3</sup>
$\text{Pr}$	= 0.72	—			

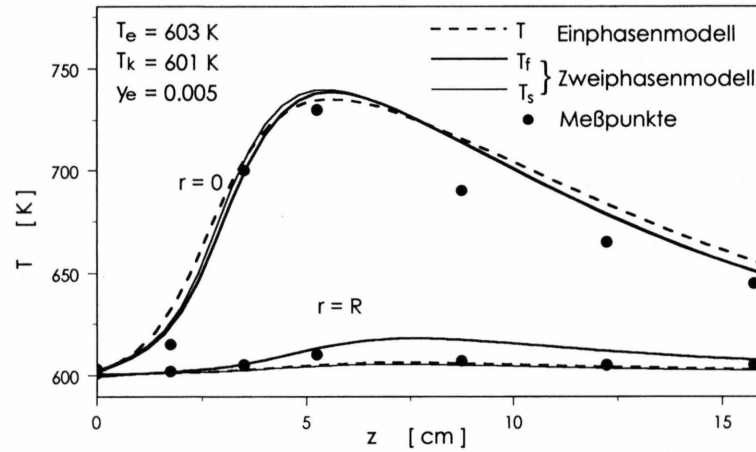


Abb. 2. Vergleich der mit Einphasen- und Zweiphasenmodell errechneten Temperaturverläufe mit Meßdaten von Haidegger auf der Reaktorachse und an der Wand (Experiment 3g aus [17]).

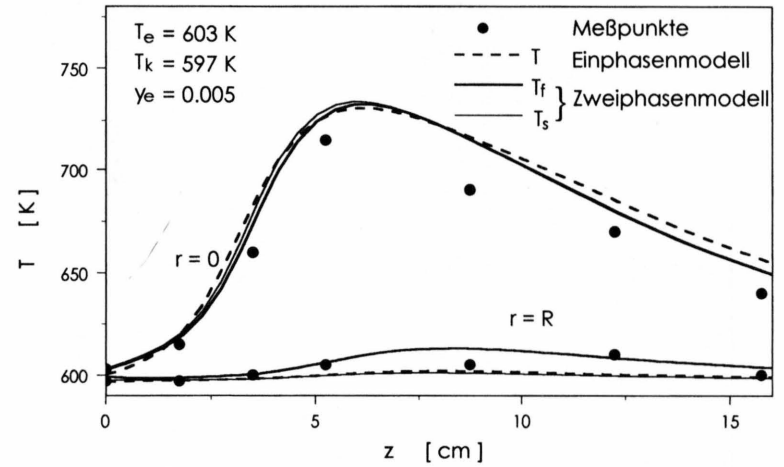


Abb. 4. Vergleich der mit Einphasen- und Zweiphasenmodell errechneten Temperaturverläufe mit Meßdaten von Haidegger auf der Reaktorachse und an der Wand (Experiment 3e aus [17]).

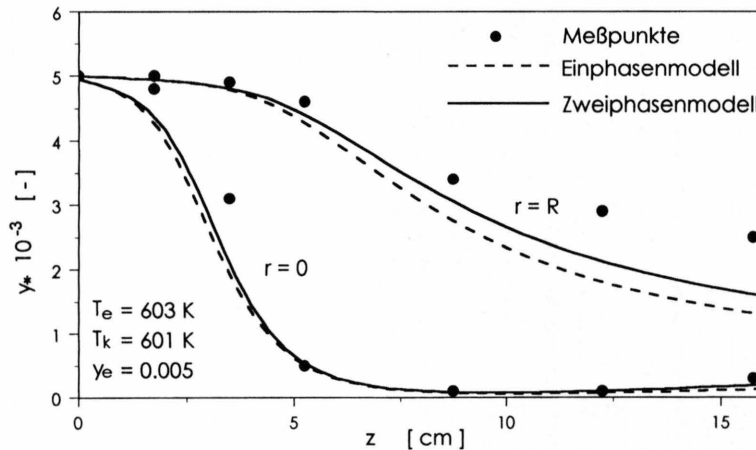


Abb. 3. Vergleich der errechneten und gemessenen Konzentrationsverläufe für Experiment 3g aus [17].

