



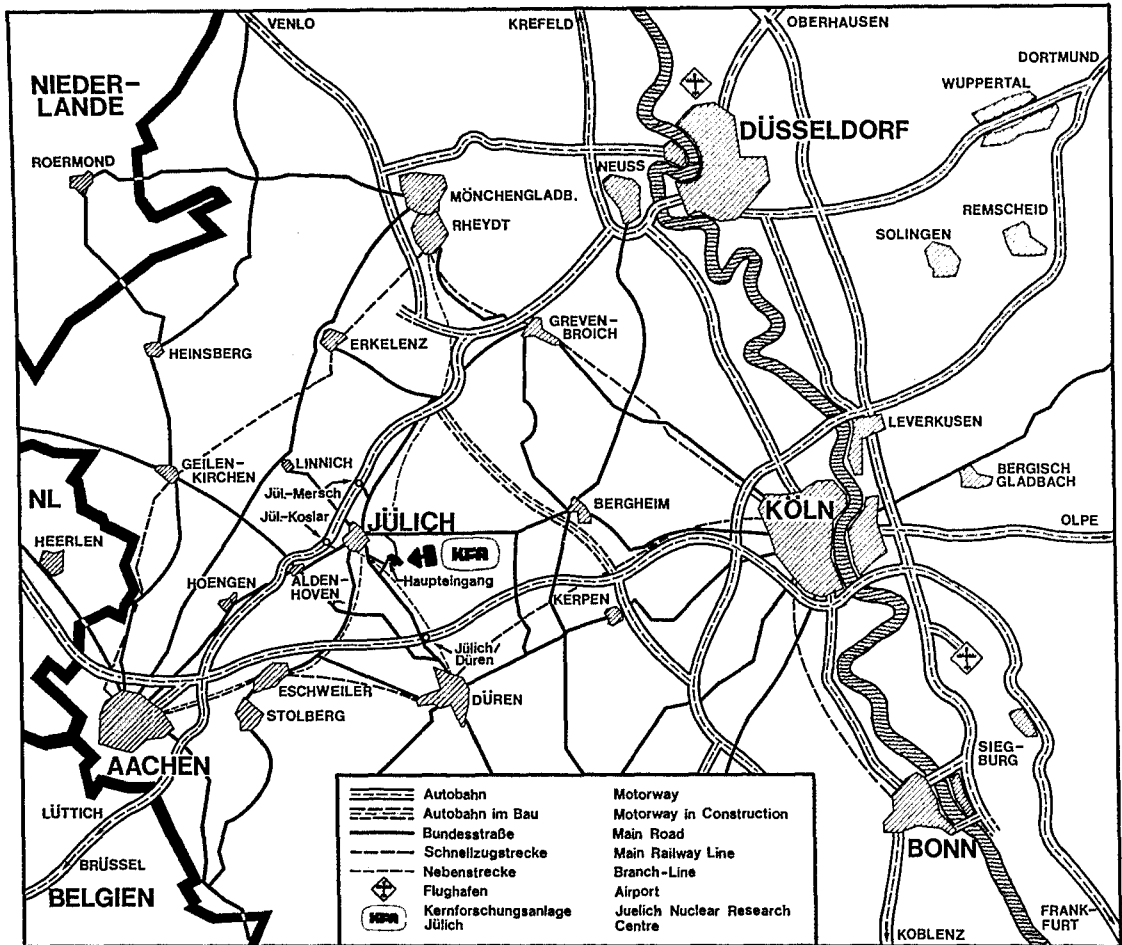
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH
Institut für Reaktorbauelemente

**Experimentelle Untersuchungen
zur Kinetik
der Schwefeltrioxid-Spaltung**

von

E. Savvidis

Jül - 1669
August 1980
ISSN 0366 - 0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1669
 Institut für Reaktorbauelemente Jül - 1669

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/611 · Telex: 833556 kfa d

EXPERIMENTAL INVESTIGATION ABOUT THE KINTEC
OF SULFURTRIOXID-SPLITTING

BY
E. SAVVIDIS

ABSTRACT

The splitting of the SO_3 ($\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$) is the key reaction of the thermochemical cycle process of the sulfuric acid group. In this work the experimental investigation about the kinetic of this reaction is presented. The experiments were carried out in a streaming tube wich was used as a differential reactor.

There were also investigated the homogenous and the heterogenous katalytic reaction in the temperature range between 750 to 950 °C and the pressure range between 1 to 37 bars. The evaluation of the results were made using the exponential, Hinshelwood and porous model.

In the appendix of this work are also presented the basic calculations for the lay-out of the SO_3 -splitting reactors.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Die SO_3 -Spaltung im Rahmen der thermochemischen Kreisprozesse	3
2.1 Allgemeines über die thermochemischen Kreisprozesse	3
2.2 Die Kreisprozesse der Schwefelsäurefamilie	3
2.3 Überblick über die SO_3 -Spaltung	6
2.3.1 Kinetische Untersuchungen von Brecher u. Farbmann	7
2.3.2 Kinetische Untersuchungen von Flamm u. v. Velzen	8
2.3.3 Kinetische Untersuchungen von Russel u. Normann	8
2.3.4 Kinetische Untersuchungen von Berger	9
2.4 Aufgabenstellung für die eigenen Untersuchungen	10
3. Theoretische Grundlagen	11
3.1 Stöchiometrie und Thermodynamik	11
3.2 Grundgleichungen der Kinetik	11
3.2.1 Der Exponentialansatz	12
3.2.2 Der Hinshelwoodansatz	14
3.2.3 Das Porenmodell	15
4. Experimentelle Untersuchungen zur SO_3 -Spaltung	23
4.1 Versuchsplanung und Versuchsverfahren	23
4.2 Versuchsanlagen	24
4.2.1 Die Niederdruck-Anlage (ND)	24
4.2.2 Die Hochdruck-Anlage (HD)	25
4.2.3 Versuchsvorbereitung	27
4.3 Die Meßanordnung	27
4.3.1 Das Reaktionsvolumen (VR)	28
4.3.2 Die Temperaturmessung	29
4.3.3 Der Reaktionsdruck	29
4.3.4 Die Einspeisegase (SO_2 , O_2 und N_2)	29
4.3.5 Zusammensetzung des Prozeßgases vor und hinter dem Katalysator	30
4.4 Bilanzierung der gewählten Meßanordnung	32
4.5 Fehlerabschätzung	35

	<u>Seite</u>
5. Beschreibung der Versuchsergebnisse	38
5.1 Die homogene SO_3 -Spaltung	38
5.2 Die heterogene SO_3 -Spaltung	41
5.2.1 Die heterogene SO_3 -Spaltung im Exponentialansatz	42
5.2.2 Die heterogene SO_3 -Spaltung im Ansatz von Hinshelwood	44
5.2.3 Die heterogene SO_3 -Spaltung im Porenmodell	46
5.3 Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren	49
6. Zusammenfassung	51
Anhang: Auslegung von SO_3 -Spaltungsreaktoren aufgrund gewonnener Erkenntnisse	53
Symbolverzeichnis	63
Literaturverzeichnis	67
Bilder	71

1. Einleitung

Angesichts der knapper werdenden Erdöl- und Erdgasvorräte der Erde, sind Anstrengungen zur technischen Erzeugung anderer Energieträger erforderlich.

Eine mögliche Alternative zur Schließung der für die kommenden Jahre zu erwartenden Energielücke stellt die Nutzung der Kernenergie dar.

Besondere Bedeutung fällt in diesem Zusammenhang dem Hochtemperaturreaktor (HTR) zu. Er kann wie auch andere Kernkraftwerke, zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Darüber hinaus kann er wegen der hohen Kühlgastemperatur von ca. 950 °C auch den Wärmebedarf chemischer Prozesse decken. So wird die Einkopplung von Wärme auf hohem Temperaturniveau bei der endothermen Methanreformierung mit Wasserdampf erfolgreich eingesetzt /1/. Auf diese Weise kann Kernwärme in einem Fernenergienetz (EVA-ADAM-System /2/) eingespeist, oder bei der hydrierenden Kohlevergasung verwendet werden. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für HTR-Kernwärme wird in der thermochemischen Spaltung von Wasser gesehen.

Der bei der Wasserspaltung gewonnene Wasserstoff ist in diesem Zusammenhang ein "umweltfreundlicher Energieträger"; hat kostengünstige Speicherungs- und Transporteigenschaften und vergrößert die Standortunabhängigkeit und Auslastung von Kernkraftwerken.

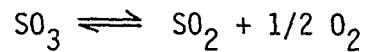
Die direkte thermische Spaltung von Wasser erfordert Temperaturen oberhalb 4000 °C. Im Bereich technischer Temperaturen wie sie von Kernreaktoren geliefert werden ($9 < 1000$ °C), läuft die Wasserspaltung über die Umwandlung von Kernenergie in elektrischen Strom und nachfolgender Elektrolyse ab. Nach /3/ ist in sogenannten "thermochemischen Kreisprozessen", durch mehrstufiges, chemisches Umwandeln der Energie, "direkt" die Spaltung von Wasser möglich.

Diese thermochemischen Kreisprozesse bestehen im Prinzip aus einer Folge von chemischen Reaktionen, in denen bis auf das Edukt Wasser (H_2O) und die Produkte Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) alle anderen Stoffe im chemischen Kreislauf verbleiben.

Aus einer Vielzahl von Prozeßvorschlägen /4/ haben einige Gruppen (sog. Familien) besondere Bedeutung gewonnen; hierzu zählt die Schwefelsäure-Familie.

Bei Kreisprozessen der Schwefelsäurefamilie wird bei der endothermen SO_3 -Spaltung Wärme bei hoher Temperatur eingekoppelt. Thermodynamik und Kinetik der SO_3 -Spaltung beeinflussen die Prozeßführung und letztendlich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die homogene und die heterogen katalytische Spaltung von SO_3 zu SO_2 und $1/2 \text{O}_2$



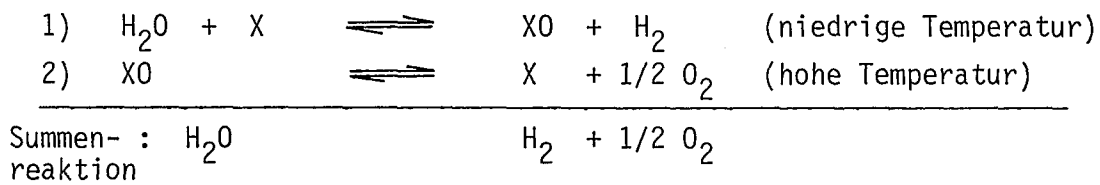
bei Drücken bis 40 bar und Temperaturen bis 950°C untersucht werden. Dazu werden Experimente durchgeführt und es wird versucht, die Meßergebnisse mit Hilfe von halbempirischen mathematischen Beziehungen allgemein verwendbar darzustellen.

Insgesamt soll die vorliegende Arbeit die Grundlagen zur Auslegung eines SO_3 -Spaltungsreaktors mit technischen Abmessungen bei verschiedenen Betriebsparametern liefern.

2. Die SO₃-Spaltung im Rahmen der thermochemischen Kreisprozesse

2.1 Allgemeines über die thermochemischen Kreisprozesse

Das Prinzip der thermochemischen Kreisprozesse zur Wasserspaltung beruht auf eine Folge chemischer Reaktionen, bei denen bis auf das Edukt (H₂O) und die Produkte (H₂ und 1/2 O₂) alle beteiligten Reaktionskomponenten im System verbleiben. Der prinzipielle Ablauf eines thermochemischen Kreisprozesses ist aus Bild 1 ersichtlich. Die Mindestreaktionsfolge ist:



Während man am Anfang der Entwicklung nach einem Kreislaufmittel X suchte, das die oben angegebene Reaktionsfolge erfüllen sollte, ist man heute der Meinung, daß der Prozeß mehr als zweistufig sein muß /5/, /6/.

Das bedeutet für den Kreisprozeß, es werden weitere Zwischenreaktionsstufen mit entsprechenden Zwischenprodukten erforderlich.

In sogenannten Hybrid-Prozessen wird die Abtrennung von H₂ (Chemiereaktor 2 in Bild 1) teilweise oder ganz mit elektrischem Strom durchgeführt.

Der thermodynamische Vergleich von Wasserspaltprozessen gelingt über einen von Knoche /7/ eingeführten Wirkungsgrad.

$$\eta = \frac{\Delta \dot{H}}{\dot{Q}}$$

$\Delta \dot{H}$: Enthalpiestromdifferenz der synthetischen Gase
 $\dot{Q}$: Gesamt-Wärmestrombedarf

Im Hinblick auf die Forderungen nach einem günstigen Wirkungsgrad und einem wirtschaftlich günstigen technischen Verfahren, sind zahlreiche Forscher /8/, /9/, /10/, /11/ und /12/ der Meinung, daß die Prozesse der H₂SO₄-Familie einen guten Kompromiß bieten.

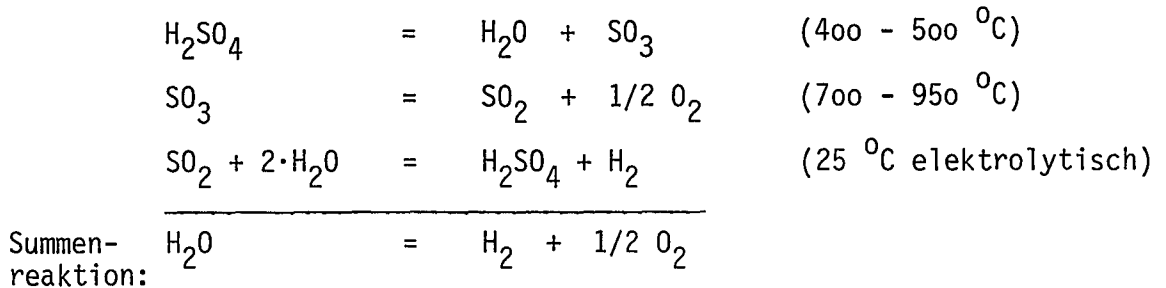
2.2 Die Kreisprozesse der Schwefelsäurefamilie

Bei Kreisprozessen, in denen die SO₃-Spaltung eingesetzt wird, haben vier Prozeßvorschläge an Bedeutung gewonnen.

Diese sind:

I. Der Mark 11-Prozeß (Westinghouse-USA)

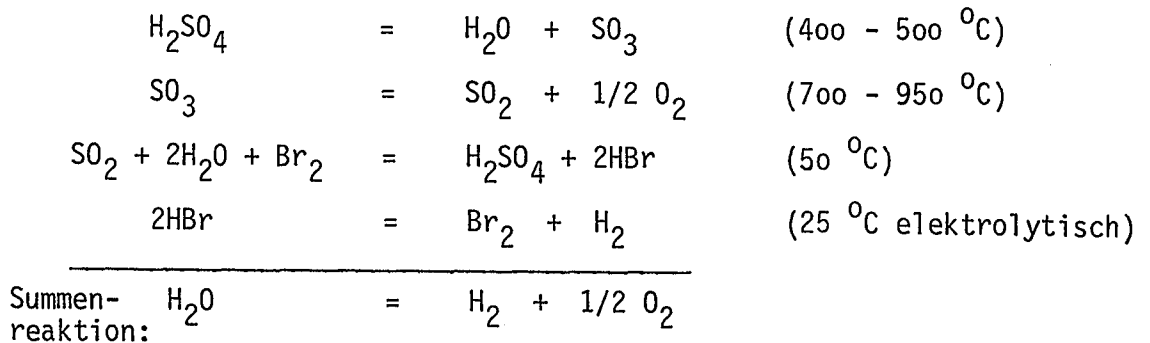
Dieses als Mark 11- oder Westinghouse-Prozeß genannte Verfahren ist ein dreistufiger thermochemisch-elektrolytischer-Kreisprozeß mit den Hauptreaktionen:



Technische und ökonomische Untersuchungen über diesen Prozeß liegen von Westinghouse /13/, /14/, /15/ und JRC-Ispra /16/ vor.

II. Der Mark 13-Prozeß (JRC-Ispra-Italien)

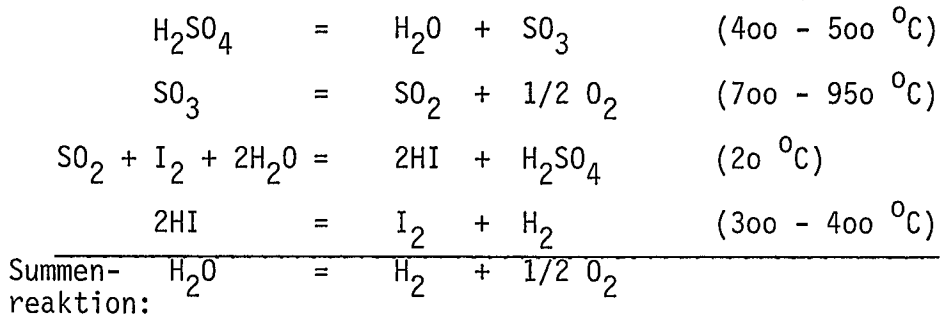
Eine typische Variante eines weiteren dreistufigen Prozesses stellt der von JRC-Ispra entwickelte Mark 13-Prozeß dar.



Die drei Teilreaktionen und z.T. auch die Trennverfahren dieses Hybridprozesses wurden labormäßig bei 1 bar Gesamtdruck in JRC-Ispra untersucht und in einer Kostenstudie für eine H_2 -Produktion von $10^5 \text{ m}^3/\text{h}$ ($= 1.275 \text{ GJ/h}$) kalkuliert /16/.

