

Mobile Rührkessel-Technikumsanlage zur Untersuchung von Gas-Flüssig-Reaktionen

Dr. Heinz-Dieter Obermeyer, Dr. Hans-Jürgen Reinhardt

1. Einleitung und Zielstellung

Der erweiterte oder neue Einsatz technischer Gase in Verfahrensschritten der chemischen Reaktionstechnik erfordert umfangreiche experimentelle Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab, bevor das Verfahren in den technischen Maßstab umgesetzt werden kann. Die technischen Gase, die für Reaktionen zum Einsatz kommen, sind z. B. Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Mit der von Linde entworfenen und gebauten mobilen Technikumsanlage können Gas-Flüssig-Reaktionen, die für die chemische oder pharmazeutische Industrie von Bedeutung sind, ausführlich untersucht werden. Aus den gewonnenen Daten zur Kinetik und Hydrodynamik lassen sich über Programme zur Prozeßsimulation Aussagen über das Verhalten einer großtechnischen Anlage treffen.

Werden bereits bestehende Prozesse untersucht, sind hier vor allem die Erhöhung der Kapazität, die Verbesserung der Ausbeute und die Reduzierung der Nebenproduktbildung von Interesse.

2. Aufbau der Technikumsanlage und technische Beschreibung

In *Bild 1* ist das Schema der Anlage dargestellt.

Der Reaktor wird mit einer Hochdruckdosierpumpe mit flüssigem Edukt beschickt. Die Reaktionsgase werden über Massendurchflußmesser und Stellventile dosiert. Um den Aufbau einer explosionsfähigen Atmosphäre im Kopfraum zu verhindern, wird dieser mit Stickstoff inertisiert. Die notwendige Stickstoffmenge wird über die online gemessene Sauerstoffkonzentration im Abgas geregelt. Ein externer Kreislauf ermöglicht eine stärkere Durchmischung und die Abfuhr von Reaktionswärme. Zudem ist es möglich, in diesen Kreislauf auch Reaktionsgase zu dosieren.

Die Temperaturführung im Reaktor erfolgt mit einer Temperiereinheit, die den Mantel und eine Spirale im Innenraum des Reaktors heizt bzw. kühlt. Weiterhin ist im externen Kreislauf zum Reaktor ein zusätzlicher Wärmetauscher eingebaut.

Als Option ist eine Kryokondensation zur Rückgewinnung organischer Stoffe im

Abgas vorgesehen.

Zur Gewährleistung eines einfachen Transportes wurde ein modularer Aufbau der Technikumsanlage gewählt. Drei Module bilden den Kern der Anlage:

- Vorlagebehälter mit Speisepumpen und Gasdosierung
- Rührkesselreaktor mit äußerem Kreislauf
- Behälter zur Produktauskreisung und Temperierung.

Die drei Module sind für den Einsatz im Ex-Bereich der Zone 1 ausgelegt.

Die Steuerung der Anlage erfolgt über das Prozeßleitsystem (PLS) Freelance 2000.

Der Bedienschrank, der MSR-Schrank und der Elektroschrank sind außerhalb des Ex-Bereiches aufgestellt.

Die Anlage ist für Versuche im Temperaturbereich von -80 °C bis 250 °C und bis zu einem Druck von 100 bar einsetzbar.

Die Reaktionsführungen Batch-, Semi-batch- und kontinuierlicher Betrieb sind möglich. *Bild 2* zeigt die Gesamtansicht der Anlage.

3. Beschreibung der Hauptkomponenten

3.1 Reaktor

Der Reaktor das Herzstück der Anlage ist in Bild 3 zu sehen. Er ist für einen Druck bis zu 100 bar ausgelegt und für Temperaturen zwischen -80 °C und $+250\text{ °C}$. Zur Temperierung hat der Reaktor einen Temperiermantel und zusätzlich eine Spirale im Inneren, um Reaktionswärme sicher abzuführen und Temperaturen genau einhalten zu können.