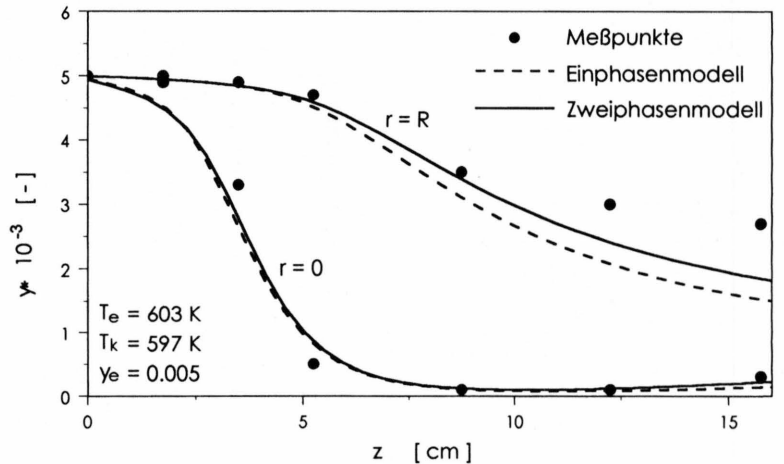


Abb. 5. Vergleich der errechneten und gemessenen Konzentrationsverläufe für Experiment 3e aus [17].

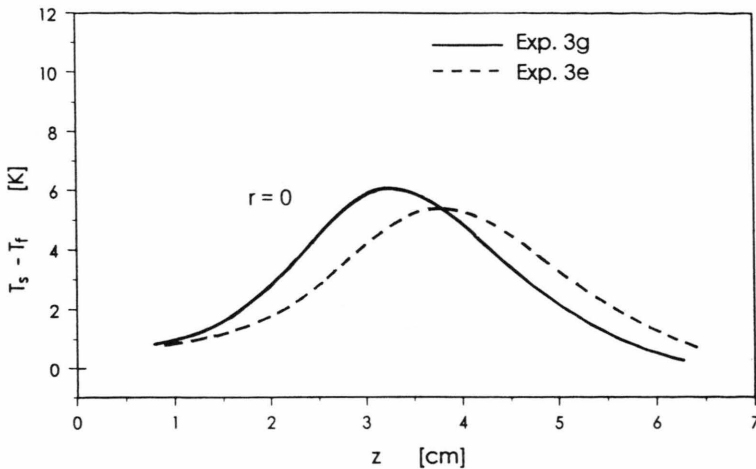


Abb. 6. Mit dem Zweiphasenmodell berechnete Temperaturdifferenzen zwischen Feststoff und Fluid ( $T_s - T_f$ ) auf der Reaktorachse für Experiment 3g und 3e aus [17].

Temperaturdifferenzen auf der Reaktorachse von  $\Delta T = 5$  K, wie die Auftragung in Abb. 6 zeigt.

Eine Überraschung bietet der Verlauf von Fluid und Feststofftemperatur (Abb. 2 und 4) in unmittelbarer Wandnähe. Es zeigt sich, daß die Fluidtemperatur in unmittelbarer Wandnähe oberhalb der Feststofftemperatur liegt. Dieser Umkehreffekt beginnt bei einem Abstand von der Wand von weniger als  $d_p/2$ . Zur Zeit neigen wir dazu, diesen Effekt als Modelldefizit zu bezeichnen, das auf der Gleichsetzung von Wand- und Feststofftemperatur als Folge der Randbedingung  $Bi_{ws} \rightarrow \infty$  beruht. In einem späteren Aufsatz revidieren Melanson und Dixon [25] diese Aussage und empfehlen eine Biot-Zahl, die sich nach (20) errechnen läßt. Für unsere experimentellen Bedingungen mit  $D/d_p = 10$  errechnet sich  $Bi_{ws} = 14$  anstelle des bisher verwendeten Wertes von  $Bi_{ws} \rightarrow \infty$ . Deshalb wurden auch Rechnungen durchgeführt mit einem nach  $Bi_{ws} = 14$  errechneten Wandwärmeübergangskoeffizienten für die feste Phase. Die Ergebnisse sind in den Abb. 8 und 9 aufgetragen. Während nunmehr auch direkt an der Reaktorwand die Feststofftemperatur oberhalb der Gastemperatur liegt, beobachtet man eine Verschlechterung in der Wiedergabe der experimentellen Daten. Wie schon in [17] bei der Lösung des quasihomogenen Modells gefunden wurde, ergibt sich also auch für das Zweiphasenmodell die interessante Schlußfolgerung, daß mathematische Ansätze für die