III. Der Mark 16-Prozeß (General Atomic-USA)

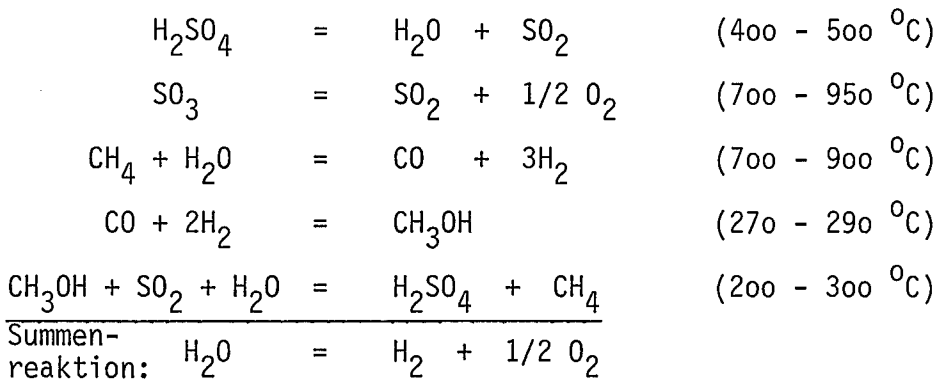
Ein weiterer dreistufiger Prozeß ist der von General-Atomic (GA) verfolgte Mark 16-Prozeß.



Auch hier sind Laboruntersuchungen zu den einzelnen Reaktionsschritten durchgeführt worden; bisher ist jedoch nichts über einen funktionsfähigen geschlossenen Kreislauf bekannt geworden /17/.

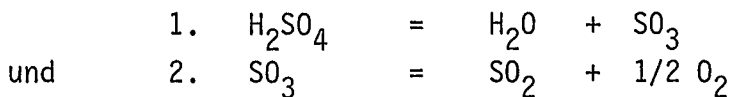
IV. Der Methan-Methanol-Schwefelsäure (TH-Aachen-BRD)

Die Reaktionsfolge dieses Prozesses ist



Dieser vierstufige rein thermochemische Kreisprozeß wurde von Schulten und Behr /18/ vorgeschlagen und von der Firma Lummus /19/ in einer technisch-ökonomischen Studie diskutiert. Experimentelle Untersuchungen zu den einzelnen Reaktionen sind eigens für diesen Prozeß nicht durchgeführt worden. Kenntnisse über technische Anlagen zur Methanreformierung mit Wasserdampf /1/ und zur Methanolsynthese /20/ liegen vor.

Allen diesen Prozessen sind zwei Reaktionen gemeinsam:



Die Schwefelsäure wird nach der 1. Reaktionsgleichung bei Drücken $p = 40$ bar im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 $^\circ\text{C}$ fast vollständig gespalten.

Die SO_3 -Spaltung ist eine Schlüsselreaktion aller oben genannten Prozesse. Sie ist bislang nicht ausreichend bei niedrigen Drücken und überhaupt nicht bei Drücken $p > 3$ bar (abs) untersucht worden.

2.3 Literaturübersicht zur SO_3 -Spaltung

Die Reduktion von SO_3 zu SO_2 hat etwa seit 1932 bei der Aufarbeitung von Abfallschwefelsäure Eingang in der Industrie gefunden. Erstmals erfand Hechenbleikner /21/ ein Verfahren zur "Säurespaltung bei mäßigen Temperaturen", bei dem Gemische aus Schwefelsäure und organischen Substanzen zwischen 200 und 600 °C zu SO_2 und Koks umgesetzt wurden.

In der Folgezeit wurde das Verfahren vielfältig modifiziert. Wichtige Weiterentwicklungen sind die Verfahren nach Bartholomew /22/, /23/, Ross und Wilde /24/, /25/, Lichtfield /26/, /27/ und Miley /28/, /29/. Alle diese Folgeprozesse arbeiten bei Temperaturen zwischen 200 und 700 °C und lassen neben SO_2 unterschiedliche Mengen an H_2O , CO , CO_2 , Kohlenwasserstoffe und Koks entstehen. Der Koks wird teilweise über Vorwärmeöfen dem Prozeß wieder zugeführt. Die Reindarstellung von SO_2 für die Weiterverarbeitung zu Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren erzielt man durch Nachverbrennung der Restmengen an Kohlenwasserstoffe bei 800 °C /30/, /31/ oder durch Absorption des SO_2 in konzentrierter Schwefelsäure /32/.

Die "Reduktive Säurespaltung bei hohen Temperaturen" (800 bis 1300 °C) ist ein von der Firma Lurgi in den dreißiger Jahren entwickeltes Verfahren /33/, /34/, /35/, /36/. Die Abfallschwefelsäure mit 60 bis 80 % H_2SO_4 , bis zu 10 % organische Bestandteile und insgesamt 0,5 % Nitrose, Halogene, Alkali sowie Spuren von Mangan und Phosphorsäure wird hier in einem vertikalen Spaltofen von oben eingedüst. Dem Spaltofen wird seitlich entweder heißes Rauchgas oder brennendes Schweröl als Energielieferant für die Reaktionswärme zugeführt /37/.

Die von Pauling /38/, /39/ Ende der dreißiger Jahre vorgeschlagenen Verfahren zur "dissoziativen Spaltung von Schwefelsäure" haben erst in jüngster Zeit im Zusammenhang mit der Wasserstoffgewinnung aus Wasser mittels thermochemischer Kreisprozesse an Interesse gewonnen.

Nach der bis jetzt bekannten Literatur über die dissoziative Spaltung von Schwefelsäure (Forschungsarbeiten der Jahre 1974 bis 1979) ist festzustellen, daß die meisten Autoren zu nicht übereinstimmenden Ergebnissen kamen. Die Gründe dafür mögen in den unterschiedlichen Arbeitsbedingungen, Meßmethoden und Katalysatoren liegen.

Eine kinetische Gleichung, die die SO_3 Spaltung zu SO_2 und $1/2 \text{O}_2$ vollständig beschreibt, ist nicht bekannt. Es gibt lediglich einige Autoren, die

diese Reaktion teilweise untersucht haben; deren wichtigste Ergebnisse¹⁾ werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

2.3.1 Kinetische Untersuchungen von Brecher und Farbmann

In den "Westinghouse Research Laboratories" wird im Zusammenhang mit dem Mark 11-Prozeß die SO_3 -Spaltung von Brecher und Farbmann untersucht /40/ und /41/.

In einer Quarzapparatur wie sie in Bild 2 gezeigt ist, wird dem Trägergasstrom aus Argon bis zu 8 % SO_3 beigemischt.

Die dabei durch Rückrechnung bestimmten mittleren Konzentrationen von SO_3 im Spaltungsofen betragen

$$c_{\text{SO}_3} = 0,4 - 0,6 \quad \text{mol/m}^3$$

und die angegebene Reaktionstemperatur ist

$$\bar{T} = 500 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Brecher und Farbmann stellen ihre Ergebnisse in einem Exponentialansatz mit der Reaktionsordnung $n = 1$ der Form

$$R_{\text{SO}_3} = k_{\text{ooW}} \cdot e^{-\frac{E_W}{R \cdot \bar{T}}} \cdot c_{\text{SO}_3}^n$$

dar.

Für die Katalysatoren unbekannter Zusammensetzung MB-2,S1 und MB-2,S2, gehen die Autoren die Zahlenwerte

$$k_{\text{ooW}} = 3,53 \cdot 10^6 \text{ 1/h} = 980,56 \text{ 1/s}$$

und

$$E_W = 51,75 \text{ kJ/mol}$$

an.

¹⁾ Hier muß betont werden, daß die Versuchsreihen aller Autoren nicht abgeschlossen sind und die Ergebnisse nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

2.3.2 Kinetische Untersuchungen von Flamm und v. Velzen

Im Rahmen der Kreisprozeßuntersuchungen von JRC-Ispra sind in der SO_3 -Spaltung "vergleichende Untersuchungen" zur Katalysatoroptimierung durchgeführt worden; d.h. für vorgegebene Betriebspunkte werden relativer Umsatz (ξ_{SO_3}) und Betriebsdauer verschiedener Katalysatoren miteinander verglichen.

Wie Bild 3 zeigt, geht man hier von 96 %-Schwefelsäure (H_2SO_4) aus, verdampft und spaltet diese im Vorreaktionssofen zu H_2O und SO_3 und weiter im Hauptreaktionssofen das SO_3 zu SO_2 und O_2 (also SO_3 -Spaltung mit Wasserdampf als Trägergas). Der untersuchte Temperatur- und Gesamtdruckbereich ist

$$T = 650 - 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{bzw. } p = 1 \text{ und } 3 \text{ bar (abs).}$$

Die relativen Umsätze (ξ_{SO_3}) der einzelnen Katalysatoren sind in einer übersichtlichen Zusammenstellung von Flamm und v. Velzen in /42/ wiedergegeben. Einen kinetischen Ansatz machen die Autoren allerdings nicht.

2.3.3 Kinetische Untersuchungen von Russel u. Normann

Russel und Normann /43/, /44/ und /45/ machen im Rahmen ihrer Untersuchungen zum Mark 16-Prozeß, kinetische Messungen zur SO_3 -Spaltung in einer ähnlichen Apparatur wie sie Flamm /42/ (Bild 3) verwendet. Auch hier dient 96 % Schwefelsäure (H_2SO_4) als Ausgangssubstanz und Helium als Trägergas.

Der untersuchte Temperaturbereich ist hier

$$T = 650 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}$$

und die mittleren Partialdrücke von SO_3 sind

$$p_{\text{SO}_3} \leq 0,2 \text{ bar (abs).}$$

Über die verwendeten Katalysatoren (Eisenoxid-, Kobaltoxyd-, Nickeloxyd-Katalysatoren u.a.m) geben die Autoren an, daß sie sehr schnell vergiftet werden. Im Gegensatz dazu steht ein Titanoxyd-Katalysator, der zwar katalytisch nicht so sehr wirksam ist, jedoch nicht vergiftet wird. Mit diesen Katalysatoren werden Reaktionsgeschwindigkeiten R_{SO_3} erreicht von max

$$R_{\text{SO}_3} = 4 \frac{\text{mol SO}_3}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

Auch Kussel und Normann haben ihre Versuchsergebnisse nicht mit Hilfe eines kinetischen Ansatzes erfaßt.

2.3.4 Kinetische Untersuchungen von Berger

Umfangreiche Untersuchungen der SO_3 -Spaltung mit SO_3 - N_2 -Gemischen hat Berger /46/ in einer ähnlichen Apparatur wie die für diese Arbeit verwendete Niederdruckapparatur (Abschn. 4.2 und Bild 9, 10 und 11) durchgeführt.

Die Kinetik im Temperaturbereich

$$T = 650 - 850 \text{ } ^\circ\text{C}$$

und SO_3 -Einspeisepartialdrücke

$$p_{\text{SO}_3} = 0,5 \text{ und } 1,5 \text{ bar (abs)}$$

an einem Katalysator unbekannter Beschaffenheit, wird mit folgendem Ansatz beschrieben.

$$R_{\text{SO}_3} \sim e^{-\frac{E_B}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{SO}_3}$$

Für die obengenannten Partialdrücke erhält Berger druckabhängige Aktivierungsenergien von

$$E_B = 48,1 \text{ kJ/mol} \quad (\text{für } p_{\text{SO}_3} = 0,5 \text{ bar abs})$$

und

$$E_B = 57,1 \text{ kJ/mol} \quad (\text{für } p_{\text{SO}_3} = 1,5 \text{ bar abs})$$

Dieses widerspricht der Erfahrung, wonach die Aktivierungsenergien (E) bei homogenen Reaktionen nur von der Temperatur und bei heterogenen Reaktionen auch noch von den Katalysatoreigenschaften und den Stoffaustauschverhältnissen des Gases abhängig ist.

Möglicherweise kommt diese Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie, von der von Berger gemachten Annahme, daß die Reaktion die Ordnung $n = 1$ hat.

2.4 Aufgabenstellung für die eigenen Untersuchungen zur SO_3 -Spaltung

Die SO_3 -Spaltung ist derjenige Reaktionsschritt in den thermochemischen Kreisprozessen der Schwefelsäurefamilie, der die Ankopplung von HTR-Wärme an den Prozeß ermöglicht. Die dabei vorliegenden thermischen und mechanischen Verhältnisse sind mit $\vartheta = 950^\circ\text{C}$ und $p = 40$ bar gegeben.

Damit eine genaue Reaktorauslegung für die SO_3 -Spaltung erfolgen kann, muß die Kinetik dieser Reaktion hinreichend bekannt sein. Ganz besonders gilt das bei der Anwendung dieser Reaktion im Rahmen der thermochemischen Kreisprozesse, wo sie in der sogenannten Schlüsselreaktion eine entscheidende Bedeutung bei den Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen und den Auslegungsberechnungen des Reaktorgefäßes einnimmt.

Die Reaktion ist in der Literatur unvollständig und nur für Drücke bis 1,5 bar (abs) beschrieben. Außerdem fehlt die Temperaturabhängigkeit der Reaktion oberhalb 900°C . Ebenso fehlen Aussagen über den Einfluß der Katalysatorgeometrie und der Strömungsverhältnisse auf die Reaktion. Ferner ist die mögliche Abhängigkeit der Reaktionskinetik von den Produktgasen SO_2 und O_2 nicht diskutiert worden.

Vor diesem Hintergrund wurde die Aufgabenstellung für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen festgelegt.

In Laborapparaturen soll die SO_3 -Spaltung bei folgenden Bedingungen untersucht werden:

- Temperaturbereich $750 - 950^\circ\text{C}$
- Gesamtdruckbereich $1 - 40$ bar (abs)
- Reaktionsführung a) homogen
 b) katalytisch
- Untersuchungsbereich $0 - 85\%$ des Gleichgewichtsumsatzes.

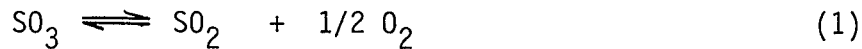
Die experimentellen Ergebnisse sollen mit Hilfe von kinetischen Ansätzen hinreichend genau erfaßt werden. Anhand dieser Ansätze soll die Auslegung von SO_3 -Spaltungsreaktoren ermöglicht werden.

Die Anwendungsmöglichkeiten und die Berechnungsgrundlagen bei der Reaktorauslegung werden in einem Anhang verdeutlicht.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Stöchiometrie und Thermodynamik

Die Umsetzung von Schwefeltrioxyd (SO_3) zu Schwefeldioxyd (SO_2) und Sauerstoff (O_2) erfolgt nach der Gleichung



wobei die benötigte molare Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen¹⁾ nach Barin u. Knacke /47/

$$\Delta H_m^\circ(25^\circ\text{C}) = 98.952 \text{ J/mol}$$

ist.

Im Druckbereich der thermochemischen Kreisprozesse ist die Reaktionsenthalpie $\Delta H_m(T)$ vom Druck unabhängig. Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta H_m(T)$ ist in Bild 4 dargestellt. Im interessierenden Temperaturbereich zwischen 750°C und 950°C kann die benötigte molare Reaktionsenthalpie als konstant betrachtet werden.

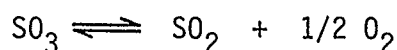
Das bei der Reaktion (1) entstehende Produktgas bewirkt eine Volumenexpansion, so daß neben der Temperatur auch der Druck auf die Gleichgewichtszusammensetzung einen Einfluß nimmt.

Den Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstante K_p zeigt Bild 5. Bild 6 gibt den Gleichgewichtsumsatz wieder.

Daraus ist zu ersehen, daß für Gesamtdrücke $p_{\text{ges}} = 40 \text{ bar}$ wie sie in den thermochemischen Kreisprozessen gefordert werden, Umsätze $>25 \%$ des eingespeisten SO_3 erst oberhalb 750°C stattfinden.

3.2 Grundgleichungen der Kinetik

Die in dieser Arbeit verwendete Definition der Reaktionsgeschwindigkeit für die SO_3 -Spaltung ist auf die Bruttogleichung (Glg. 1) bezogen



¹⁾ Standardbedingungen: 25°C und $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$

und lautet

$$R_{SO_3} = -\frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_{SO_3}}{dt} \quad (2)$$

Die kinetischen Betrachtungen der SO_3 -Spaltungsreaktion sollen letztendlich Gleichungen liefern, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der die Reaktion beeinflussenden Parameter dargestellt ist.

Homogene Reaktionen sind im allgemeinen Funktionen der Temperatur und der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe.

Heterogene Reaktionen hängen darüberhinaus von der Aktivität und den geometrischen Verhältnissen des Katalysators sowie den Strömungs- und Stoffaustauschverhältnissen der beteiligten Reaktanten ab.

Kinetik-Ansätze stellen im allgemeinen einen Kompromiß zwischen drei Forderungen dar

1. Möglichst genaue Wiedergabe der Versuchsergebnisse im untersuchten Bereich
2. Einfache mathematische Handhabung des Ansatzes mit Hinsicht auf die praktische Anwendung beim Berechnen von Chemiereaktoren.
3. Die Möglichkeit zur Anwendung der Ergebnisse zum Teil auch außerhalb des gemessenen Bereiches (z.B. veränderten geometrischen und strömungsmechanischen Verhältnissen).

Diese drei Forderungen in einem Ansatz oder sogar in einer Formel gleichermaßen zu erfüllen ist nach dem derzeitigen Wissensstand nicht möglich.

In dieser Arbeit wird versucht mit Hilfe von drei verschiedenen halbempirischen Ansätzen jeweils eine dieser Forderung zu erfüllen.