Weiterhin enthält der Reaktor einen Rührer mit stufenloser Drehzahlregelung. Auf die Rührerwelle können unterschiedliche Rührer aufgesetzt werden. Dadurch ist es möglich, die beste Rührerart und -anordnung zur Verteilung des Reaktionsgases im Reaktor zu ermitteln. Der Gaseintrag in den Reaktor ist über einen Ringverteiler über dem Reaktorboden oder eine Lanze möglich. Des weiteren kann das Reaktionsgas im externen Kreislauf zum Reaktor vor einem statischen Mischer eingetragen werden. Zur visuellen Veranschaulichung der Gasverteilung ist ein Schauglas installiert. Alle wesentlichen Anschlüsse, die zum Betreiben des Rührkesselreaktors notwendig sind, wurden im Reaktorkopf angebracht. Dadurch konnte der Reaktorkopf

fest in einem Rahmen montiert werden, so dass das Öffnen und Schließen des Reaktors durch Absenken und Herauffahren des unteren Reaktorteils mit minimalem Aufwand erfolgen kann.

Im Reaktorkopf sind folgende 11 Anschlüsse angebracht:

- Manometer
- Thermofühler
- Füllstandsmessung
- Heizspirale Ein- und Austritt
- Reaktionsgas-Lanze
- Begasungsring
- Abgas
- Kreislauf Rücklauf
- Kopfrauminertisierung und
- ein zusätzlicher Dosierstutzen.

Weiterhin ist der Antrieb für den Rührer am Reaktorkopf angeordnet.

3.2 Peripherie

Zur Versorgung des Reaktors mit Flüssigprodukt dient eine Hochdruckdosierpumpe, die in einem Volumenstrom von 5 bis 50 l/h geregelt werden kann, und die einen maximalen Druck von 100 bar erreicht. Das Einsatzprodukt liegt in einem 50 l Behälter vor, der isoliert und über den Mantel beheizbar ist. Die Kreislaufpumpe kann ebenfalls im Bereich von 5 l/h bis 50 l/h geregelt werden. Bei den Pumpen handelt es sich um Membranpumpen mit Verstellgetriebe und Frequenzumformer zur

Realisierung des weiten Einsatzbereiches. Es können gleichzeitig zwei Gase dosiert werden. Die Gasdosierung erfolgt über pneumatisch angesteuerte Regelventile, wobei der Massenstrom jeweils durch einen Massendurchflussmesser erfaßt wird. Zur Inertisierung wird Stickstoff in den Kopfraum des Reaktors mittels Massendurchflussmesser und Regelventil dosiert. Ein Sauerstoffanalysator mit Dosierpumpe, Filter und Durchflussmesser (siehe Bild 4) überwacht die Sauerstoffkonzentration.

3.3 Mess-, Steuer- und Regelungstechnik

Die Regelung der Anlage erfolgt über das PLS Freelance 2000. Die Durchführung von Versuchen kann prinzipiell über zwei Wege geschehen. Es stehen hierfür zwei Bedienoberflächen zur Verfügung. Die erste zeigt das Schema der Anlage mit allen Stellgliedern. An den einzelnen Stellgliedern können über ein Einblendmenü die Sollwerte vorgegeben oder es kann von Automatikbetrieb auf Handbetrieb umgeschaltet werden. Diese Fahrweise ermöglicht sehr viele Eingriffe durch den Betreiber. Das setzt aber voraus, dass sich der Bediener der Anlage genau überlegt hat, wie er die Anlage fahren will und welche Betriebszustände erreicht werden müssen. Er startet die Anlage am Bildschirm und muß die richtige Abfolge der Befehle vorher festgelegt haben.

Die zweite Bedienoberfläche ist eine Ablaufkette. Der Bediener wird Schritt für Schritt durch den Versuch geführt und muß bei jedem Schritt eine vorgeschriebene Handlung quittieren (z. B. Reaktionsgas angeschlossen?), entscheiden zwischen zwei Alternativen (z. B. Batch oder kontinuierlich) oder einen Sollwert vorgeben (z. B. Durchfluß, Druck, Temperatur, Drehzahl).

3.4 Erfassung der Betriebszustände und Messwerte

Die Messwerte von 22 einzelnen Messstellen werden vom PLS kontinuierlich erfasst und können am Bildschirm oder über einen Farbdrucker in Grafikform als Funktion der Zeit angezeigt werden. Über ein Zusatzmodul werden alle 10 s von den 22 Messstellen Archivwerte abgespeichert. Diese Archivwerte stehen zur weiteren Bearbeitung und Versuchsauswertung zur Verfügung.