Berechnung des Wärmeübergangs zwischen Schüttung und Rohr, die für den Feststoff einen Temperatursprung beinhalten, im Bereich unserer Messungen bei  $Re_p = 32$  zur Simulation der in [17] publizierten Versuchsergebnisse nicht geeignet sind und zu größeren Abweichungen zwischen Meß- und Simulationsergebnissen führen. Der dem Feststoff mehr oder weniger künstlich – d. h. bedingt durch den Wandwärmeübergangskoeffizienten – aufgeprägte Temperatursprung erzeugt in der Rechnung zu hohe Katalysatortemperaturen mit entsprechend größeren Reaktionsraten, als diese unter Versuchsbedingungen tatsächlich vorliegen. Das Gesamtsystem des Reaktors reagiert darauf in der Rechnung sehr sensibel und führt zu großen Abweichungen von den gemessenen Temperatur und Konzentrationsprofilen.

Abschließend wird in Abb. 10 gezeigt, wie das Zweiphasenmodell darauf reagiert, wenn das bei den Rechnungen bisher immer verwendete ungleichmäßige Strömungsprofil durch ein Strömungsprofil mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit (plug flow) ersetzt wird. Der Effekt ist wie bei den Lösungen des quasihomogenen Modells in [17] unübersehbar. Mit einer Zunahme des berechneten Temperaturmaximums ist eine ganz erhebliche Verschiebung des Temperaturverlaufes in Längsrichtung bei gleichzeitig starker Abweichung von den gemessenen Profilen zu beobachten.

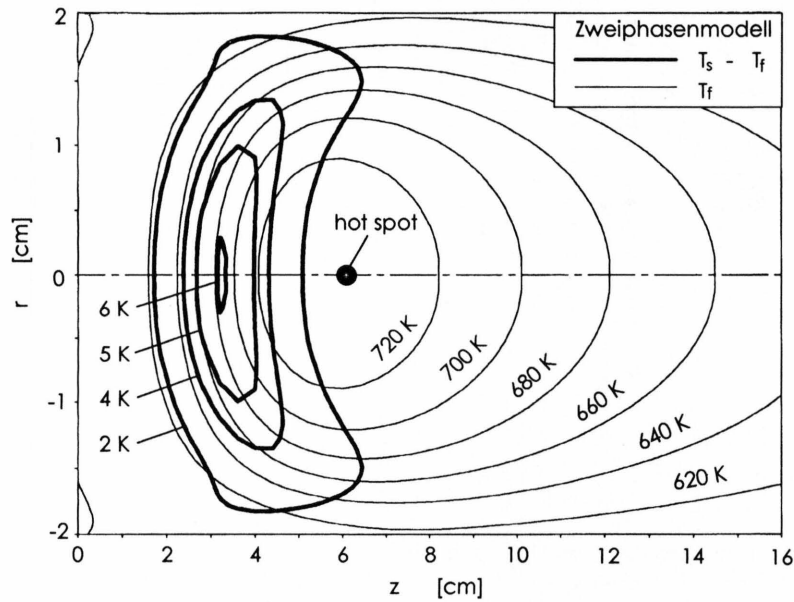


Abb. 7. Mit dem Zweiphasenmodell berechnete Temperaturdifferenzen ( $T_s - T_f$ ) für Experiment 3g aus [17] als Höhenlinien im Längsschnitt des Reaktors.