3.2.1 Der Exponentialansatz

Der aus der Literatur wohl bekannteste Ansatz zur Beschreibung der Kinetik chemischer Bruttoreaktionen ist der Exponentialansatz /48/. Der Ansatz geht davon aus, daß die Konzentration der Edukte c_{E1} , c_{E2} ... und der Produkte c_{P1} , c_{P2} ... für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend sind. Im allgemeinen wird ein Ansatz folgender Art verwendet:

$$R = k_1(T) \cdot c_{E1}^{n_1} \cdot c_{E2}^{n_2} \cdot \dots \cdot c_{P1}^{n_{i-1}} \cdot c_{P2}^{n_{i+2}} \dots - k_2(T) \cdot c_{E1}^{n'_1} \cdot c_{E2}^{n'_2} \cdot \dots \cdot c_{P1}^{n'_{i-1}} \cdot c_{P2}^{n'_{i+2}} \dots \quad (3)$$

Die Exponenten n sind reelle Zahlen und brauchen nicht ganzzahlig oder nur

positiv zu sein. $k_1(T)$ und $k_2(T)$ sind die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten für die Vorwärts- bzw. Rückreaktion. Die Temperaturabhängigkeit von k wird durch die Arrheniusbeziehung gut beschrieben

$$k(T) = k_{\infty} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$$

mit: E : molare Aktivierungsenergie

k_{∞} : Häufigkeitsfaktor für den Grenzfall $T \rightarrow \infty$

Angewendet auf Reaktionen die weit vom Gleichgewicht entfernt ablaufen, und zugeschnitten auf die SO_3 -Spaltung, lautet das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz:

$$R_{\text{SO}_3} = k_{\infty} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{SO}_3}^{n_{\text{SO}_3}} \cdot c_{\text{SO}_2}^{n_{\text{SO}_2}} \cdot c_{\text{O}_2}^{n_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

Diese Gleichung kann für die Auslegung von SO_3 -Spaltungsreaktoren mit Erfolg angewandt werden, wenn berücksichtigt wird, daß

- die Reaktionsgeschwindigkeit sich auf die Bruttoreaktion von Glg. 1 bezieht,
- die Reaktion irreversibel und weit vom Gleichgewicht entfernt abläuft,
- die Glg. 4 nur innerhalb des gemessenen Bereiches angewandt wird; dies gilt besonders für katalytische Reaktionen.

Dieser Ansatz ist im allgemeinen sehr gut geeignet für die Beschreibung von Meßergebnissen homogener Reaktionen.

Die Versuchsergebnisse der homogene Reaktionsführung der vorliegenden Arbeit werden nur mit diesem Ansatz beschrieben (siehe Abschn. 5.1).

Für die heterogenen Reaktionen wird der Exponentialansatz entweder in sehr engen und genau definierten Grenzen (Temp., Konzentration usw.) angewandt oder er wird zur approximativen Beschreibung von Versuchsergebnissen herangezogen. Letzteres wird mit Hinsicht auf die einfache mathematische Handhabung dieser Gleichung für überschlägige Auslegungen von Chemiereaktoren benutzt. Dabei ist zu beachten, daß der Ansatz nur für geometrische und strömungstechnische Verhältnisse gilt, wie sie bei den Experimenten vorlagen.

3.2.2 Der Hinshelwood-Ansatz

Eine genaue und zusammengefaßte Erfassung der Reaktionskinetik heterogener Reaktionen erlaubt der Hinshelwood-Ansatz.

Dieser Ansatz geht von drei prinzipiellen Schritten des Reaktionsverlaufes aus:

- der Adsorption der Edukte an den aktiven Reaktionszentren
- der Oberflächenreaktion
- und der Desorption der Produkte

Es wird hier auf die detaillierte Herleitung des Ansatzes verzichtet und auf die Ausführungen von Kattanek /49/ und Hougen u. Watson /50/ verwiesen.

Danach kann für die SO_3 -Spaltung der folgende Ansatz gewählt werden:

$$R_{\text{SO}_3} = \frac{k_{\infty \text{Hi}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{Hi}}}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{SO}_3} \cdot (1 - c_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2}} / c_{\text{SO}_3} \cdot K_c)}{(1 + \alpha_{\text{SO}_3} \cdot c_{\text{SO}_3} + \alpha_{\text{SO}_2} \cdot c_{\text{SO}_2} + \alpha_{\text{O}_2} \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2}})^2} \quad (5)$$

In diesem Ansatz berücksichtigen:

- der erste Term des Zählers ($k_{\infty \text{Hi}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{Hi}}}{R \cdot T}}$) die Temperaturabhängigkeit der Reaktion,
- der zweite Term des Zählers (c_{SO_3}) die SO_3 -Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion
- der dritte Term des Zählers ($(1 - c_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2}} / c_{\text{SO}_3} \cdot K_c)$) inwieweit der aktuelle Gaszustand sich vom Gleichgewichtszustand unterscheidet.
- mit dem Nenner wird die Adsorption und Desorption der beteiligten Reaktionskomponenten an den aktiven Zentren des Katalysators berücksichtigt. Die Adsorptionskoeffizienten α_i sind für die Reaktanten $i = \text{SO}_3, \text{SO}_2, \text{O}_2$ verschieden.

Der hohen Genauigkeit bei der Beschreibung katalytischer Reaktionen mit dem Hinshelwood-Ansatz steht die mathematisch schwierige Handhabung dieser Formel bei der Auslegung von Spaltungsreaktoren gegenüber.

Im Anhang dieser Arbeit ist die mathematische Formulierung für die Berechnung von Reaktoren mit Hilfe des Hinshelwood-Ansatzes vorgenommen worden. Die beson-

dere mathematische Problematik besteht darin, daß die Integration des Reziprokwertes der Reaktionsgeschwindigkeit mit den längs des Integrationsweges veränderlichen c_{SO_3} , c_{SO_2} , c_{O_2} und K_c , selbst numerisch nur mit erheblichem Aufwand zu bewältigen ist.

Eine experimentell abgesicherte Hinshelwood-Beziehung kann nur auf Systeme angewandt werden, bei denen mit dem Experiment übereinstimmende Strömungs- und Stoffaustausch- sowie Konzentrations- und Geometriebedingungen vorliegen. Die Bedeutung des Hinshelwood-Ansatzes wird in der genauen Wiedergabe der Ergebnisse beim Vergleichen von Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Katalysatoren oder anderer Autoren gesehen.

Einen weiten Anwendungsbereich findet naturgemäß eine Gleichung, die nicht nur die Vorgänge am Katalysatorkorn selbst, sondern auch jene des Stofftransportes zum und vom aktiven Zentrum erfaßt. Das im folgenden beschriebene "Porenmodell" eröffnet diese Möglichkeit.

3.2.3 Das Porenmodell

Der mit der Reaktion simultan ablaufende Wärme- und Stofftransport in Schüttungen mit porösen Katalysatorkörpern, macht es erforderlich, Kriterien und Gleichungen für die Kinetik anzuwenden, die den Einfluß einzelner Faktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit verdeutlichen. Gefundene Gesetzmäßigkeiten sollen Berechnungsgrundlagen für verschiedene geometrische und strömungsmechanische Verhältnisse liefern.

In enger Anlehnung an die Ausführungen von Thiele /51/, Damköhler /52/, Zelldowitch /53/ und Satterfield /54/ wird hier die Anwendung des Porenmodells, zugeschnitten auf die SO_3 -Spaltungsreaktion, erläutert.

Bild 7a zeigt die zugrundegelegten prinzipiellen Mechanismen des Reaktionsablaufes und verdeutlicht einige Definitionen über Katalysatorschüttungen. Die bei der katalytischen Reaktion beteiligten SO_3 Moleküle erfahren in der Katalysatorschüttung folgende Transport- und Reaktionsvorgänge:

- a) sie durchfließen das Lückenvolumen der Schüttung nach den Gesetzmäßigkeiten der gasdurchströmten Schüttung,
- b) diffundieren durch die Grenzschicht des Katalysators zur Katalysatoroberfläche

- c) diffundieren dann von der Katalysatoroberfläche durch die Poren zum aktiven Reaktionszentrum
- d) reagieren am aktiven Reaktionszentrum von SO_3 zu SO_2 und $1/2 \text{O}_2$
- e) diffundieren anschließend wieder durch die Poren zur Katalysatoroberfläche und von
- f) der Katalysatoroberfläche durch die Katalysatorgrenzschicht in das Lückenvolumen des Gasraum.

Dieser sogenannten Makrokinetik wird der nachfolgende Ansatz zugrundegelegt:

$$R_{\text{SO}_3} = k_{\infty \text{Por}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{Por}}}{R \cdot T}} \cdot \eta_{\text{Por}} \cdot c_{\text{SO}_3,0} \cdot (1-\epsilon) \cdot \eta \quad (6)$$

In dieser Gleichung ist die Diffusion der Gase durch die Grenzschicht mit der SO_3 -Oberflächenkonzentration $c_{\text{SO}_3,0}$ und die Diffusion durch die Poren mit dem Porennutzungsgrad η erfaßt. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist mit k_{∞} und $e^{-E/RT}$ erfaßt.

Die weiteren Ausführungen dieses Abschnittes sollen die einzelnen Größen dieser Gleichung verdeutlichen und an Hand von Gleichungen ihre Berechnungsmöglichkeit darstellen.

Es werden diskutiert:

- 1) Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit am Einzelkorn
- 2) Der konvektive Transport vom Gasstrom im Lückenvolumen der Schüttung durch die Strömungsgrenzschicht zur Katalysatoroberfläche.
- 3) Porendiffusion und Porennutzung im Katalysatorkorn.

Zu 1) Die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Reaktor, der im Sinne der Definition eines differentiellen Rohrreaktors (d.h. geringe Temperatur- und Konzentrationsgradienten im strömenden Medium) beschaffen ist und das Reaktionsvolumen V_R hat, lautet (vergleiche auch Bild 7a):

$$R_{\text{SO}_3} = - \frac{\dot{n}_{\text{SO}_3\omega} - \dot{n}_{\text{SO}_3\alpha}}{V_R} = \frac{|\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3}|}{V_R} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

$\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3}$ ist die pro Zeiteinheit im Reaktionsvolumen V_R gespaltene Substanzmenge SO_3 .

Die Reaktionsgeschwindigkeit des einzelnen Katalysatorkorns mit dem Volumen V_K und dem relativen Lückenvolumen der Schüttung ϵ ist dann:

$$R_{\text{SO}_3 \text{ Einzelkorn}} = R_{\text{SO}_3 \text{ Schüttung}} \cdot \frac{1}{(1-\epsilon)}$$

Zu 2) Die SO_3 -Konzentration an der Oberfläche des Katalysatorkorns (in Bild 7b $c_{\text{SO}_3,0} = c_{\text{SO}_3, r = d_K/2}$) wird einerseits von der Reaktionsgeschwindigkeit im

Innern eines jeweiligen Katalysatorkorns und andererseits von dem Stoffaustausch durch die Strömungsgrenzschicht des Katalysatorkorns bestimmt.

Die Bilanzierung der Grenzschicht, am Einzelkorn durch Gleichsetzen von Netto-Einwärtsstrom SO_3 durch die Oberfläche O_K und Reaktionsgeschwindigkeit des Einzelkorns ergibt das $c_{\text{SO}_3,0}$. Im stationären Gleichgewicht ist:

$$\frac{R_{\text{SO}_3} \cdot V_K}{(1-\epsilon)} = O_K \cdot \beta_{\text{SO}_3; \text{PG}} \cdot (c_{\text{SO}_3; \text{G}} - c_{\text{SO}_3; 0})$$

und umgestellt ist

$$c_{\text{SO}_3; 0} = c_{\text{SO}_3; \text{G}} - \frac{R_{\text{SO}_3}}{\beta_{\text{SO}_3; \text{PG}}} \cdot \frac{V_K}{O_K \cdot (1-\epsilon)} \quad (7)$$

$c_{\text{SO}_3; \text{G}}$ ist die SO_3 -Konzentration im Gasstrom durch das Lückenvolumen der Schüttung. $\beta_{\text{SO}_3; \text{PG}}$ ist der Stoffaustauschkoeffizient von SO_3 im vorliegenden Prozessgas (PG) durch die Strömungsgrenzschicht des Katalysatorkorns.

Für die Bestimmung der Stoffübergangszahl $\beta_{\text{SO}_3; \text{PG}}$ schlägt Satterfield /54/ vor, die von Chilton und Colburn angegeben dimensionlose Kennzahl (J_m) zu verwenden

$$J_m = St_2 \cdot (Sc)^{2/3} = \frac{Sh}{Re \cdot (Sc)^{1/3}}$$

oder

$$J_m = \frac{\beta_{SO_3; PG}}{w} \cdot \left(\frac{v_{PG}}{\mathcal{D}_{SO_3; PG}} \right)^{2/3} \quad (8)$$

Die Größenerklärung der einzelnen dimensionslosen Kennzahlen St_2 , Sc , Sh und Re ist im Abschnitt Zeichenerklärung zu finden.

Für gasförmige Fluide geben Petrovic und Thodos /55/ für die Chilton-Colburn-Zahl eine reine Re -Abhängigkeit an mit der Gleichung:

$$J_m = \frac{0,357}{Re^{0,359} \cdot \epsilon} \quad (9)$$

Gültigkeitsbereich:

$$\begin{aligned} Re &= 3 - 2000 \\ \epsilon &= 0,4 - 0,8 \end{aligned}$$

Durch Gleichsetzen und Umformen von Glg. (8), und (9) erhält man für den Stoffaustauschkoeffizienten des SO_3 im Prozeßgas, $\beta_{SO_3, PG}$ an der Katalysator-grenzschicht:

$$\beta_{SO_3; PG} = \frac{0,357}{Re^{0,359} \cdot \epsilon} \cdot w \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{SO_3; PG}}{v_{PG}} \right)^{2/3} \quad (10)$$

Der Diffusionskoeffizient $\mathcal{D}_{SO_3, PG}$ von SO_3 durch das Gasgemisch des Prozessgases (bestehend aus den Gasen SO_3 , SO_2 , O_2 , N_2), wird nach den Gleichungen von Hirschfelder, Curtis und Bird /56/ berechnet.

Es gilt für $\mathcal{D}_{SO_3, PG}$:

$$\mathcal{D}_{SO_3; PG} = (1 - \psi_{SO_3}) \cdot \frac{1}{\sum_{i=SO_2; O_2; N_2} (\psi_i \cdot \mathcal{D}_{SO_3; i})} \quad (11)$$

und für die Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{\text{SO}_3,i}$ ($i = \text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$) der Zweistoffgemische gilt:

$$\mathcal{D}_{\text{SO}_3,i} = \frac{0,001858 \cdot T^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_{\text{SO}_3}} + \frac{1}{M_i}}}{p \cdot \sigma_{\text{SO}_3,i}^2 \cdot \Omega}$$

Mit der Molekularmasse M in g/mol, dem Gesamtdruck p in bar (abs), der Temperatur T in K, dem Kollisionsintegral Ω und der Lennard-Jones-Konstanten $\sigma_{\text{SO}_3,i}$ ergibt sich $\mathcal{D}_{\text{SO}_3,\text{PG}}$ in cm^2/s (entnommen den Ausführungen von Satterfield /54/).

Zu 3) Im differentiellen Reaktor mit dem Volumen V_R , wurde die Reaktionsgeschwindigkeit als der Quotient aus der Molenstrom-Änderung von SO_3 und dem Reaktorvolumen bestimmt.

In der realen Katalysatorschüttung selbst ist die Reaktionsgeschwindigkeit inhomogen. Sie ist im Lückenvolumen vernachlässigbar klein. Im Inneren des porösen Katalysatorkorns liegen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten vor. Entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit im Katalysatorkorn ist neben der stofflichen Zusammensetzung des Korns der Stofftransport zu und von den aktiven Reaktionszentren.

Besteht die Schüttung aus etwa gleich großen, kugelförmigen Katalysatorkörnern, oder aus Katalysatorkörnern mit der Sphärizität¹⁾ $\psi \geq 0,8$, so kann nach /54/ die Bilanzgleichung im Kugelkoordinatensystem formuliert werden.

Für die Stoffbilanz von SO_3 zwischen r und $r+dr$ (Bild 7) lautet die Gleichung:

$$\mathcal{D}_{\text{SO}_3;\text{eff}} \cdot \left[\frac{\partial^2 c_{\text{SO}_3}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_{\text{SO}_3}}{\partial r} \right] = \underbrace{k_{\text{ooPor}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{Por}}}{R \cdot T}}}_{k_{\text{Por}}(T)} \cdot n_{\text{Por}} \cdot c_{\text{SO}_3} \quad (12)$$

¹⁾ Sphärizität = $\frac{\text{Oberfläche der volumengleichen Kugel}}{\text{Oberfläche eines beliebigen Körpers}}$

Darin sind c_{SO_3} und $\mathcal{D}_{SO_3,eff}$ die örtliche SO_3 -Konzentration bzw. der effektive SO_3 -Diffusionskoeffizient in den Partikelporen.

Durch k_{por} , E_{por} und n_{por} wird die Veränderung des Stoffstromes durch die Reaktion beschrieben.

Die Randbedingungen dieser Bilanzgleichung sind:

$$\frac{d c_{SO_3}}{d r} = 0 \quad \text{für} \quad r = 0 \quad (12a)$$

und

$$c_{SO_3} = c_{SO_3,0} \quad \text{für} \quad r = d_K/2 \quad (12b)$$

Führt man den Thiele-Modul ϕ_K als kennzeichnende Größe für die simultan ablaufende Reaktion und Diffusion ein

$$\phi_K = \frac{d_K}{2} \cdot \sqrt{\frac{k_{Por}(T) \cdot c_{SO_3}^{n_{Por}-1}}{\mathcal{D}_{SO_3,eff}}} \quad (13)$$

so vereinfachen sich die Berechnungen und es lassen sich die Spezialfälle $n_{por} = 0$ und $n_{por} = 1$ geschlossen lösen. Es gilt dann für das Konzentrationsprofil von SO_3 im Katalysator

$$c_{SO_3}(r) = c_{SO_3,0} \cdot \left[1 - \left(\frac{\phi_K}{6} \right)^2 \cdot \left(1 - \frac{4r^2}{d_K^2} \right) \right] \quad \begin{array}{l} \text{für } n_{por} = 0 \\ \text{und } T = \text{konst.} \end{array}$$

und

$$c_{SO_3}(r) = c_{SO_3,0} \cdot \left(\frac{d_K}{r} \right) \cdot \frac{\sinh(2 \cdot \phi_K \cdot \frac{r}{d_K})}{\frac{2r}{d_K} \cdot \sinh \phi_K} \quad \begin{array}{l} \text{für } n_{por} = 1 \\ \text{und } T = \text{konst.} \end{array}$$

Für beliebige Reaktionsordnungen ($n_{por} \neq 0$ u. $\neq 1$) ist Gleichung 12, in Verbindung mit Gleichung 13 numerisch zu lösen.