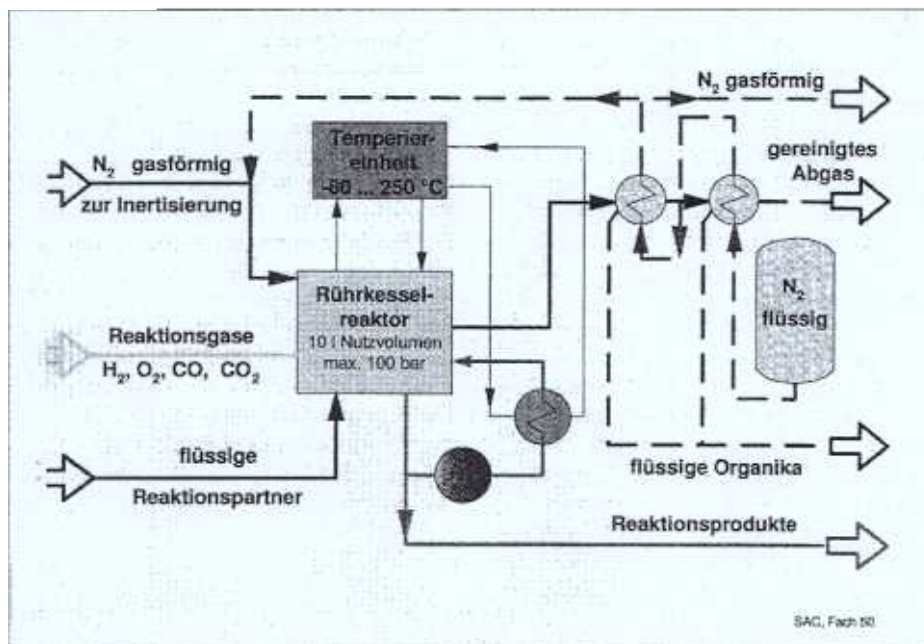


Bild 1 Schema der Technikanlage

4. Erfahrungen bei der Inbetriebnahme

Bei der Inbetriebnahme traten neben einigen fertigungsbedingten Mängeln im wesentlichen folgende zwei Probleme auf. Es hat sich gezeigt, dass über die Abgasleitung Flüssigkeit aus dem Reaktor ausgezogen wird, die zu einem Ausfall des Sauerstoffanalysators führte und zudem die Massenbilanz verfälschte. Mit einem Flüssigkeitsabscheider nach dem Abgaskühler und einer separaten Leitung zurück in den Reaktor konnte dieses Problem behoben werden.

Weiterhin war eine stabile Regelung der Gasdosierung nicht möglich. Deshalb wurden die Messbereiche der Durchflussmesser nach unten erweitert und bei den Ventilen der k_v -Wert angepaßt. Nach diesen Maßnahmen war von Beginn an eine stabile Regelung möglich.

Durch die Automatisierung und Messwert-erfassung kann der Bedienungsaufwand für die Versuchsdurchführung gering gehalten werden.

5. Einsatzgebiete

Die Versuchsanlage ist zur Untersuchung von homogenen und heterogen-katalytischen Gas-Flüssig-Reaktionen geeignet. Vorrangig wird sie für folgende Reaktionen eingesetzt:

- Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff angereicherter Luft oder Sauerstoff
- Hydrierungen
- Reaktionen mit Kohlendioxid und in überkritischem Kohlendioxid
- Tieftemperatursynthesen.

Sie ermöglicht sowohl grundsätzliche Untersuchungen als auch die Ermittlung der Kinetik und Untersuchungen zum Einfluß des Stofftransportes auf den Reaktionsablauf.

Vielfältig sind die Möglichkeiten des Gas-eintrages und der Durchmischung:

- Gaseintrag über Gasverteilungseinrichtungen (Begasungslanze, Begasungsring) in der flüssigen Phase unterhalb des Rührers
- Gaseintrag in den Gasraum oberhalb der flüssigen Phase und über eine Hohlwelle des Rührers