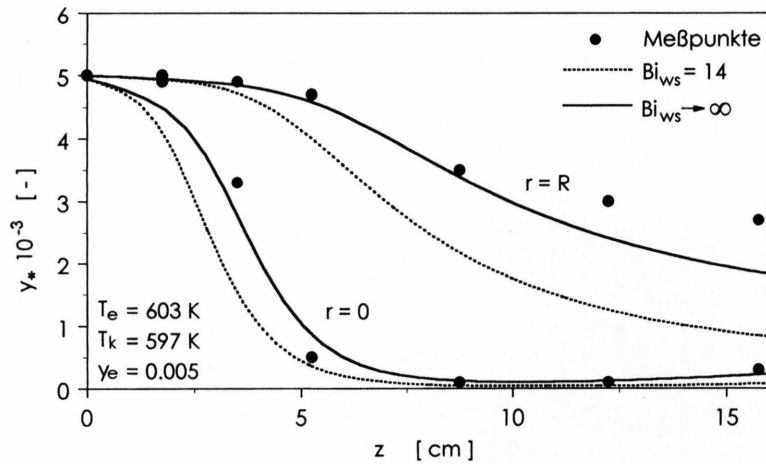


Abb. 9. Errechnete Konzentrationsverläufe bei unterschiedlichen Randbedingungen für den Wärmeübergang zwischen Feststoff und Wand (Experiment 3e aus [17]).

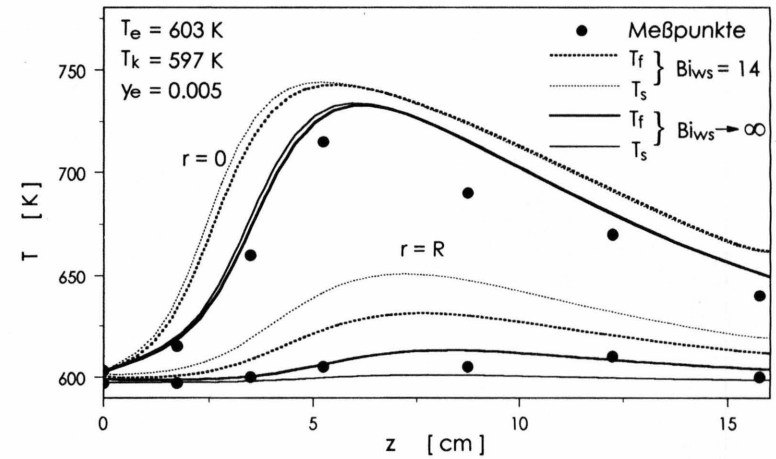


Abb. 8. Lösung des Zweiphasenmodells mit unterschiedlichen Randbedingungen für den Wärmeübergang zwischen Feststoff und Wand (Experiment 3e aus [17]).

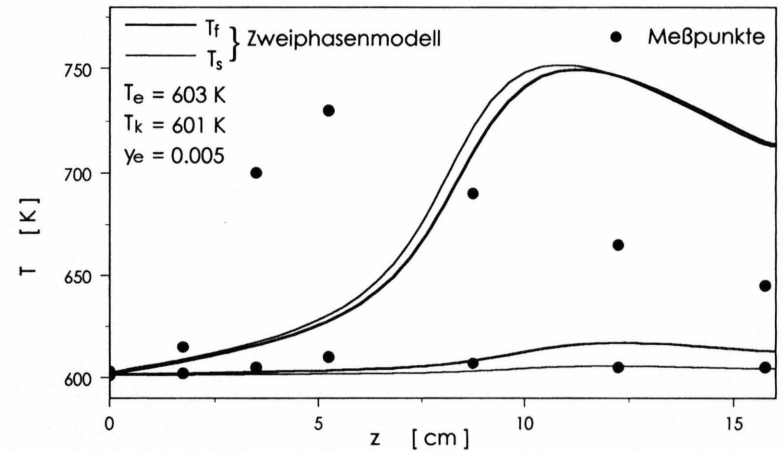


Abb. 10. Vergleich der mit dem Zweiphasenmodell unter Annahme von plug flow errechneten Temperaturverläufe mit Meßdaten von Haidegger auf der Reaktorachse und an der Wand (Experiment 3g aus [17]).