Die Konzentrations- und Reaktionsverhältnisse im Katalysatorinneren beschreibt der Porennutzungsgrad η der Glg. 6.

Die Porennutzung (η) des Katalysators, d.h.: der innere Flächenanteil, der an der Reaktion beteiligt ist, bzw. das Verhältnis der mittleren SO_3 -Konzentration im Katalysatorinneren zur SO_3 -Oberflächenkonzentration (oder auch des Verhältnisses der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten $k_s(T)$ zur wahren Geschwindigkeitskonstanten $k_w(T)$), läßt sich durch die folgende Gleichung definieren:

$$\eta = \frac{\int_V R_{\text{SO}_3}(r) \cdot dV}{R_{\text{SO}_3;0} \cdot \int_V dV} = \frac{\pi \cdot d_K^2 \cdot \mathcal{D}_{\text{SO}_3; \text{eff}} \cdot \left(\frac{dc_{\text{SO}_3}}{dr} \right)_{r=d_K/2}}{\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{d_K}{2} \right)^2 \cdot k_{\text{Por}}(T) \cdot c_{\text{SO}_3;0}^{n_{\text{Por}}}} \quad (14)$$

Der Zähler stellt den durch die Kugeloberfläche $d_K^2 \cdot \pi$ netto einfließenden und somit den pro Zeit tatsächlich umgesetzten SO_3 -Strom dar.

Der Nenner stellt die Reaktion dar, die im Kugelvolumen $V_K = \frac{\pi}{6} \cdot d_K^3$ ideal verlaufen würde, wenn keine Stoffaustauschwiderstände zwischen Außenraum und Reaktionszentrum vorliegen würden.

Der Quotient $\left(- \frac{dc_{\text{SO}_3}}{dr} \right)_{r=d_K/2}$ berechnet sich für $n_{\text{por}} = 1$ und $T = \text{konst.}$ zu

$$\left(- \frac{dc_{\text{SO}_3}}{dr} \right)_{r=d_K/2} = \frac{2 \cdot \phi_K \cdot c_{\text{SO}_3;0}}{d_K} \cdot \left[\frac{1}{\tanh \phi_K} - \frac{1}{\phi_K} \right]$$

Damit ist der Porennutzungsgrad gemäß Glg. 14

$$\eta = \frac{3}{\phi_K} \cdot \left[\frac{1}{\tanh \phi_K} - \frac{1}{\phi_K} \right]$$

für $n_{\text{por}} = 1$

Der funktionelle Zusammenhang zwischen ϕ_K und η für andere Reaktionsordnungen von n_{por} kann ähnlich auf numerische Weise berechnet werden.

Bild 8 zeigt die Funktionen η über ϕ_K für Reaktionen nullter, erster und zweiter Ordnung.

Der effektive Diffusionskoeffizient von SO_3 durch die Katalysatorporen $D_{\text{SO}_3, \text{eff}}$ wird erstmal in Gleichung 12 eingeführt. Für seine zahlenmäßige Bestimmung gelten die nachfolgenden Ausführungen.

Der Diffusionsstrom von SO_3 durch die Pore ist ein kombinierter Knudsen- und Gasdiffusionsstrom.

Für den Diffusionskoeffizienten der reinen Knudsenströmung ($D_{\text{SO}_3, \text{K}}$) in zylindrischen Poren gilt (/54/ Seite 42):

$$D_{\text{SO}_3, \text{K}} = \frac{194 \cdot \epsilon_K}{S_K \cdot \rho_K} \cdot \sqrt{\frac{T}{M_{\text{SO}_3}}} \quad (15)$$

Hier ist T in K, M_{SO_3} in g/mol, S_K in cm^2/g , ρ_K in g/cm^3 und $D_{\text{SO}_3, \text{K}}$ in m^2/s angegeben.

Die reine Gasdiffusion in der zylindrischen Pore wird mit dem Diffusionskoeffizient $D_{\text{SO}_3, \text{PG}}$ der Gleichung 11 erfaßt.

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten in einer Pore bei Kenntnis der Katalysatorporosität ϵ_K und der Abweichung der Poren von der zylindrischen Form, ausgedrückt durch die Labyrinthfaktoren λ_K und λ_G (K für Knudsen- und G für Gasdiffusion) ist:

$$D_{\text{SO}_3, \text{eff}} = \frac{\epsilon_K}{\frac{\lambda_K}{D_{\text{SO}_3, \text{K}}} + \frac{\lambda_G}{D_{\text{SO}_3, \text{PG}}}} \quad (16)$$

Dieser effektive Diffusionskoeffizient für SO_3 in der Katalysatorpore beinhaltet sowohl die Knudsen- als auch die reine Gasdiffusion.

Die durch die Reaktion entstehenden Produkte bewirken eine Volumenzunahme und vergrößern damit den Rückstrom aus der Pore durch die Strömungsgrenzschicht des Katalysators. Dieser sogenannte Stephanstrom wird hier nicht berücksichtigt, weil er bei allen durchgeführten Experimenten gering gehalten wurde.

4. Experimentelle Untersuchungen zur SO_3 -Spaltung

Die durch die Aufgabenstellung gegebene Anforderungen an die Kinetikuntersuchungen bei der SO_3 -Spaltung sind so zu wählen, daß die aus den Experimenten gewonnenen Erkenntnisse eine Übertragung auf technische Reaktoren ermöglichen.

4.1 Versuchsplanung und Versuchsverfahren

Ein geeignetes Verfahren für kinetische Untersuchungen der SO_3 -Spaltung stellt der kontinuierlich durchströmte Festbettreaktor dar. Unter Beachtung der Randbedingungen (geringe Temperatur- und Konzentrationsgradienten längs und quer zur Strömung) und in enger Anlehnung an die von Weeckman /57/ empfohlenen Methoden, wird hier die differentielle Form des Rohrreaktors gewählt.

In technischen Reaktionsrohren ändert sich die Gaszusammensetzung längs der Strömungsrichtung. Sie geht in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichtes. Die dadurch bedingte Reaktionsgeschwindigkeitsänderung soll bei den Experimenten berücksichtigt und erfaßt werden.

Mit dieser Forderung der unterschiedlichen Gaszusammensetzung vor Eintritt der Gase in die Meßstrecke und der Forderung der klein zu haltenden Änderung von Temperatur und Konzentration zwischen Ein- und Austritt der Meßstrecke, ergibt sich die Meßanordnung wie folgt.

In einer Vorreaktionsstrecke muß das Einspeisegas bis zu einer definierten Zusammensetzung vorreagieren.

SO_3 ist als Einspeisegas äußerst unhandlich. Es liegt bei Raumtemperaturen in fester Form vor und erfordert für seine Sublimation Temperaturen oberhalb 200°C . Die Abhilfe besteht darin, nicht SO_3 , sondern SO_2 und O_2 einzuspeisen und in einer definierten Vorreaktion, das gewünschte Gasgemisch aus SO_3 , SO_2 und O_2 zu erzeugen.

Den prinzipiellen Aufbau der Versuchsstrecke zeigt Bild 9.

Das Einspeise-Gasgemisch aus SO_2 und O_2 (und N_2 als Inertgas) wird der Vorreaktionsstrecke KS1 zugeführt. In der Vorreaktionsstrecke, einem integralen V_2O_5 -Katalysatorbett reagieren SO_2 und O_2 , in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, teilweise zu SO_3 . Im weiteren Verlauf durchfließt das Gas-

gemisch (definierte Zusammensetzung aus SO_3 , SO_2 , O_2 und N_2) zunächst eine Zone aus Inertmaterial und dann die eigentliche Meßstrecke.

In der Inertmaterialzone wird das Gas auf gewünschter Temperatur erhitzt und homogen im Rohr verteilt.

In der Meßstrecke KS2 läuft die zu untersuchende Reaktion $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ab.

Die Gaszusammensetzung muß jeweils am Eintritt und am Austritt der Meßstrecke gemessen werden.

Um Randeinflüsse gering zu halten, ist im Katalysatorbett das Verhältnis Rohrreaktor-/Katalysatordurchmesser ≈ 6 gewählt worden.

In den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 werden die verwendeten Apparate beschrieben.

4.2 Versuchsanlagen

Die verwendeten Versuchsanlagen sind

- a) eine Niederdruckanlage (ND) für Drücke bis 1,5 bar (abs)
- b) eine Hochdruckanlage (HD) für Drücke bis 50 bar (abs)

4.2.1 Die Niederdruck-Anlage (ND)

Das vereinfachte Schaltschema dieser Apparatur wird in Bild 9 vorgestellt. Bild 10 und 11 zeigen photographische Aufnahmen der gesamten ND-Versuchsanlage.

Die verwendeten Gase N_2 , O_2 und SO_2 werden den handelsüblichen Gasflaschen entnommen. (SO_2 hat bei Raumtemperatur ca. 5,0 bar Dampfdruck).

Diese Gase durchfließen Reduzierstationen und Molekularsiebe der Fa. Hoke (in Bild 9 nicht eingezeichnet), Volumenstrommeßgeräte der Fa. Krohne und werden dann dem Kernstück der Versuchsanlage, einem Reaktionsrohr aus Quarz zugeführt.

Das Reaktionsrohr ist 1600 mm lang und hat im Bereich der Reaktionszonen einen Innendurchmesser von 21 mm. An den Enden ist es mit Flanschen, die mit Graphitpackungen versehen sind, abgeschlossen. An diesen Abschlußflanschen sind auch die Rohre für die Entnahme von Gasproben und die druckfesten Durchführungen von Thermoelementen untergebracht.

Die Vorreaktionsstrecke KS1 und die Meßstrecke KS2 werden mit Rohröfen der Fa. Heraeus beheizt. Die Temperaturen in den verschiedenen Abschnitten des Reaktionsrohres werden mit Thermoelementen(Ni-CrNi) der Fa. RösseI gemessen und mit Linienschreibern der Fa. Kontron registriert.

Die Temperaturregelung der Rohröfen erfolgt über Zweipunktregler der Fa. Hartmann & Braun.

Obwohl die Temperatur in der Längsachse der Öfen zu den Enden hin abfällt (z.B. bei Nenntemperatur von 1000 °C ist an den Ofenenden die Temperatur ca. 830 °C); sind im Bereich der interessierenden Reaktionszone KS2 die Temperaturunterschiede bei allen durchgeführten Messungen ≤ 5 °C.

Um die am Austritt des Reaktionsrohres vorliegenden toxischen Substanzen unschädlich zu machen, wurde eine Entsorgungseinheit eingerichtet. Sie besteht ebenfalls aus zwei Stufen. Die erste ist ein Reaktionsrohr aus Quarz ($d_i = 50$ mm und $l = 300$ mm) mit V_2O_5 -Katalysatorfüllung und wird von außen mit einem Rohrofen (Fa. Heraeus) beheizt. Sie dient dazu, das gebildete SO_2 wieder in SO_3 zu verwandeln. Die Temperatur von 440 - 500 °C wird auch hier mit einem Zweipunktregler geregelt. Die zweite Stufe besteht aus einer Raschigringkolone mit $d = 110$ mm und $l = 500$ mm. In dieser Kolone wird das SO_3 unter Zusatz von Wasser zu stark verdünnter Schwefelsäure umgesetzt und abgegeben. Alle hier verwendeten Verbindungselemente und sonstige mediumberührten Teile sind aus PTFE (Teflon).

Aus Sicherheitsgründen ist die gesamte Anlage mit einem Bodenabzug versehen, der etwaige Leckagen mit der Luft abzieht.

4.2.2 Die Hochdruck-Anlage (HD)

Das Konzept der Hochdruckanlage (HD) zur SO_3 -Spaltung ist auf Grund der guten Erfahrungen mit der ND-Versuchsanlage von dieser in etwas modifizierter Form übernommen worden. Sie ist für einen Druck von 50 bar und eine maximale Temperatur in der Reaktionsstrecke von 950 °C ausgelegt. Die zulässigen Temperaturen für Wände und Flanschen des Hochdruckbehälters betragen maximal 350 °C.

Bild 12 zeigt das Prinzipschema und Bild 13 ein ausführliches Fließschema der HD-Versuchsanlage.

Für das Reaktionsrohr konnte kein geeignetes Material gefunden werden, das dem vollen Druck von 50 bar bei einer Temperatur von maximal 950 °C und den vorliegenden korrosiven Bedingungen standgehalten hätte. Als Ausweg bot sich die "Druckentlastung" des bereits bei den Niederdruck-Versuchen erfolgreich eingesetzten Quarzrohres an.

So wurde ein Hochdruck-Behälter konstruiert, der bei einem Innendurchmesser von 350 mm so geräumig war, daß er das Reaktionsrohr, die elektrisch beheizten Segmentheizungen und die erforderliche Wärmeisolierung aufnehmen konnte. Der Hochdruckbehälter wurde mit Stickstoff gefüllt, wobei der N_2 -Druck so geregelt wurde, daß er stets ca. 0,2 bar oberhalb des Druckes im Reaktionsrohr lag.

Das Abdichtungsproblem war auch im Hinblick auf den notwendigen spannungsfreien Einbau des Quarzrohres nicht ganz einfach. Es konnte jedoch mit der im Bild 13 gezeigten Konstruktion gut gelöst werden.

Im Hochdruckbehälter sind 16 Segmentheizungen, eingebettet im jeweiligen Wärmeisolierkörper, eingebaut.

Bild 15 zeigt eine Segmentheizung und Bild 16 eine solche mit dem dazugehörigen Isolierkörper.

Die Segmentheizungen sind 75 mm lang haben einen Innendurchmesser von 32 mm und sind auf der Außenseite von einem ummantelten Heizleiter schraubenförmig umwickelt. Die pro Heizsegment erreichbare max. Heizleistung und max. Temperatur ist 1 kW bzw. 1000 °C. Die Segmentheizungen sind einzel regelbar und verfügen über eine Sicherheitseinheit die sie gegen Überlast schützt.

Zwei pneumatisch-elektrische Regelkreise regeln einerseits den "Innendruck" des Quarzrohres und andererseits den "Außendruck" im Hochdruckbehälter, so daß das Quarzrohr während des gesamten Betriebes praktisch druckentlastet bleibt.

Auch hier werden die Gase SO_2 , O_2 und N_2 , nachdem sie die Molekularsiebe und die Volumenstrommeßgeräte durchflossen haben, dem Reaktionsrohr zugeführt. Zur Sicherstellung der SO_2 -Einspeisung wurde in die SO_2 -Versorgungsleitung der HD-Behälter Nr. 734176 der Fa. Hofer eingebaut.

Dessen Behälterinhalt ist 5 l und die maximal zulässigen Drücke und Temperaturen sind 300 bar bzw. 350 °C. Durch Erwärmen des SO_2 -Vorrates in diesem Behälter, konnte der Dampfdruck auf den jeweils erforderlichen Wert angehoben werden.

Die Temperatur dieses in Bild 13 auf der linken Seite gezeigten HD-Behälters (Nr. 734176) wird über einen Zweipunktregler der Fa. Hartmann & Braun geregelt und über den Linienschreiber der Fa. Kontron registriert.

Bild 14 zeigt eine fotografische Aufnahme der gesamten Hochdruckanlage mit Steuer-, Meß- und Regeleinheiten.

Als besondere Sicherheitsvorkehrungen waren eine Notstromversorgung und weitere, neben den bestehenden Regelkreisen, Zusatzregleinheiten erforderlich. Die Notstromversorgung ist über 24 V-Batterien und die Notregelung über die Barthonzelle BZ und den Ventilen RV4 und RV5 in Bild 13 gesichert.

Etwaigige Undichtigkeiten in den Graphitdichtungen, oder durch Risse im Quarzrohr frei werdende Gase (SO_3 , SO_2) wären über die pH-Meßzelle (Fa. Pfeilschiffer) und den Signalgeber SG gemeldet worden.

Die Entsorgung bei der Hochdruckanlage erfolgt wie bei der Niederdruckanlage. Durch Oxydieren von SO_2 mit O_2 und anschließendes Umwandeln zu stark verdünnter Schwefelsäure.

4.2.3 Versuchsvorbereitung

Im Hinblick auf die schwierige Meßtechnik und die Korrosivität von SO_3 und SO_2 , insbesondere in Verbindung mit H_2O ist die Arbeit mit diesen Gasen an besondere Vorkehrungen gebunden:

- Alle vom Prozeßgas berührten Teile werden 48 Stunden lang vor Inbetriebnahme des Reaktors ausgeheizt und evakuiert, um den H_2O -Partialdruck so weit wie möglich zu verringern.
- Die Versuchsgase werden dem Reaktor bei Versuchsbeginn in der Reihenfolge N_2 , O_2 und SO_2 zugeschaltet und am Ende in umgekehrter Reihenfolge abgeschaltet. Durch Spülen des Prozeßgassystems mit N_2 werden zu Beginn H_2O -Spuren und am Ende solche von SO_3 und SO_2 ausgeblasen.
- Das O_2 -reiche Prozeßgas erfordert, daß alle medienberührten Teile fettfrei gehalten werden.
- Ein Rauch- und Aziditätsmeßgerät muß die Umgehung der Versuchsanlage überwachen und gegebenenfalls die eingetretene Veränderung signalisieren.

4.3 Die Meßanordnung

Die Beschreibung der Meßanordnung und der einzelnen Meßelemente bei der Nieder- und Hochdruckexperimentiereinrichtung wird hier am Beispiel der Hochdruckanlage (Bild 13 und 18) vorgenommen.