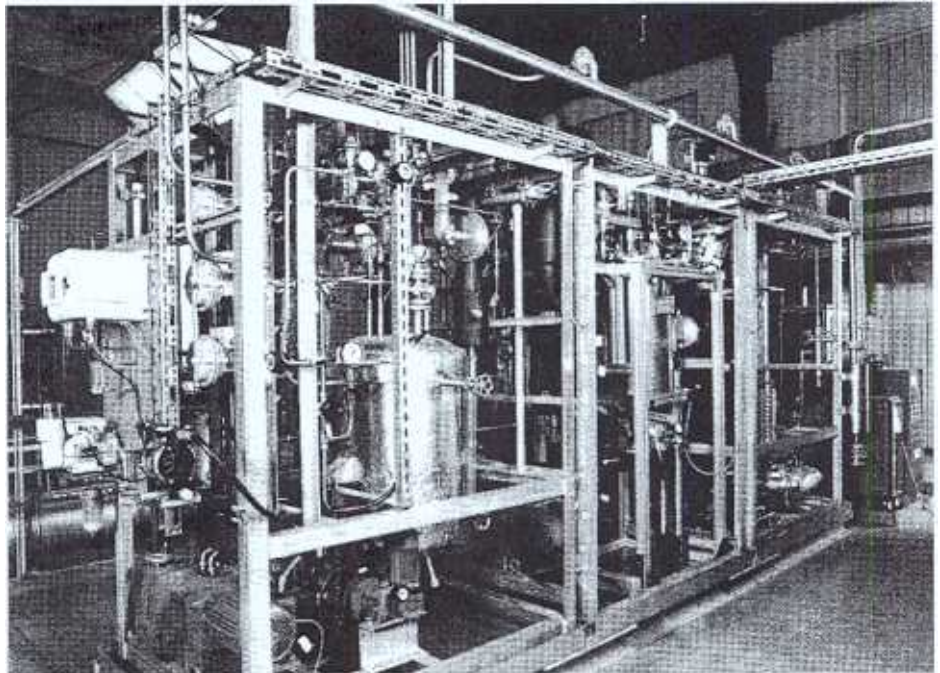


Bild 2 — Gesamtansicht der Technikumsanlage

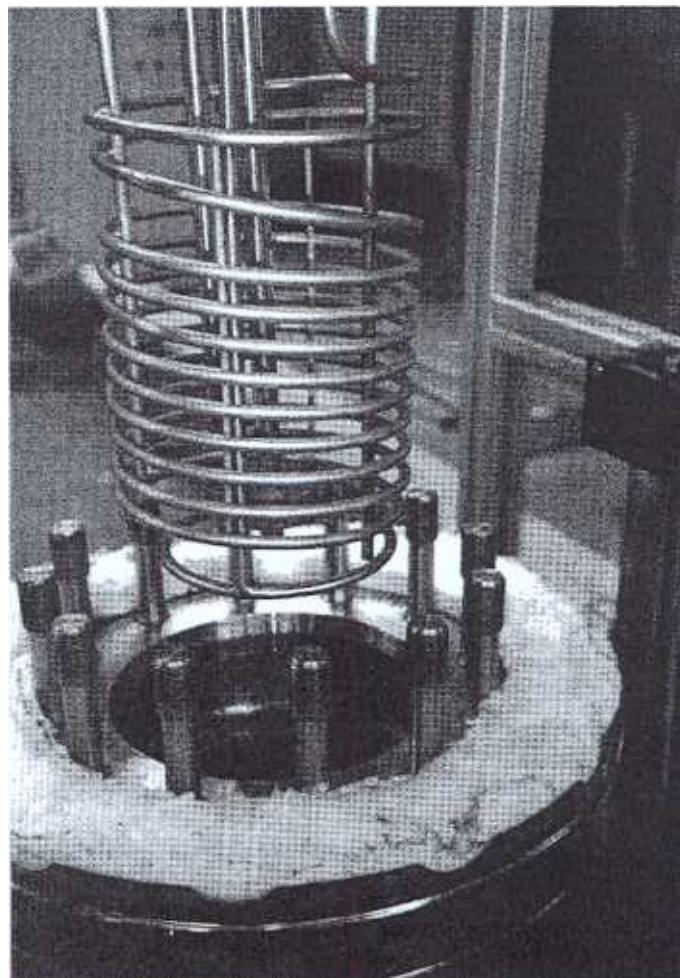


Bild 3 — Reaktor mit Einbauten vor der Einbindung in die Technikumsanlage

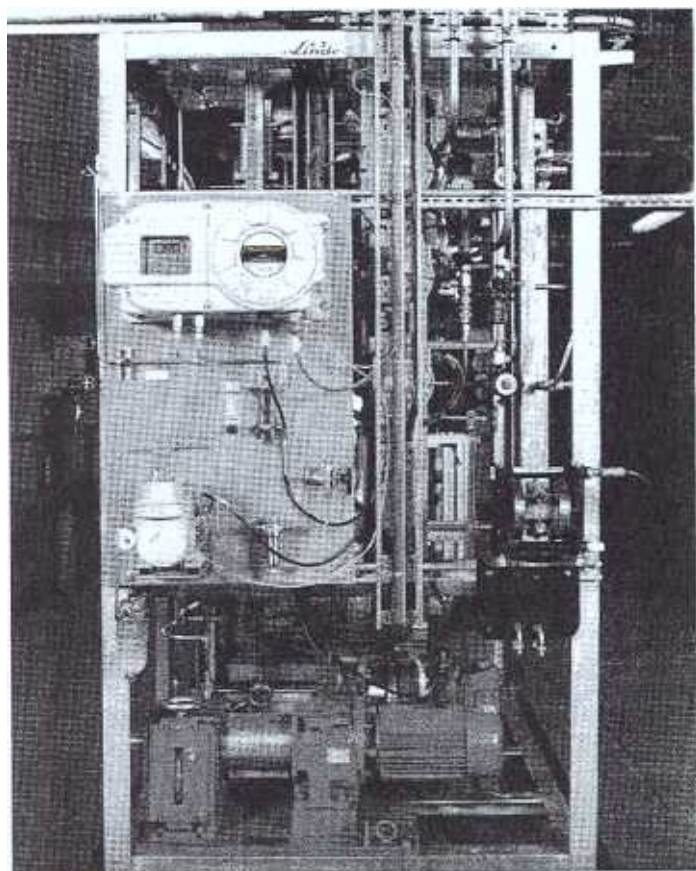


Bild 4 — Sauerstoffanalysator für Ex-Zone 1 mit Dosierpumpe, Filter und Durchflußmesser; daneben hinter der Leiste die Gasdosierventile; unten die Flüssigprodukt-pumpen

- Gaseintrag vor dem statischen Mischer im äußeren Kreislauf.

Weiterhin können folgende Rührer eingesetzt werden:

- Impeller- Rührer
- Turbinenrührer
- Scheibenrührer
- Wendelrührer
- Propellerrührer.

6. Untersuchung von Oxidationsreaktionen

Der Einsatz von Sauerstoff für Oxidationsreaktionen erfreut sich zunehmender Anwendung. Die Hauptgründe sind die Möglichkeiten der Erhöhung des Durchsatzes und der Ausbeute bei Oxidationsprozessen durch Sauerstoffanreicherung der Oxidationsluft sowie die Entwicklung, dass für neue Prozesse zunehmend Sauerstoff anstelle von Luft oder auch anderen Oxidationsmitteln eingesetzt wird.

Die mit dem Sauerstoffeinsatz allgemein erreichbaren Effekte können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Höherer Durchsatz bei gleicher Anlagengröße durch Verringerung des inerten Stickstoffdurchsatzes
- Höhere Temperaturen in der Reaktionsmasse oder gleicher Umsatz bei niedrigeren Temperaturen
- Höhere Reaktionsgeschwindigkeiten infolge der höheren Sauerstoffkonzentration
- Teilweise höhere Selektivität des Oxidationsprozesses
- Senkung der Abgasmengen
- Verringerung des Energieverbrauchs.

Weiterhin kann Sauerstoff zunehmend bedarfsgerechter und preiswerter zur Verfügung gestellt werden.

Auf Grund dieser Entwicklung wird die Technikumsanlage zuerst zur Untersuchung von homogen-katalytischen Oxidationsreaktionen, die auch eine große technische Bedeutung haben, eingesetzt. Die Testung der Versuchsanlage erfolgte zunächst im Batch- Betrieb mit der Oxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid. Mit diesen Untersuchungen sollten aber auch die Effekte der Sauerstoffanreicherung der Oxidationsluft auf Umsatz und

Selektivität dieser Reaktion untersucht werden. Die Cumoloxidation ist ein Teilprozess des Herstellungsverfahrens für Phenol. Sie wurde im Temperaturbereich von 110 °C bis 130 °C und bei einem Druck von 3 bar bis 5 bar untersucht.