## Zusammenfassung

Die ohne Anpassung von Koeffizienten erhaltenen Lösungen des Zweiphasenmodells zur Simulation eines wandgekühlten Festbettreaktors mit exothermer Reaktion ergaben für die ungünstigen Versuchsbedingungen und eine Reynolds-Zahl von  $Re_p = 32$  maximale Temperaturdifferenzen von 6 K in einem räumlich kleinen Bereich des Reaktors. Deshalb überrascht es nicht, wenn die Lösungen des Ein- und Zweiphasenmodells zu praktisch übereinstimmenden Ergeb-

nissen führen. Außerdem werden die in vorangegangenen Publikationen [10, 17] gemachten Erfahrungen bestätigt und vertieft, daß für den Erfolg der Modellierung zum einen die Vorgabe eines Strömungsprofils erforderlich ist, das die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in Wandnähe berücksichtigt, und daß zum anderen für den Wärmeübergang zwischen Wand und Katalysatorfüllung ein Ansatz gefunden wird, der in den Modellrechnungen nicht zu einer überhöhten Katalysatortemperatur in unmittelbarer Wandnähe führt.

- [1] E. Wicke, Verfahrenstechnik Z. VDI-Beiheft **3**, 85 (1939).
- [2] E. Wicke u. W. Brötz, Chem. Ing. Tech. **21**, 219 (1949).
- [3] E. Wicke, Zeitschr. f. Elektrochemie. Ber. d. Bunsengesellschaft f. physik. Chemie **60**, 774 (1956).
- [4] E. Wicke u. D. Vortmeyer, Zeitschr. f. Elektrochemie. Ber. d. Busengesellschaft f. physik. Chemie **63**, 145 (1959).
- [5] G. Padberg u. E. Wicke, Chem. Engng. Sci. **22**, 1035 (1967).
- [6] E. Wicke, Physical phenomena in catalysis and gas-solid surface reactions. Advances in chemistry **109**, 183 (1972).
- [7] H. Beusch, P. Fieguth u. E. Wicke, Chem. Ing. Tech. **44**, 445 (1972).
- [8] E. Wicke, Chem. Ing. Tech. **46**, 365 (1974).
- [9] O. Kalthoff u. D. Vortmeyer, Chem. Engng. Sci. **35**, 1637 (1980).
- [10] D. Vortmeyer u. R. P. Winter, Chem. Ing. Tech. **55**, 312 (1983).
- [11] E. Haidegger, Der radiale Wärmetransport in wandgekühlten Festbettreaktoren mit exothermer chemischer Reaktion, Dissertation, TU München (1990).
- [12] T. Daszkowski, Strömung, Stoff- und Wärmetransport in schüttungsgefüllten Rohren, Dissertation, Uni. Stuttgart 1991.
- [13] E. Tsotsas u. E. U. Schlünder, Chem. Engng. Sci. **45**, 819 (1990).
- [14] K. R. Westerterp, W. De Jong u. G. H. W. Van Benthim, Chem. Engng. Sci. **48**, 2669 (1993).
- [15] D. E. Mears, J. catal. **20**, 127 (1971).
- [16] D. Vortmeyer u. E. Haidegger, Chem. Engng. Sci. **48**, 2670 (1993).
- [17] D. Vortmeyer u. E. Haidegger, Chem. Engng. Sci. **46**, 2651 (1991).
- [18] D. Vortmeyer u. J. Schuster, Chem. Engng. Sci. **38**, 1691 (1983).
- [19] G. Eigenberger, Chem. Engng. Sci. **27**, 1909 (1972).
- [20] G. Eigenberger, Chem. Engng. Sci. **27**, 1916 (1972).
- [21] A. G. Dixon u. D. L. Cresswell, AIChE J. **25**, 663 (1979).
- [22] P. Zehner u. E. U. Schlünder, Chem. Ing. Tech. **42**, 933 (1970).
- [23] D. J. Gunn, Int. J. Heat Mass Transfer **21**, 467 (1978).
- [24] V. Gnielinski, vt Verfahrenstechnik **12**, 363 (1978).
- [25] M. M. Melanson u. A. G. Dixon, Int. J. Heat Mass Transfer **28**, 383 (1985).
- [26] T. Daszkowski u. G. Eigenberger, Chem. Engng. Sci. **47**, 2245 (1992).
- [27] D. Vortmeyer, P. Wagner u. E. Haidegger, Chem. Engng. Sci. **47**, 1325 (1992).