Als Berechnungsgrundlagen zur Charakterisierung der Kinetik dienen die Gleichungen des Abschnitts 3 und die Bilanzgleichungen von Abschnitt 4.4.

Die hierzu notwendigen Informationen und Meßgrößen sind:

- Reaktionsvolumen der Meßstrecke
- Katalysatorbeschaffenheit
- Katalysatorgeometrie
- Temperatur im Reaktionsvolumen
- Gaszusammensetzung vor und hinter dem Reaktionsvolumen
- Molenströme durch das Reaktionsvolumen

Die bei den Versuchen erfaßte und bei der Auswertung (nach Abschn. 4.4) erforderlichen Meßgrößen sind:

- a) Feste Parameter
 - Reaktionsvolumen
 - Katalysatorbeschaffenheit u. -geometrie
- b) Variable Parameter
 - Temperaturen im Reaktionsvolumen
 - Druck im Reaktionsvolumen
 - Einspeise-Molenströme der Gase SO_2 , O_2 und N_2 am Eintritt des Rohrreaktors
 - Zusammensetzung des Prozeßgases vor und hinter dem Reaktionsvolumen.

4.3.1 Das Reaktionsvolumen (V_R) und Katalysatorgeometrie

Das Reaktionsvolumen V_R ist in seiner Größe einerseits durch den Innendurchmesser des Reaktionsrohres und andererseits durch die Lage der Analysengas-Entnahmeröhrchen in axialer Richtung geometrisch festgelegt. Zahlenmäßig wird das Reaktionsvolumen V_R vor den jeweiligen Meßreihen durch Abfüllen mit Wasser bestimmt.

Die äußere und innere Katalysatorgeometrie (Porenbeschaffenheit und Oberfläche nach BET) wird vor und nach den Meßreihen bestimmt.

Die Beschreibung dieser Größen wird im Rahmen des Abschnittes 5. bei der Darstellung der Ergebnisse durchgeführt.

4.3.2 Die Temperaturmessung

Bei allen Temperaturmessungen sind ummantelte Thermoelemente (Ni-CrNi) der Fa. Rössl eingesetzt. Als Vergleichspunkt für das kalte Ende der Thermoelemente dient ein Spannungsgeber der Fa. Kontron. Er zeigt keine zeitliche Veränderung und erübrigt alle Probleme die mit Eis-Wasser-Gemisch-Nullpunkten verbunden sind.

Die lokale Anordnung der für den Betrieb erforderlichen Temperaturmeßstellen ist aus Bild 13 ersichtlich. Die für die Beschreibung der Spaltungsreaktion maßgebende Temperaturmeßstellen sind in Bild 19 eingezeichnet.

- Thermoelement 1 und 2 (Bild 19) messen die Temperaturen in der Vorreaktionsstrecke am V_2O_5 -Katalysator und erfassen damit die Reaktionstemperaturen für die Produktion von SO_3 .
- Thermoelement 3 und 8 messen vor und hinter der Meßstrecke die dort vorliegenden Temperaturen. Dieses ist deshalb wichtig, weil Temperaturgradienten längs der Strömung vermieden, bzw. in ihrem Ausmaß erfaßt werden sollen.
- Die Thermoelemente 4 und 7 erfassen die Temperaturen am Ein- und Austritt und 5 und 6 jene in der Mitte des Reaktionsvolumens. In den weiteren Ausführungen werden die Temperaturen am Ein- und Austritt des Reaktionsvolumens mit T_α und T_ω bezeichnet; die in der Mitte des Reaktionsvolumens mit T_{Kat} .

4.3.3 Der Reaktionsdruck

Der im Reaktionsrohr vorliegende Gasdruck wird einerseits mit einem Bourdonfedermanometer (Meßbereich: 0 - 50 bar und Klassengenauigkeit: Kl: 0,6) angezeigt und andererseits über einen Drucktransmitter der Firma Foxboro (Typ E11GM) und einen Linienschreiber der Fa. Kontron kontinuierlich registriert. Beide Geräte sind auf Skalen mit Absolutdruck in bar kalibriert worden.

4.3.4 Die Einspeisegase (SO_2 , O_2 und N_2)

Die Molenströme am Eingang des Reaktionsrohres ($\dot{n}'_{SO_2}$, $\dot{n}'_{O_2}$, und $\dot{n}'_{N_2}$) werden mit Schwebekörpermeßgeräten der Fa. Krone gemessen.

Sowohl bei der Eichung als auch bei der Messung mit diesen Geräten sind die vorherrschenden Drücke und Temperaturen mit zu bestimmen. Die Kalibrierung für O_2 und N_2 erfolgt über eine Gasuhr (Fa. Elster & Co Genauigkeit $\pm 2\%$).

Die Kalibrierung des SO_2 -Meßgerätes erfolgt durch nachträgliche naßanalytische, quantitative Bestimmung des SO_2 -Stromes.

4.3.5 Zusammensetzung des Prozeßgases vor und hinter dem Katalysator

Bild 13 und 18 zeigen die Gasprobeentnahmestellen vor und hinter der Meßstrecke. Bild 20 zeigt das Gasentnehmeröhrchen, welches in einem Druckbehälterflansch eingebaut ist. Zur Messung der Temperatur am Entnahmeort, wurde in das Entnehmeröhrchen mit dem Innendurchmesser von 2 mm ein ummanteltes Thermoelement mit dem äußeren Durchmesser von 1,6 mm eingeführt.

Durch das Einbringen des Thermoelementes wird der freie Querschnitt im Entnehmeröhrchen in dem Maße verengt, daß die Verweilzeit des Probegases im Entnehmeröhrchen um den Faktor 1000 kleiner wird als jene des Prozeßgases im eigentlichen Reaktionsvolumen.

Geht man weiterhin davon aus, daß katalytische Effekte an der Röhrchenwandung kleiner sind als die des eigentlichen Katalysators und korreliert diese mit der Verweilzeit, so sind die Gasprobenveränderungen bei Gasentnahme in der Größenordnung von 0,1 Prozent möglich. Diese geringen Abweichungen können bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden.

Zu beachten ist allerdings, daß bei jedem Meßpunkt die Gasentnehmeröhrchen mit Prozeßgas der vorliegenden Zusammensetzung mehrfach durchgespült werden.

Die Gasproben werden in evakuierten und thermostatisierten Quarzgefäßen wie sie in Bild 21 gezeigt werden aufgefangen. Aufgrund des Einschlußes im ersten kugelförmigen Behälterteil läßt sich bei bekanntem Volumen, Druck und Temperatur die aufgefangene Substanzmenge bestimmen.

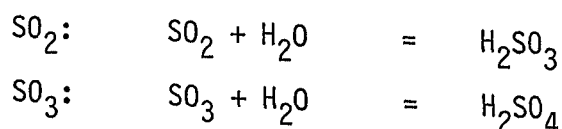
$$n_{\text{GAG}} = \frac{P_{\text{KG}}}{R \cdot T_{\text{KG}}} \quad (17)$$

GAG = Gesamt Molenzahl im Analysengefäß
 $T_{\text{KG}} \cdot P_{\text{KG}}$ = Temperatur u. Druck des Analysengefäßes

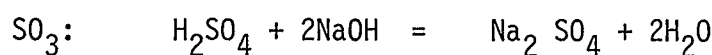
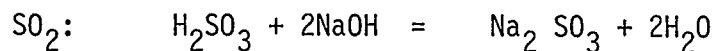
Die im kugelförmigen Teil des Analysengefäßes eingeschlossene Molmengen SO_2 und SO_3 werden durch die anschließende naßchemische Analyse bestimmt.

Vorgefüllte 1N-NaOH-Lösung im Becher des Analysengefäßes reagiert mit SO_2 und SO_3 wie folgt:

Zunächst reagieren die Gase mit Wasser und Natronlauge nach den Gleichungen

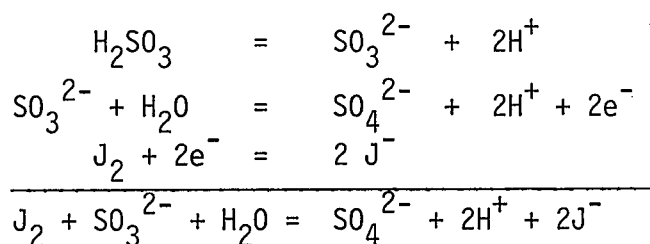


und



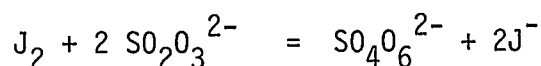
Mißt man den NaOH-Verbrauch (acidimetrische Neutralisation mit 1N-HCl-Lsg) so erhält man alle S-haltigen Moleküle ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$).

Der SO_2 -Gehalt wird mittels jodometrische Rücktitration, nach dem Redox-System



bestimmt.

Rücktitration des J_2 mit 0,1 N Thiosulfatlösung



und anschließender J_2 -Messung mit Stärkezugabe als Indikator.

Es ist damit

$$n_{\text{AG},(\text{SO}_2 + \text{SO}_3)} = \frac{\text{Vorlage 1N NaOH} - \text{Verbrauch 1N HCl}}{2 \cdot 1000}$$

$$n_{\text{AG},\text{SO}_2} = \frac{\text{Vorlage 0,1N Jodlsg} - \text{Verbrauch 0,1 Thiosulfat}}{2 \cdot 10000}$$

$$n_{\text{AG},\text{SO}_3} = n_{\text{AG},(\text{SO}_2 + \text{SO}_3)} - n_{\text{AG},\text{SO}_2}$$

Die Molenbrüche für SO_2 und SO_3 sind damit:

$$\psi_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{AG},\text{SO}_2}}{n_{\text{GAG}}} \quad (18a)$$

und

$$\psi_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{AG,SO}_3}}{n_{\text{GAG}}} \quad (18b)$$

Eine photographische Aufnahme des Analysentisches zeigt Bild 22.

Bei Kenntnis der Anteile an SO_2 bzw. SO_3 im Prozeßgas an den Entnahmestellen, lassen sich auch die Anteile der anderen Stoffe (O_2 , N_2) und die jeweiligen Molenströme vor und hinter dem Reaktionsvolumen bestimmen. Die Berechnungsgrundlagen werden im Bilanzierungsteil (Abschn. 4.4) aufgeführt.

4.4 Bilanzierung der gewählten Meßanordnung

Bild 23 stellt die Bilanzgrenzen bzw. -ebenen für das Reaktionsrohr dar.

Die Meßebene $\prime$ liegt im Bereich der Einspeiseleitungen für die Reaktanten SO_2 , O_2 und N_2 .

Die Meßebenen α und ω liegen am Ein- und Austritt der eigentlichen Meßstrecke der SO_3 -Spaltung.

SO_2 , O_2 und N_2 -Bilanz an der Meßebene $\prime$

Die in das Reaktionsrohr eintretenden Molenströme werden mit kalibrierten Geräten (wie in 4.3.4 beschrieben) bestimmt und haben die Werte:

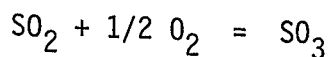
$$\begin{array}{ll} \text{SO}_2: & \dot{n}'_{\text{SO}_2} \\ \text{O}_2: & \dot{n}'_{\text{O}_2} \\ \text{N}_2: & \dot{n}'_{\text{N}_2} \end{array}$$

SO_3 , SO_2 , O_2 und N_2 -Bilanz zwischen Meßebene $\prime$ und Meßebene α

Der Molenbruch von SO_2 an der Meßebene α (bestimmt gemäß der Darstellungen in 4.3.5) Glg. 18a ist:

$$\psi_{\text{SO}_2 \alpha} = \frac{n_{\text{AG,SO}_2 \alpha}}{n_{\text{GAG} \alpha}} \quad (19)$$

Zwischen der Meßebene $\prime$ und α läuft die Reaktion nach der Bruttogleichung



Damit gilt für die Bilanz der einzelnen Molenströme an der Meßebene α :

$$\text{SO}_3: \quad \dot{n}_{\text{SO}_{3\alpha}} = \frac{\dot{n}'_{\text{SO}_2} - \psi_{\text{SO}_{2\alpha}} \cdot (\dot{n}'_{\text{SO}_2} + \dot{n}'_{\text{O}_2} + \dot{n}'_{\text{N}_2})}{1 - 0,5 \cdot \psi_{\text{SO}_{2\alpha}}} \quad (20a)$$

$$\text{SO}_2: \quad \dot{n}_{\text{SO}_{2\alpha}} = \dot{n}'_{\text{SO}_2} - \frac{\dot{n}'_{\text{SO}_2} - \psi_{\text{SO}_{2\alpha}} \cdot (\dot{n}'_{\text{SO}_2} + \dot{n}'_{\text{O}_2} + \dot{n}'_{\text{N}_2})}{1 - 0,5 \cdot \psi_{\text{SO}_{2\alpha}}} \quad (20b)$$

$$\text{O}_2: \quad \dot{n}_{\text{O}_{2\alpha}} = \dot{n}'_{\text{O}_2} - \frac{\dot{n}'_{\text{SO}_2} - \psi_{\text{SO}_{2\alpha}} \cdot (\dot{n}'_{\text{SO}_2} + \dot{n}'_{\text{O}_2} + \dot{n}'_{\text{N}_2})}{2 - \psi_{\text{SO}_{2\alpha}}} \quad (20c)$$

$$\text{N}_2: \quad \dot{n}_{\text{N}_{2\alpha}} = \dot{n}'_{\text{N}_2} \quad (20d)$$

SO₃, SO₂, O₂ und N₂-Bilanz zwischen Meßebene ' und Meßebene ω

Für die Bilanzierung zwischen Ebene ' und ω gilt ähnlich der Bilanzierung zwischen ' und α für $\psi_{\text{SO}_{2\omega}}$ und den Einzelströmen an der Meßebene ω:

$$\psi_{\text{SO}_{2\omega}} = \frac{n_{\text{AG,SO}_2\omega}}{n_{\text{GAG}\omega}} \quad (21)$$

$$\text{SO}_3: \quad \dot{n}_{\text{SO}_{3\omega}} = \frac{\dot{n}'_{\text{SO}_2} - \psi_{\text{SO}_{2\omega}} \cdot (\dot{n}'_{\text{SO}_2} + \dot{n}'_{\text{O}_2} + \dot{n}'_{\text{N}_2})}{1 - 0,5 \cdot \psi_{\text{SO}_{2\omega}}} \quad (22a)$$

$$\text{SO}_2: \quad \dot{n}_{\text{SO}_{2\omega}} = \dot{n}'_{\text{SO}_2} - \frac{\dot{n}'_{\text{SO}_2} - \psi_{\text{SO}_{2\omega}} \cdot (\dot{n}'_{\text{SO}_2} + \dot{n}'_{\text{O}_2} + \dot{n}'_{\text{N}_2})}{1 - 0,5 \cdot \psi_{\text{SO}_{2\omega}}} \quad (22b)$$

$$\text{O}_2: \quad \dot{n}_{\text{O}_{2\omega}} = \dot{n}'_{\text{O}_2} - \frac{\dot{n}'_{\text{SO}_2} - \psi_{\text{SO}_{2\omega}} \cdot (\dot{n}'_{\text{SO}_2} + \dot{n}'_{\text{O}_2} + \dot{n}'_{\text{N}_2})}{2 - \psi_{\text{SO}_{2\omega}}} \quad (22c)$$

$$\text{N}_2: \quad \dot{n}_{\text{N}_{2\omega}} = \dot{n}'_{\text{N}_2} \quad (22d)$$

Reaktionsgeschwindigkeit R_{SO_3}

Unter Benutzung der Molenströme, wie sie die Systembilanzierung Glg. 19, 20a-d, 21 und 22a-d wiedergeben, ist die auf das Reaktionsvolumen V_R bezogene Reaktionsgeschwindigkeit:

$$R_{SO_3} = - \frac{\dot{n}_{SO_3\omega} - \dot{n}_{SO_3\alpha}}{V_R} \quad (23a)$$

oder

$$R_{SO_3} = \frac{1}{V_R} \cdot \left[\frac{\dot{n}'_{SO_2} - \psi_{SO_2\alpha} \cdot (\dot{n}'_{SO_2} + \dot{n}'_{O_2} + \dot{n}'_{N_2})}{1 - 0,5 \cdot \psi_{SO_2\alpha}} - \frac{\dot{n}'_{SO_2} - \psi_{SO_2\omega} \cdot (\dot{n}'_{SO_2} + \dot{n}'_{O_2} + \dot{n}'_{N_2})}{1 - 0,5 \cdot \psi_{SO_2\omega}} \right] \quad (23b)$$

Mittlere Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur ist bestimmt durch die Einzelwerte T_α , T_ω und T_{Kat} .

Da durch die Feinregelung mit den Segmentheizungen die Katalysatortemperatur so geregelt wird, daß die gegenseitigen Abweichungen zwischen T_α , T_ω und T_{Kat} immer kleiner als die möglichen Meßfehler der Thermoelemente sind, wird hier für die mittlere Reaktionstemperatur arithmetisch gemittelt:

$$\bar{T} = \frac{T_\alpha + 2 T_{Kat} + T_\omega}{4} \quad (24)$$

Mittlere Konzentrationen $\bar{c}_{SO_3}$, $\bar{c}_{SO_2}$, $\bar{c}_{O_2}$, $\bar{c}_{N_2}$

Auch für die Gaszusammensetzung wird der lineare Mittelwert zwischen Ein- und Austrittskonzentration an der Katalysatorschicht verwendet. Die mittlere Konzentration dient zur Charakterisierung des Arbeitspunktes.