Nach den beschriebenen Änderungen an der Abgasleitung und bei der Sauerstoffdosierung gelang es, gut reproduzierbare Versuchsergebnisse zu erzielen. Typische Konzentrationsverläufe zeigt Bild 5. Auf Bild 5 ist die Cumolhydroperoxidkonzentration als Funktion der Reaktionszeit für einen Sauerstoffgehalt der Oxidationsluft von 21 Vol.-%, 24 Vol.-% und 27 Vol.-% dargestellt. Man erkennt, dass je nach Reaktionszeit bis zu 20% höhere Konzentrationen an Cumolhydroperoxid bei einem Sauerstoffgehalt von 27 Vol.-% möglich sind. Aufgrund der interessanten Versuchsergebnisse soll der Einfluß des Sauerstoffgehaltes detaillierter untersucht werden.

7. Zusammenfassung

Es wurde eine mobile Technikumsanlage zur komplexen Untersuchung von Gas-Flüssig- Reaktionen konzipiert und realisiert. Die wichtigsten technischen Daten sind:

- Druck: ≤ 100 bar
- Temperatur: -80 °C bis 250 °C
- Nutzvolumen des Reaktors: 10 l.

Diese Versuchsanlage ist breit einsetzbar. Sie kann sowohl für Oxidationsreaktionen als auch bei Hydrierungen und Reaktionen mit Kohlenmonoxid und Kohlendioxid für Grundsatzuntersuchungen, zur Ermittlung der Kinetik und zur Bestimmung des Einflusses des Stofftransportes zur Anwendung kommen. Da es sich um eine mobile Anlage handelt, kann sie auch im Bypass-Betrieb einer technischen Anlage betrieben werden.

Die Versuchsanlage wurde zur Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffanreicherung der Oxidationsluft auf die Oxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid eingesetzt. Erste Versuchsergebnisse zeigen, daß durch die Sauerstoffanreicherung der Umsatz erhöht werden kann.

Mit dieser Technikumsanlage hat die Werksgruppe Technische Gase ein wichtiges Werkzeug geschaffen, um mit Kunden und gegebenenfalls auch direkt bei Kunden neue Gaseanwendungen zu erschließen.

Ben und in einem Maßstab vorzuführen, von dem aus die Übertragung auf Anlagen technischer Größe unter Nutzung der Prozesssimulation erfolgen kann.

Wir danken der CHEMTEC LEUNA GmbH für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeiten.

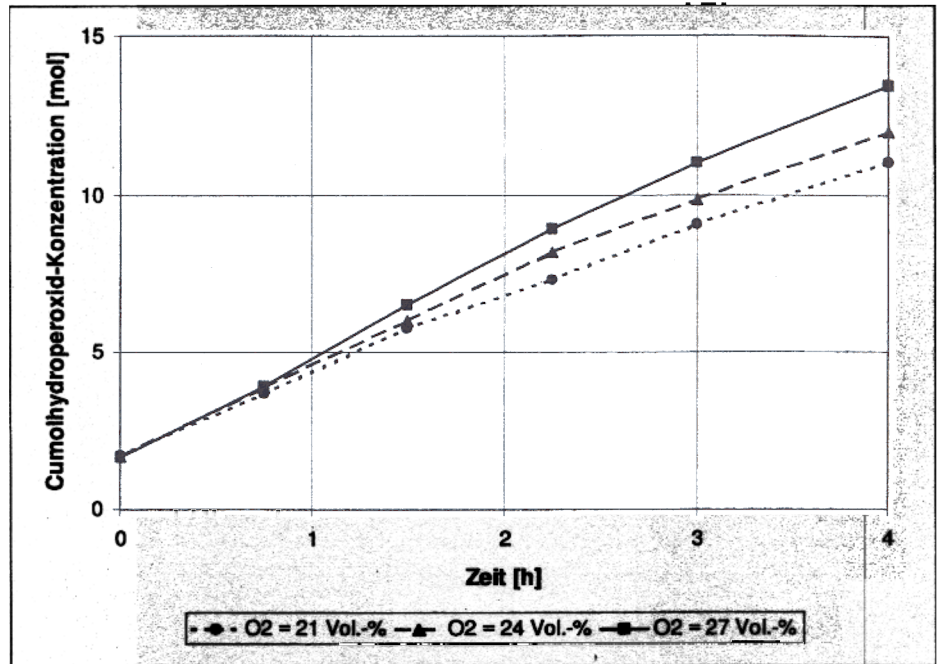


Bild 5 Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Konzentration des Cumolhydroperoxids bei 120 °C