Es gilt für die Gase $i = SO_3, SO_2, O_2, N_2$.

$$\bar{c}_i = \frac{1}{2} (c_{i\alpha} + c_{i\omega})$$

Mit Verwendung der allgemeinen Gasgleichung lautet die obige Gleichung:

$$\bar{c}_i = \frac{1}{2} \left[\frac{p_{i\alpha}}{R \cdot T_\alpha} + \frac{p_{i\omega}}{R \cdot T_\omega} \right]$$

Mit $p_i = \psi_i \cdot p_{\text{ges}}$ und $\bar{T} \approx T_\alpha \approx T_\omega$ wie es bei allen gemessenen Punkten angesetzt werden kann, ist die mittlere Konzentration der Gase im Reaktionsvolumen:

$$\bar{c}_i = \frac{p_{\text{ges.}}}{2 \cdot R \cdot \bar{T}} \cdot (\psi_{i\alpha} + \psi_{i\omega})$$

Für die einzelnen Gase gilt:

$$\text{SO}_3: \quad \bar{c}_{\text{SO}_3} = \frac{p_{\text{ges.}}}{2 \cdot R \cdot \bar{T}} \cdot (\psi_{\text{SO}_3\alpha} + \psi_{\text{SO}_3\omega}) \quad (25a)$$

$$\text{SO}_2: \quad \bar{c}_{\text{SO}_2} = \frac{p_{\text{ges.}}}{2 \cdot R \cdot \bar{T}} \cdot (\psi_{\text{SO}_2\alpha} + \psi_{\text{SO}_2\omega}) \quad (25b)$$

$$\text{O}_2: \quad \bar{c}_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{ges.}}}{2 \cdot R \cdot \bar{T}} \cdot (\psi_{\text{O}_2\alpha} + \psi_{\text{O}_2\omega}) \quad (25c)$$

$$\text{N}_2: \quad \bar{c}_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{ges.}}}{2 \cdot R \cdot \bar{T}} \cdot (\psi_{\text{N}_2\alpha} + \psi_{\text{N}_2\omega}) \quad (25d)$$

ψ_{SO_3} , ψ_{O_2} und ψ_{N_2} lassen sich mit den Gleichungen 20a-d und 22a-d nach der Gleichung

$$\psi_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum_{i=\text{SO}_3, \text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2} (\dot{n}_i)}$$

berechnen.

4.5 Fehlerabschätzung

Die Reaktionsgeschwindigkeit R_{SO_3} errechnet sich nach der Gleichung 23a

$$R_{\text{SO}_3} = \frac{-1}{V_R} (\dot{n}_{\text{SO}_3\omega} - \dot{n}_{\text{SO}_3\alpha})$$

$\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha}$ und $\dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}$ erhält man dabei nach den Glg. 20a und 22a.

Aus der Beziehung (23a) folgt für den relativen Gesamtfehler:

$$\left| \frac{\Delta R_{\text{SO}_3}}{R_{\text{SO}_3}} \right| = \left| \frac{\Delta V_R}{V_R} \right| + \left| \frac{\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha}}{\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} - \dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}} \right| + \left| \frac{\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}}{\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} - \dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}} \right| \quad (26)$$

Die Unsicherheiten bei der Reaktionsvolumenbestimmung (Auslitern) betragen: $\pm 2,0 \%$.

Die Unsicherheiten bei den Molenströmen $\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha}$ und $\dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}$ bewirken einen relativen Fehler auf die Reaktionsgeschwindigkeit von je 12% .

Dieser Fehler stellt sich wie folgt zusammen:

Mit Bezug auf Gleichung 17 und 18a gilt für die relativen Fehler am Ein- und Austritt des Reaktionsvolumens $(\Delta \psi_{\text{SO}_2} / \psi_{\text{SO}_2})_{\alpha}$ und $(\Delta \psi_{\text{SO}_2} / \psi_{\text{SO}_2})_{\omega}$:

$$\left| \frac{\Delta \psi_{\text{SO}_2}}{\psi_{\text{SO}_2}} \right| = \left| \frac{\Delta n_{\text{AG}; \text{SO}_2}}{n_{\text{AG}; \text{SO}_2}} \right| + \left| \frac{\Delta T}{T} \right| + \left| \frac{\Delta P}{P} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{AG}}}{V_{\text{AG}}} \right|$$

Unsicherheiten bei der SO_2 -Bestimmung $\pm 2,5 \%$

Unsicherheiten bei der Temperaturbestimmung $\pm 0,4 \text{ } ^\circ\text{C} \Rightarrow \frac{0,4 \text{ } ^\circ\text{C}}{373 \text{ } ^\circ\text{C}} \hat{=} \pm 0,1 \%$

Unsicherheiten bei der Druck-Messung $\pm 1 \text{ mbar} \hat{=} \pm 0,1 \%$

Unsicherheiten bei der Volumenbestimmung $\pm 0,2 \%$

Damit ist der Gesamtfehler der Molenbruchbestimmung von $\frac{\Delta \psi_{\text{SO}_2}}{\psi_{\text{SO}_2}} \approx \pm 2,9 \%$.

Der Ausdruck $\left| \frac{\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha \text{ bzw. } \omega}}{\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} - \dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}} \right|$ kann nur näherungsweise bestimmt werden:

Bei den durchgeführten Experimenten ist der Gesamtmolenstrom durch jeden Querschnitt des Reaktorrohres $\dot{n}_{\text{ges}} \approx \dot{n}'_{\text{SO}_2} + \dot{n}'_{\text{O}_2} + \dot{n}'_{\text{N}_2} \approx 4 \frac{\text{mol}}{\text{h}} + 4 \frac{\text{mol}}{\text{h}} + 8 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \approx \frac{16 \text{ mol}}{\text{h}}$

Bei allen Meßpunkten ändert sich der Molenbruch zwischen Eintritt und Austritt der Reaktionszone um $\Delta \psi_{\text{SO}_2} = \psi_{\text{SO}_2 \omega} - \psi_{\text{SO}_2 \alpha} \approx 0,1$. Damit gilt:

$$\left| \frac{\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha \text{ bzw. } \omega}}{\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} - \dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}} \right| \approx \left| \frac{\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha \text{ bzw. } \omega}}{\dot{n}_{\text{ges}} \cdot (\psi_{\text{SO}_2 \alpha} - \psi_{\text{SO}_2 \omega})} \right| \approx \left| \frac{\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha \text{ bzw. } \omega}}{\dot{n}_{\text{ges}} \cdot 0,1} \right|$$

durch Einsetzen von $\dot{n}_{\text{SO}_3} \approx \dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} \approx \dot{n}_{\text{SO}_3 \omega} \approx \frac{1}{4} \dot{n}_{\text{ges}}$ und mit dem relativen Fehler der chemischen Naßanalyse bei der Bestimmung von

$$\left| \frac{\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3}}{\dot{n}_{\text{SO}_3}} \right| \approx 0,05 \text{ ergibt sich der Fehler für}$$

$$\left| \frac{\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha \text{ bzw. } \omega}}{\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} - \dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}} \right| \leq 0,12$$

Der Gesamtfehler bei der Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmung ist damit nach

Glg. 26 auf $\left| \frac{\Delta R_{\text{SO}_3}}{R_{\text{SO}_3}} \right| \leq 26 \% \text{ geschätzt.}$

5. Beschreibung der Meßergebnisse

Die gewonnenen Meßergebnisse werden im folgenden dargestellt. Dabei wird in besonderem Maße darauf geachtet, daß die Versuchsparameter in den Grenzen variieren, wie sie von den Kreisprozessen (Abschn. 2.2) gegeben sind.

Im Hinblick auf die Reaktorberechnung, wo die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Vorreaktionsgrade benötigt werden, sind bei den durchgeführten Experimenten die Eingangsbedingungen für den Spaltungsreaktor entsprechend variiert worden. Es sind relative SO_3 -Umsätze am Reaktoreingang ζ_{SO_3} zwischen 0 und 0,6 gewählt worden.

Auch sind die Umsatzgrade am Reaktoraustritt weit vom thermodynamisch möglichen Gleichgewichtsumsatz des SO_3 entfernt. Alle in den nachfolgenden Darstellungen erreichten relativen Umsätze am Austritt des Reaktionsvolumens sind $\zeta_{\text{SO}_3} \leq 0,85 \cdot \zeta_{\text{SO}_3, \text{Gleichgewicht}}$. Sie haben damit mindestens 15 %-Abstand zum chemischen Gleichgewicht bei der jeweiligen Temperatur und dem jeweiligen Druck.

Insgesamt ist also die Reaktionsgeschwindigkeit in hinreichendem Abstand vom Gleichgewicht untersucht worden.

5.1 Die homogene SO_3 -Spaltung

Die verallgemeinerte Form des Exponentialansatzes (Glg. 3) für die Wiedergabe der Kinetik der Bruttoreaktion $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ lautet:

$$R_{\text{SO}_3} = k_{00} \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \cdot \frac{n_{\text{SO}_3}}{c_{\text{SO}_3}} \cdot \frac{n_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2}} \cdot \frac{n_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}} \quad (27)$$

In dieser Form gibt der Ansatz die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und den Gaskonzentrationen wieder. Bei den gewählten Versuchsbedingungen kann der Einfluß der Rückreaktion vernachlässigt werden.

Jeweils drei ausgewählte Meßreihen bei den Temperaturen 850, 900 und 950 °C und jeweils konstanter SO_3 -Konzentration sollen den Einfluß von SO_2 und O_2 auf die Reaktionsgeschwindigkeit verdeutlichen.

Der Einfluß von SO₂

Bild 24 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit R_{SO_3} ausgewählter Meßpunkte als Funktion des Konzentrationsverhältnisses $\bar{c}_{SO_2}/\bar{c}_{SO_3}$. Parameter sind die Temperaturen, SO₃- und O₂-Konzentrationen. In dieser Darstellung wurde die Reaktionsgeschwindigkeit R_{SO_3} über Verhältnisse $\bar{c}_{SO_2}/\bar{c}_{SO_3}$ zwischen 0,1 und 6,8 aufgetragen. Man sieht, daß im interessierenden Bereich kein bedeutender SO₂-Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist.

Der Einfluß von O₂

In gleicher Weise wie der SO₂-Einfluß wird auch der O₂-Einfluß untersucht.

Bild 25 zeigt drei ausgewählte Meßreihen, in denen jeweils T, $\bar{c}_{SO_3}$ und $\bar{c}_{SO_2}$ konstant gehalten und $\bar{c}_{O_2}$ variiert wird.

Hier ist R_{SO_3} über $\bar{c}_{O_2}/\bar{c}_{SO_3}^2$ aufgetragen, wobei $\bar{c}_{O_2}/\bar{c}_{SO_3}$ im Bereich 0,7 bis 6,9 liegt. Aus der Darstellung ist erkennbar, daß das Produkt O₂ besonders bei kleineren SO₃-Konzentrationen und damit bei kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten schwach inhibitorisch wirkt (d.h. mit steigender O₂-Konzentration verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, bei sonst konstanten Bedingungen).

Da der Einfluß der SO₃-Konzentration und der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich höher ist als der, der SO₂- und O₂-Konzentration (siehe hierzu auch die nachfolgenden Ausführungen) wird für die Bereiche

$$\bar{c}_{SO_2}/\bar{c}_{SO_3} = 0,1 - 6,8$$

$$\text{und } \bar{c}_{O_2}/\bar{c}_{SO_3} = 0,7 - 6,9$$

der SO₂ und O₂-Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion vernachlässigt¹⁾. Durch Zusammenfassen der Faktoren k_{oo} , $c_{SO_2}^{n_{SO_2}}$ und $c_{O_2}^{n_{O_2}}$ zu $k_{oo, hom}$ lautet die obige Glg. (27):

$$R_{SO_3} = k_{oo, hom} \cdot e^{-\frac{E_{hom}}{R \cdot T}} \cdot c_{SO_3}^{n_{hom}} \quad (28a)$$

¹⁾ Es ist hier verallgemeinert zu bemerken, daß nicht nur im vorgeschlagenen Reaktionsgeschwindigkeits-Ansatz der Einfluß von SO₂ und O₂ zu vernachlässigen sind, sondern in jedem anderen Reaktionsgeschwindigkeits-Ansatz die obige Reaktion in den angegebenen Konzentrationsbereichen nur eine Funktion der Temperatur und der SO₃-Konzentration sein kann.

oder in logarithmierter Form

$$\ln R_{\text{SO}_3} = \ln k_{\infty \text{hom}} - \frac{E_{\text{hom}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + n_{\text{hom}} \cdot \ln c_{\text{SO}_3} \quad (28b)$$

Die doppeltlogarithmische Darstellung von R_{SO_3} über c_{SO_3} bei den Temperaturen $T = 750, 800, 850, 900$ und 950°C zeigt Bild 26.

Das Steigungsmaß der Kurven einer jeweiligen Temperatur in dieser Darstellung, ist die Reaktionsordnung n_{hom} .

Die gemittelte Reaktionsordnung für den Temperaturbereich $750 - 850^\circ\text{C}$ ist aus Bild 27 zu ersehen und beträgt

$$n_{\text{hom}} = 0,45$$

Der Häufigkeitsfaktor $k_{\infty \text{hom}}$ und die Aktivierungsenergie E_{hom} lassen sich bestimmen, indem man Glg. 28b umstellt

$$\ln R_{\text{SO}_3} - n_{\text{hom}} \cdot \ln c_{\text{SO}_3} = \ln k_{\infty \text{hom}} - \frac{E_{\text{hom}}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

und $(\ln R_{\text{SO}_3} - n_{\text{hom}} \cdot \ln c_{\text{SO}_3})$ über $1/T$ aufträgt (siehe Bild 28).

Dabei stellt E_{hom}/R das Steigungsmaß dar, während der Schnittpunkt der Geradenverlängerung mit der Ordinate bei $1/T = 0$ (d.h. $T = \infty$) das Maß für die Größe $\ln k_{\infty \text{hom}}$ ist.

Die Zahlenwerte sind:

$$\text{für } k_{\infty \text{hom}} = 3200 \text{ mol}^{0,55}/\text{s} \cdot \text{m}^{1,65}$$

$$\text{für } E_{\text{hom}} = 95 \text{ kJ/mol}$$

Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz der homogenen SO_3 -Spaltung für den untersuchten Bereich lautet somit:

$$R_{\text{SO}_3} = 3200 \left[\frac{\text{mol}^{0,55}}{\text{s} \cdot \text{m}^{1,65}} \right] \cdot e^{-\frac{95[\text{kJ/mol}]}{8,314[\text{J/mol}\cdot\text{K}]} \cdot \frac{1}{T}} \cdot c_{\text{SO}_3}^{0,45} \quad (28c)$$

Der Gültigkeitsbereich ist: $\vartheta = 750 - 950^\circ\text{C}$

$$c_{\text{SO}_3} = 0,2 - 105 \text{ mol/m}^3$$

$$c_{\text{SO}_2}/c_{\text{SO}_3} = 0,01 - 1,2$$

$$c_{\text{O}_2}/c_{\text{SO}_3} = 0,65 - 6,5$$

Die Streubreite der Meßpunkte beträgt $\pm 11\%$.

5.2 Die heterogene SO_3 -Spaltung

Zur Untersuchung der heterogen-katalytischen Reaktion wurde ein handelsüblicher Katalysator ausgewählt.

Durch die Vorversuche wurde ein Katalysator der Firma Girdler Südchemie mit der Bezeichnung T 1/8-41o4 als der günstigste angesehen. Er zeichnete sich insbesondere durch zeitlich unveränderte Aktivität aus.

Seine Beschaffenheit und Geometrie sind:

- Zusammensetzung: TiO_2 auf Al_2O_3 -Matrix
- Form: Tabletten
- Durchmesser des Einzelkorns: 4,5 mm
- Länge des Einzelkorns: 5,0 mm
- Dichte des Einzelkorns: $1,48 \text{ g/cm}^3$
- Sphärizität: 0,87
- Innere Oberfläche (nach BET): $130 \text{ m}^2/\text{g}$
- Spez. Porenvolumen: $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$
- mittlerer Porenradius: 680 Å
- Durchmesser einer volumen-
gleichen Kugel: 5,3 mm

Die mit diesem Katalysator aufgebaute Schüttung hat die Eigenschaften:

- relatives Lückenvolumen (ε): 0,402
- Schüttungsdichte: $0,960 \text{ g/cm}^3$
- Hydraulischer Lücken-
durchmesser: 1,7 mm

Die Bereiche der untersuchten Versuchsparameter sind:

- Temperatur (ϑ) : 750 - 950 $^{\circ}\text{C}$
- SO_3 -Konzentration (c_{SO_3}) : 0,15 - 105 mol/m^3
- SO_2 -Konzentration (c_{SO_2}) : 0,04 - 33 mol/m^3
- O_2 -Konzentration (c_{O_2}) : 0,65 - 86 mol/m^3
- $c_{\text{SO}_2}/c_{\text{SO}_3}$ -Verhältnis : 0,08 - 1,74
- $c_{\text{O}_2}/c_{\text{SO}_3}$ -Verhältnis : 0,7 - 7,2
- Gesamtdruck : 1 - 37 bar
- Re-Zahl : 33 - 95

Die Meßergebnisse der heterogen katalytischen Experimente werden in den bereits vorgestellten drei Ansätzen dargestellt (Abschnitt 3.2).

- a) Exponentialansatz: Dieser gibt die Meßergebnisse mit Unsicherheiten (Fehlern) bis zu 63 % wieder. Dieser Ansatz wird hier wegen seiner leichten mathematischen Handhabung bei Überschlagsberechnungen von Reaktoren verwendet.
- b) Hinshelwood-Ansatz: Für den Vergleich der erzielten Versuchsergebnisse mit Ergebnissen bei Verwendung anderer Katalysatoren oder Daten anderer Autoren eignet sich dieser Ansatz. Für Reaktorauslegungen bringt der Ansatz einen zu hohen mathematischen Aufwand mit sich, so daß er für diesen Zweck kaum verwendet wird.
- c) Porenmodell : Dieses Modell berücksichtigt die Strömungs- und Geometrieverhältnisse der Schüttung und des Katalysatorinneren. Trotz seiner schweren mathematischen Handhabung bietet dieses Modell die Möglichkeit für die Auslegung von Reaktoren auch außerhalb des gemessenen Strömungs- und Geometriebereiches.

5.2.1 Die heterogene SO₃-Spaltung im Exponentialansatz

Ähnlich den Darstellungen der homogenen Reaktion lautet hier der Exponentialansatz für die Kinetik der heterogenen Reaktion:

$$R_{SO_3} = k_{00het} \cdot e^{-\frac{E_{het}}{R \cdot T}} \cdot c_{SO_3}^{n_{het}} \quad (29a)$$

und logarithmiert

$$\ln R_{SO_3} = \ln k_{00het} - \frac{E_{het}}{R \cdot T} + n_{het} \cdot \ln c_{SO_3} \quad (29b)$$

Glg. 29b hat die Form einer linearen Gleichung, in der $1/T$ und $\ln c_{SO_3}$ die freien Variablen sind. In Bild 29 sind für die Temperaturen 750, 800, 850, 900 und 950 °C in doppeltlogarithmischer Auftragung $\ln R_{SO_3}$ über $\ln c_{SO_3}$ dargestellt.

Der Darstellung ist zu entnehmen, daß die Meßpunkte jeweils um den zu einer Temperatur gehörenden Kurvenzug stark streuen. Teilweise sind Abweichungen zwischen der gezeichneten Kurve und einzelner Meßpunkten von 38 % (bezogen auf den Kurvenwert) vorhanden. Diese Streuung ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit an porösen Katalysatoren neben der Konzentration auch von den Stoffaustauschverhältnissen zwischen Gasstrom und aktiven Zentren abhängt. Große Re-Zahlen begünstigen den Stoffaustausch und bewirken damit einen besseren Hin- und Rücktransport von Edukten und Produkten zwischen Gasstrom und Katalysatorkorn-Oberfläche. Folglich ist eine befriedigende Erfassung der heterogen-katalytischen Reaktion mit nur einem Exponentialansatz für den gesamten Konzentrationsbereich nicht in befriedigendem Maße möglich. Eine andere, genauere Beschreibung ist möglich, wenn der Konzentrationsbereich in Teilbereiche aufgliedert wird, für die dann jeweils ein Ansatz gilt. Unter Inkaufnahme aller Vor- und Nachteile wird hier der gesamte Bereich zusammenhängend dargestellt. Die dadurch entstehenden Ungenauigkeiten (Fehler) werden am Ende dieses Abschnittes und im Abschnitt über die Auslegung von Reaktoren mit Hilfe des Exponentialgesetzes (Anhang) diskutiert.

Bild 30 zeigt die über der Temperatur gemittelte Reaktionsordnung n_{het} . Gefunden wurde $n_{\text{het}} = 0,7$.

Stellt man Glg. (29b) um,

$$\ln R_{\text{SO}_3} - n_{\text{het}} \cdot \ln c_{\text{SO}_3} = \ln k_{\infty \text{het}} - \frac{E_{\text{het}}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

so lassen sich $k_{\infty \text{het}}$ und E_{het} aus der Darstellung ($\ln R_{\text{SO}_3} - n_{\text{het}} \ln c_{\text{SO}_3}$) über $1/T$ bestimmen.

Bild 31 zeigt diese Auftragung. Auch hier zeigen die Meßpunkte konstanter Temperaturen deutliche Streubreiten.

Der bei hohen Temperaturen abflachende Kurvenverlauf der mittleren Kurve (strichpunktierte-Linie) und der der umhüllenden Kurven, ist charakteristisch für Reaktionen an porösen Katalysatoren. Auch hier wird unter Verzicht auf Aufspaltung des Temperaturbereiches in Teilbereiche die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Größen $k_{\infty \text{het}}$ und E_{het} zusammenhängend für den Temperaturbereich wiedergegeben.

Die Gerade mit dem Ordinatenschnittpunkt $\ln k_{oo,het}$ und der Steigung E_{het}/R ist so gelegt, daß die Temperaturen 800 - 950 °C stärker gewichtet werden. Dies geschieht einerseits mit Rücksicht der größeren Meßfehler der Meßpunkte bei 750 °C gegenüber denen der anderen Temp. und andererseits weil die SO_3 -Spaltung erst oberhalb 800 °C nennenswerte relative Umsätze für technische Zwecke liefert und somit in diesem Bereich genauer berechenbar sein sollte.

Die entsprechende numerische Auswertung liefert die Werte:

$$\begin{aligned} k_{oo,het} &= 3750 \text{ mol}^{0,3}/\text{s} \cdot \text{m}^{0,9} \\ E_{het} &= 75 \text{ kJ/mol} \\ n_{het} &= 0,7 \end{aligned}$$

somit erhält man für das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz und den Reaktionsbedingungen wie sie in 5.2 (Seite 41) formuliert sind:

$$R_{SO_3} = 3750 \left[\frac{\text{mol}^{0,3}}{\text{s} \cdot \text{m}^{0,9}} \right] \cdot e^{-\frac{75[\text{kJ/mol}]}{8,314 [\text{J/mol} \cdot \text{K}] \cdot \frac{1}{T}}} \cdot c_{SO_3}^{0,7} \quad (29c)$$

Die Unsicherheiten bzw. die Fehlerbreiten bei den katalytische Reaktionsgeschwindigkeiten betragen bis zu $\pm 63 \%$ bezogen auf den berechneten Wert. Die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit dürfte somit einen Wert zwischen $0,37 \cdot R_{SO_3 \text{ berech.}}$ und $1,63 \cdot R_{SO_3 \text{ berechnet}}$ haben. Die Konsequenz die für die Reaktorauslegung zu ziehen ist, wird im Anhang verdeutlicht.

5.2.2 Die heterogene SO_3 -Spaltung im Ansatz von Hinshelwood

Dieser Ansatz wird in der Literatur häufig wegen seiner guten Wiedergabe von Kinetik-Meßergebnissen benutzt, um Meßergebnisse verschiedener Experimente miteinander zu vergleichen.

Der Wiedergabefehler ist dabei je nach Ansatzwahl innerhalb der Hougen-Watson-Gleichungen¹⁾ i.a. in der gleichen Größe wie der Meßfehler des Experimentes

¹⁾ Hougen + Watson haben für eine Reihe von Reaktionen, Gleichungen für den Hinshelwood-Ansatz aufgestellt (siehe hierzu auch [50/]).

Bezogen auf die SO_3 -Spaltung lautet der Hinshelwood-Ansatz

$$R_{\text{SO}_3} = \frac{k_{\text{Hi}}(T) \cdot c_{\text{SO}_3} \cdot (1 - c_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2}} / c_{\text{SO}_3} \cdot K_c)}{(1 + \alpha_{\text{SO}_3} \cdot c_{\text{SO}_3} + \alpha_{\text{SO}_2} \cdot c_{\text{SO}_2} + \alpha_{\text{O}_2} \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2}})^2} \quad (30)$$

Bei einer gegebenen Temperatur (T) lassen sich die Parameter $k(T)$, α_{SO_3} , α_{SO_2} und α_{O_2} mit Hilfe einer Regressionsanalyse bestimmen. Dabei werden die Parameter so optimiert, daß die Summe des Abstandsquadrates zwischen Meßpunkt und berechneten Punkt ein Minimum wird.

$$F(k(T); \alpha_{\text{SO}_3}; \alpha_{\text{SO}_2}; \alpha_{\text{O}_2})^{\text{min}} = \sum_{j=1}^N \left[R_{\text{SO}_3 j} - \frac{k_{\text{Hi}}(T) \cdot c_{\text{SO}_3 j} \cdot (1 - c_{\text{SO}_2 j} \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2 j}} / c_{\text{SO}_3 j} \cdot K_c)}{(1 + \alpha_{\text{SO}_3} \cdot c_{\text{SO}_3 j} + \alpha_{\text{SO}_2} \cdot c_{\text{SO}_2 j} + \alpha_{\text{O}_2} \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2 j}})^2} \right]^2$$

j = laufende Meßreihennummer

Die Ergebnisse für die Temperaturen 750, 800, 850, 900 und 950 °C zeigen, daß $k(T)$ stark temperaturabhängig ist; die Absorptionskonstanten α_{SO_3} , α_{SO_2} und α_{O_2} sind quasi temperaturunabhängig und haben die Zahlenwerte:

$$\alpha_{\text{SO}_3} = 0,05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (31a)$$

$$\alpha_{\text{SO}_2} = 0,01 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (31b)$$

$$\alpha_{\text{O}_2} = 5,1 \frac{\text{m}^{3/2}}{\text{mol}} \quad (31c)$$

Für die Temperaturabhängigkeit von $k_{\text{Hi}}(T)$ gilt der Arrheniusansatz

$$k_{\text{Hi}}(T) = k_{\infty \text{Hi}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{Hi}}}{R \cdot T}}$$

bzw.
$$\ln k_{\text{Hi}}(T) = \ln k_{\infty \text{Hi}} - \frac{E_{\text{Hi}}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

mit Glg. (30), (31a), (31b) und (31c) ist $\ln_{k_{\text{Hi}}}(T)$:

$$\ln k_{Hi}(T) = \ln \left[\frac{R_{SO_3} \cdot (1 + \alpha_{SO_3} \cdot c_{SO_3} + \alpha_{SO_2} \cdot c_{SO_2} + \alpha_{O_2} \cdot \sqrt{c_{O_2}})^2}{c_{SO_3} \cdot (1 - c_{SO_2} \cdot \sqrt{c_{O_2}} / c_{SO_3} \cdot K_c)} \right]$$

Die Auftragung von $\ln k_{Hi}(T)$ über $1/T$ liefert für $k_{\infty Hi}$ und E_{Hi} die Zahlenwerte (siehe hierzu Bild 32)

$$k_{\infty Hi} = 7,8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$E_{Hi} = 105 \text{ kJ/mol}$$

Gegenüber dem Exponentialansatz zeigt der Hinshelwood-Ansatz eine bedeutend geringere Streuung zwischen Ansatz und Meßpunkten.

Sie beträgt $\pm 9 \%$. Die geringe Streuung kann auf die Berücksichtigung der Sorptionsmechanismen am Katalysator und auf die Einführung des chemischen Potentials in Form einer "Approach-Funktion" (dritter Term des Zähler von Glg. 30) begründet werden.

5.2.3 Die heterogene SO_3 -Spaltung im Porenmodell

In enger Anlehnung an den Ausführungen von Satterfield /54/ und mit den auf die SO_3 -Spaltung zugeschnittenen Gleichungen (Abschn. 3.2.3), werden hier die Meßergebnisse der heterogenen Reaktion mit dem Porenmodell beschrieben. Die Ausgangsgleichung ist Glg (6) und lautet in etwas modifizierter Form:

$$\frac{R_{SO_3}}{(1-\epsilon) \cdot \eta} = k_{\infty Por} \cdot e^{-\frac{E_{Por}}{R \cdot T} \cdot c_{SO_3,0}^{n_{Por}}} \quad (32a)$$

Die die Kinetik beschreibenden Größen in dieser Gleichung sind $k_{\infty Por}$, E_{Por} und n_{Por} . Sie sollen zahlenmäßig bestimmt werden. ϵ , $c_{SO_3,0}$ und η sind Größen, die die Geometrie-, Stoffaustausch- und Strömungsverhältnisse am jeweiligen Meßpunkt wiedergeben.

Bei Kenntnis von ϵ , $c_{SO_3,0}$ und η erfolgt die Bestimmung von $k_{\infty Por}$, E_{Por} und n_{Por} nach den bekannten Methoden:

Die logarithmierte Glg. 32a lautet:

$$\ln \frac{R_{SO_3}}{(1-\varepsilon) \cdot \eta} = \ln k_{\infty \text{Por}} - \frac{E_{\text{Por}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + n_{\text{Por}} \cdot \ln c_{SO_3;0} \quad (32b)$$

Durch Auftragen von $\ln (R_{SO_3} / (1-\varepsilon) \cdot \eta)$ über $\ln c_{SO_3,0}$ bei $T = \text{konst}$ erhält man die Reaktionsordnung n_{Por} aus der Steigung.

Beim Auftragen von $(\ln (R_{SO_3} / (1-\varepsilon) \cdot \eta) - n_{\text{Por}} \cdot \ln c_{SO_3,0})$ über $1/T$ erhält man im Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse den Zahlenwert für $\ln k_{\infty \text{Por}}$; das Steigungsmaß dieser Geraden ist E_{Por}/R .

Zunächst müssen jedoch die Größen ε , $c_{SO_3,0}$ und η bekannt sein, damit die obigen Darstellungen ermöglicht werden:

ε ; das relative Lückenvolumen der Schüttung hat bei allen durchgeführten Meßreihen den Wert von 0,402.

$c_{SO_3,0}$; die SO_3 -Konzentration an der äußeren Katalysatoroberfläche kann nach Einsetzen der Gleichungen (8), (9) und (11) in (7) berechnet werden.

$$c_{SO_3,0} = c_{SO_3,G} - \frac{R_{SO_3} \cdot V_K}{(1-\varepsilon) \cdot \theta_K} \cdot \frac{\varepsilon \cdot Re^{0,359}}{w \cdot (\mathcal{D}_{SO_3;PG} / v_{PG})^{2/3} \cdot 0,357}$$

Die Stoffgrößen $\mathcal{D}_{SO_3,PG}$, v_{PG} und Re werden über ein Rechenprogramm für den jeweiligen Meßpunkt berechnet.

η ; der Porennutzungsgrad ist die wohl am schwersten zugängliche Größe.

Er ist abhängig vom Thiele Modul θ_K und n_{Por} . Der Thiele-Modul θ_K selbst wiederum ist von den zunächst unbekannten Reaktionsgrößen $k_{\text{Por}}(T)$ und n_{Por} und vom effektiven Diffusionskoeffizienten für SO_3 in den Katalysatorporen $\mathcal{D}_{SO_3,\text{eff}}$ abhängig; wobei $\mathcal{D}_{SO_3,\text{eff}}$ gemäß Glg. (12) und (16) berechenbar ist.

Es bestehen im wesentlichen zwei Möglichkeiten um η durch Iteration zu bestimmen. Die eine besteht darin, daß man für η einen geschätzten Zahlenwert einsetzt und dann nach Gleichung (32b) die Größen $k_{\text{Por}}(T)$, E_{Por} und n_{Por} be-

rechnet. Anschließend berechnet man mit diesen Werten den Thielemodul ϕ_K und bestimmt damit η aus dem Bild 8. Erreicht die Differenz zwischen dem jeweils geschätzten und berechneten Porennutzungsgrad einen festgelegten minimalen Wert, so wird die Iteration abgebrochen. Der zuletzt berechnete Wert ist der gesuchte Porennutzungsgrad η . Eine andere Möglichkeit besteht darin, Schätzwerte für $k_{\text{por}}(T)$ und n_{por} einzusetzen und ϕ_K gemäß Glg. (13) für den jeweiligen Meßpunkt zu berechnen.

$$\phi_K = \frac{d_K}{2} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{por}}(T) \cdot c_{\text{SO}_3;0}^{n_{\text{por}}}}{\varphi_{\text{SO}_3;\text{eff}}}}$$

Mit diesem ϕ_K und der angenommenen Reaktionsordnung n_{por} ist η gemäß Glg. 14 oder Bild 8 bestimmbar.

Die Bestimmung von $k_{\text{por}}(T)$ und n_{por} nach der oben beschriebenen Methode (Glg. 32a und 32b) gibt die Möglichkeit des Vergleiches mit dem geschätzten $k_{\text{por}}(T)$, n_{por} .

Diese Berechnungen werden mit Hilfe eines Rechenprogramms durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in den Bildern 33, 34 und 35 wiedergegeben.

Bild 33 zeigt in doppeltlogarithmischer Darstellung die Abhängigkeit von $\ln(R_{\text{SO}_3}/\eta \cdot (1-\epsilon))$ von $\ln c_{\text{SO}_3;0}$. Parameter ist hierbei die Temperatur. Das Steigungsmaß der Kurven entspricht der Reaktionsordnung n_{por} .

Die über alle Temperaturen (750 - 950 °C) gemittelte Reaktionsordnung n_{por} ist aus Bild 34 zu ersehen. Der arithmetische Mittelwert für n_{por} liegt bei 0,57.

In Bild 35 ist $(\ln(R_{\text{SO}_3}/(1-\epsilon) \cdot \eta) - n_{\text{por}} \cdot \ln c_{\text{SO}_3;0})$ über $1/T$ aufgetragen. Diese Darstellung ergibt $k_{\text{oo por}}$ und E_{por} .

Die Zahlenwerte sind:

$$\begin{aligned} k_{\text{oo por}} &= 5430 \text{ mol}^{0,43}/\text{s} \cdot \text{m}^{1,29} \\ E_{\text{por}} &= 80 \text{ kJ/mol} \\ n_{\text{por}} &= 0,57 \end{aligned}$$

und das Geschwindigkeitsgesetz der SO_3 -Spaltung lautet:

$$R_{\text{SO}_3} = 5430 \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}} \cdot \frac{0,43}{1,29} \cdot e^{-\frac{80[\text{kJ/mol}]}{8,314[\text{J/mol} \cdot \text{K}] \cdot \frac{1}{T}}} \cdot c_{\text{SO}_3,0}^{0,57} \cdot (1-\varepsilon) \cdot \eta$$

Die Streubreite der Meßpunkte um die Ausgleichsgraden dieses Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes beträgt $\pm 12 \%$.

5.3 Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren

Die in der Literatur dargestellten reaktionskinetischen Erkenntnisse wurden im Abschnitt 2.3 beschrieben. An dieser Stelle soll eine Gegenüberstellung der Literaturerkenntnisse mit denen der eigenen Untersuchungen gemacht werden.

Brecher und Farbmann /40/ machten ihre Untersuchungen an einem nicht näher beschriebenen Katalysator und nur in dem SO_3 -Konzentrationsbereich $c_{\text{SO}_3} = 0,4 - 0,6 \text{ mol/m}^3$. Sie machen die Annahme, daß die Reaktion erster Ordnung ist und erhalten die Aktivierungsenergie von $51,75 \text{ kJ/mol}$. Die eigenen katalytischen Untersuchungen ergeben eine Aktivierungsenergie von 75 kJ/mol . Ein Vergleich dieser Zahlenwerte erscheint jedoch nicht sinnvoll, da die Reaktionsordnungen und Häufigkeitskonstanten sich erheblich unterscheiden.

In dem angegebenen Konzentrationsbereich sind allerdings die Reaktionsgeschwindigkeiten von Brecher und Farbmann um ca. 25% höher als die Reaktionsgeschwindigkeiten, die mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Katalysator erzielt worden sind.

Die Untersuchungen von Flamm und v. Velzen /42/ waren vergleichender Art und dienten zur Katalysatoroptimierung. Die Autoren machen keine Angaben über die Kinetik. Es ist daher kein Vergleich mit diesen Meßergebnissen möglich.

Auch Russell und Norman /45/ haben sich mit ihren Messungen überwiegend auf Katalysatoroptimierungen konzentriert. Die von ihnen für einige Meßpunkte gemachten Angaben über die Kinetik zeigen jedoch eine schwächere katalytische Aktivität des von ihnen gewählten Katalysators.

Berger /46/ macht keine vollständige Angabe über die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Angaben über die Aktivierungsenergie sind wegen

der starken Druckabhängigkeit unsicher. Der verwendete Katalysator ist nicht näher beschrieben. Aus diesen Gründen ist ein Kinetikvergleich dieser Meßergebnisse nicht sinnvoll.

6. Zusammenfassung

Die SO_3 -Spaltung ($\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$) ist eine Schlüsselreaktion aller thermochemischen Kreisprozesse der Schwefelsäurefamilie. Die Reaktion ist endotherm und benötigt die molare Standard-Spaltungsenthalpie $\Delta H_m^\circ = 98,952 \text{ kJ/mol}$. Bei einem Druck $p = 40 \text{ bar}$ sind aus thermodynamischen Gründen erst oberhalb 750°C nennenswerte Umsätze möglich.

Die aus der Literatur bekannt gewordenen Kinetik-Meßergebnisse und Berechnungsverfahren lassen eine Reaktorauslegung für höhere Temperaturen und Drücke nicht zu.

Mit der vorliegenden Arbeit wurden Grundlagen für die Auslegung von chemischen Reaktoren zur SO_3 -Spaltung bei Drücken bis 40 bar und Temperaturen bis 950°C erarbeitet.

Mittels zweier Versuchseinrichtungen, einer Niederdruckapparatur für $1,5 \text{ bar}$ und einer Hochdruckapparatur für 40 bar , wurden Reaktionsgeschwindigkeiten bei homogener und heterogen-katalytischer Reaktionsführung gemessen. Die Experimente und ihre Darstellungen waren darauf ausgerichtet, Berechnungsgrundlagen für die technische Anwendung der Reaktion zu liefern.

Die homogene Reaktionsführung hat den Charakter der Grundlagenforschung und dient so als Referenz für die katalytische Aktivität von Katalysatoren. Die heterogene Reaktionsführung beschreibt die katalytische Aktivität eines kommerziellen Katalysators. Es war nicht Ziel dieser Arbeit einen optimalen Katalysator zu entwickeln.

Die Kinetik der homogenen Reaktion kann mit einem Exponentialansatz hinreichend beschrieben werden. Die Streubreite der Meßpunkte relativ zu den Ausgleichsgeraden beträgt $\pm 11 \%$.

Die heterogen-katalytische Reaktion der SO_3 -Spaltung zeigt die charakteristische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Strömungs- und Stoffaustauschverhältnissen. In Hinblick auf die mathematische Handhabung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes, wurden zur Darstellung der heterogen-katalytischen Reaktion drei verschiedene Ansätze gewählt.

Der Exponentialansatz ermöglicht eine mathematisch leicht zu handhabende Wiedergabe der Meßergebnisse. Bei einem relativen Meßfehler der Reaktionsgeschwindigkeit von maximal $\pm 26 \%$ und der Streubreite der Meßwerte zu den Ausgleichsgeraden von etwa $\pm 37 \%$ bewirkt jedoch im ungünstigsten Falle eine relative Ungenauigkeit von etwa $\pm 63 \%$.

Beim Hinshelwoodansatz ist die Streubreite um das angesetzte Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz kleiner als $\pm 9 \%$. Damit bietet dieser Ansatz gute Vergleichsmöglichkeiten zwischen den vorliegenden und zukünftigen Messungen über diese Reaktion.

Das Porenmodell ermöglicht mit weniger als $\pm 12 \%$ Streubreite der Meßpunkte um die Ausgleichsgeraden eine für kinetische Messungen gute Wiedergabe der Meßwerte. Weiterhin bietet das Modell Beurteilungs- und Berechnungsmöglichkeiten über die Reaktion auch bei veränderten Strömungs- und Stoffaustauschverhältnissen.

In der Literatur wird die SO_3 -Spaltung mit vereinfachten Kinetikansätzen für einen engen Konzentrationsbereich beschrieben. Ein Teil dieser Arbeiten erstreckt sich auf vergleichende Messungen an Katalysatoren und Katalysatorauswahl.

Ein Vergleich der Literaturangaben mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wird aus diesen Gründen erschwert.

Im angefügten Anhang werden die Berechnungsgrundlagen für die Auslegung von SO_3 -Spaltungsreaktoren beschrieben.

ANHANG: Auslegung von SO_3 -Spaltungsreaktoren aufgrund gewonnener Erkenntnisse

Mit den gewonnenen Meßergebnissen über die SO_3 -Spaltung ist es möglich, Reaktoren für die SO_3 -Spaltung zu berechnen und auszulegen.

Die drei möglichen Aufgabenstellungen, die bei Reaktorberechnungen gegeben werden, sind:

- a) Bestimmung des benötigten Reaktionsvolumens bei Vorgabe von Reaktorleistung und Umsatzgrad, oder
- b) Bestimmung von Reaktorleistung bei Vorgabe von Reaktorvolumen und Umsatzgrad, oder
- c) Bestimmung des erzielbaren Umsatzgrades bei Vorgabe von Reaktorleistung und Reaktionsvolumen

Im Folgenden wird die Handhabung der gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze am Beispiel der Reaktorvolumenberechnung (Punkt a) gezeigt.

Bei der Aufgabenstellung gemäß Punkt b) und c) sind die gleichen Grundgleichungen in etwas modifizierter Form anzuwenden.

Die Reaktorvolumenberechnung erfolgt hier für differentielle Elemente ΔV_R , für die isothermen Verhältnisse angenommen werden können ($T = \text{konst}$ oder quasi konst). Das Gesamtvolumen eines realen Reaktors mit den Temperaturabschnitten $i = 1 - N$ ¹⁾ und den Temperaturen T_i muß dann aus der Summe aller differentiellen Elementen ΔV_{R_i} errechnet werden.

Im Folgenden wird die Volumenberechnung für ein solches Volumenelement ΔV_R , der konstanten Temperatur T , mit Hilfe der in Abschnitt 5 vorgestellten Kinetik-Ansätze durchgeführt. Aus Gründen der besseren Handhabung erfolgen alle Angaben über Stoffströme als Molenströme.

Bei der Reaktorberechnung ist zunächst, wie in Punkt a) gefordert wird, die Reaktorleistung im Volumenelement ΔV_R und der Umsatzgrad festzulegen.

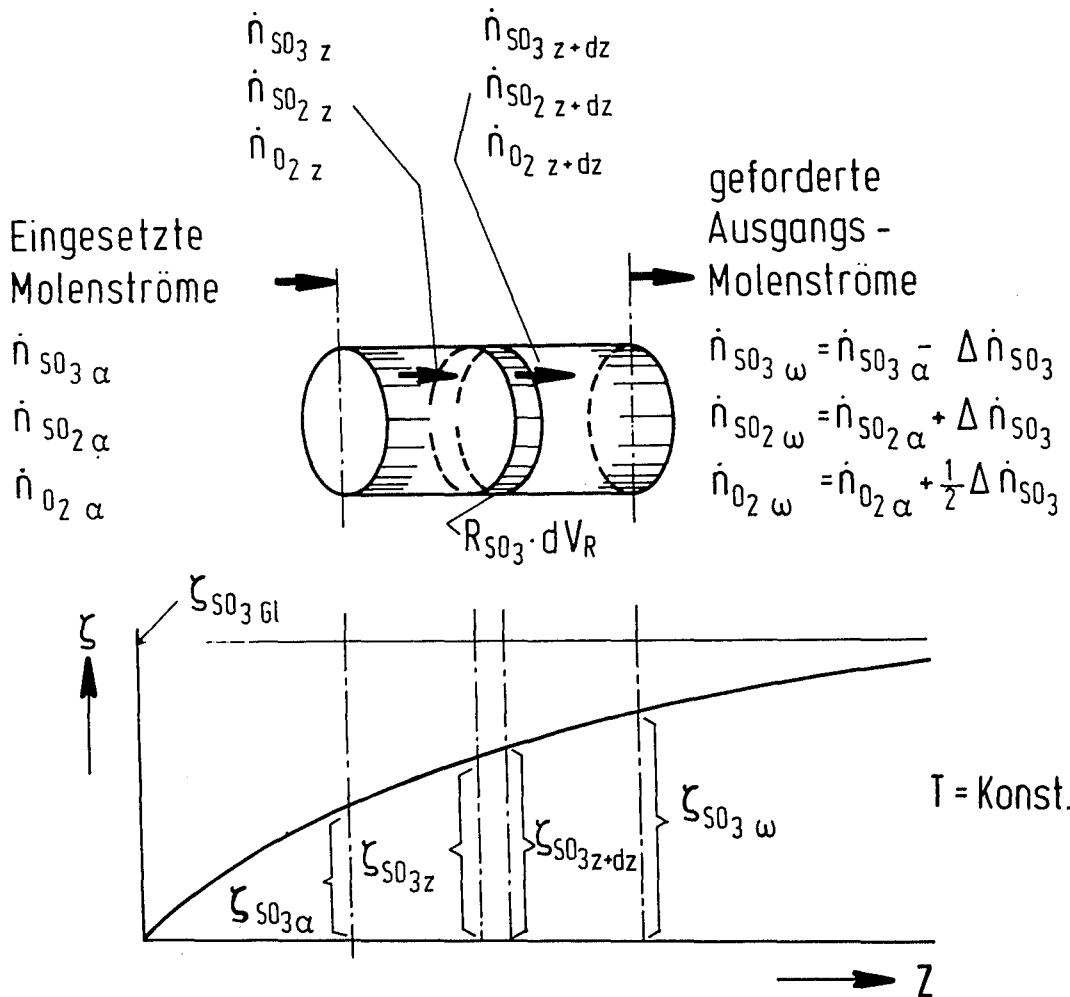
Dieses erfordert folgende Angaben:

- 1) Temperatur im Volumenelement ΔV_R ($T = \text{konst}$)
- 2) Reaktionsdruck (p)
- 3) Molenströme der einzelnen Reaktanten am Reaktor-Eintritt
($\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha}$, $\dot{n}_{\text{SO}_2 \alpha}$, $\dot{n}_{\text{O}_2 \alpha}$)

¹⁾ Im allgemeinen hat N bei technischen Reaktoren den Wert $N = 2 \dots 5$

- 4) Den relativen Umsatzgrad $\zeta_{\text{SO}_3 \omega}$ am Ausgang von ΔV_R ; dieser gibt an, wie weit die Reaktion am Austritt von ΔV_R fortgeschritten sein soll und muß stets kleiner als $\zeta_{\text{SO}_3 \text{Gleichgewicht}}$ gewählt werden.

Das nachfolgende Bild zeigt schematisch den Verlauf der Stoffströme im differentiellen Reaktorvolumen ΔV_R .



Die weitere Vorgehensweise bei der Volumenberechnung ist:

- Bestimmung der relativen Umsatzgrade $\zeta_{\text{SO}_3 \alpha}$ und $\zeta_{\text{SO}_3 \text{Gleichgewicht}}$
- Bestimmung der Zusammensetzung der Austrittsgase ($\dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}$, $\dot{n}_{\text{SO}_2 \omega}$, $\dot{n}_{\text{O}_2 \omega}$)
- Aufstellen der Volumen-Bestimmungsgleichung
- Einsetzen der drei verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze in die Volumen-Bestimmungsgleichung

I) Bestimmung von $\zeta_{SO_3 \alpha}$ und $\zeta_{SO_3 Gl}^{1)}$

Der relative Umsatz ζ_{SO_3} ist hier definiert als:

$$\zeta_{SO_3} = \frac{\text{der als } SO_2 \text{ vorliegende Molenstrom}}{\text{Molenstrom aller schwefelhaltigen Elemente } (SO_3 \text{ und } SO_2)}$$

Für $\zeta_{SO_3 \alpha}$ gilt nach dieser Definition:

$$\zeta_{SO_3 \alpha} = \frac{\dot{n}_{SO_{2\alpha}}}{\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}}$$

Die Summe aus SO_3 - und SO_2 -Molenstrom am Reaktoreintritt ist identisch mit der Summe aller Molenströme schwefelhaltiger Gase an einer beliebigen axialen Position des Reaktors, da Schwefel in allen auftretenden Verbindungen einatomig vorliegt.

An der Stelle z im Reaktionsrohr ist daher

$$\zeta_{SO_3 z} = \frac{\dot{n}_{SO_{2\alpha}} + \Delta \dot{n}_{SO_3 z}}{\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}} = \frac{\dot{n}_{SO_{2\alpha}} + (\dot{n}_{SO_{3\alpha}} - \dot{n}_{SO_{3z}})}{\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}} \quad (A1)$$

$\Delta \dot{n}_{SO_3 z}$ ist die Molenstromänderung von SO_3 zwischen α und z .

$\zeta_{SO_3 Gl}$, der relative Umsatz beim thermodynamischen Gleichgewicht, läßt sich mit Hilfe der nachfolgenden Bilanzierung bestimmen.

¹⁾ Die Berechnung des relativen Gleichgewichtsumsatzes $\zeta_{SO_3 Gl}$ dient zur Überprüfung des durch die Aufgabenstellung gegebenen relativen Umsatzes $\zeta_{SO_3 \omega}$. Es muß für die obere Grenze des Integrales in der Reaktorvolumen-Gleichung (A3) gelten $\zeta_{SO_3 \omega} < \zeta_{SO_3 Gl}$!

	eingesetzte Molenströme	Gleichgewichts- zusammensetzung
SO_3 :	$\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha}$	$\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} - \Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}$
SO_2 :	$\dot{n}_{\text{SO}_2 \alpha}$	$\dot{n}_{\text{SO}_2 \alpha} + \Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}$
O_2 :	$\dot{n}_{\text{O}_2 \alpha}$	$\dot{n}_{\text{O}_2 \alpha} + \frac{1}{2} \Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}$
Summe:		$\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} + \dot{n}_{\text{SO}_2 \alpha} + \dot{n}_{\text{O}_2 \alpha} + \frac{1}{2} \Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}$

$\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}$ und damit $\zeta_{\text{SO}_3 \text{ GL}}$ kann man bei bekannter Gleichgewichtskonstante K_p wie folgt berechnen:

$$K_p(T) = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{SO}_3}} = \frac{(\dot{n}_{\text{SO}_2 \alpha} + \Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}) \cdot \sqrt{\dot{n}_{\text{O}_2 \alpha} + \frac{1}{2} \Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}}}{(\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} - \Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}) \cdot \sqrt{\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} + \dot{n}_{\text{SO}_2 \alpha} + \dot{n}_{\text{O}_2 \alpha} + \frac{1}{2} \Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}}} \cdot \sqrt{P_{\text{ges.}}}$$

Die jeweiligen Partialdrücke p_{SO_3} , p_{SO_2} , p_{O_2} sind in dieser Gleichung durch die Produkte aus Gesamtdruck (p_{ges}) und Molbrüche ($\dot{n}_i / \sum \dot{n}_i$) ersetzt worden.

Aus der obigen Gleichung ist $\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}$ numerisch berechenbar. Bei bekannten $\Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}} = f(K_p(T), \dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha}, \dot{n}_{\text{SO}_2 \alpha}, \dot{n}_{\text{O}_2 \alpha})$ gilt für $\zeta_{\text{SO}_3 \text{ GL}}$:

$$\zeta_{\text{SO}_3 \text{ GL}} = \frac{\dot{n}_{\text{SO}_2 \alpha} + \Delta \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{ GL}}}{\dot{n}_{\text{SO}_3 \alpha} + \dot{n}_{\text{SO}_2 \alpha}}$$

Die Gleichgewichtskonstante $K_p(T)$ ist z.B. nach Knacke u. Barin /47/ berechenbar.

II) Die Molenströme am Austritt des Volumenelementes ΔV_R ($\dot{n}_{\text{SO}_3 \omega}$, $\dot{n}_{\text{SO}_2 \omega}$, $\dot{n}_{\text{O}_2 \omega}$)

Die Stoffbilanz für S und O liefert für die Molenströme am Austritt des differentiellen Volumens ΔV_R :

$$SO_3: \quad \dot{n}_{SO_{3w}} = \dot{n}_{SO_{3\alpha}} - (\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}) \cdot (\zeta_{SO_{3w}} - \zeta_{SO_{3\alpha}})$$

$$SO_2: \quad \dot{n}_{SO_{2w}} = \dot{n}_{SO_{2\alpha}} + (\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}) \cdot (\zeta_{SO_{3w}} - \zeta_{SO_{3\alpha}})$$

$$O_2: \quad \dot{n}_{O_{2w}} = \dot{n}_{O_{2\alpha}} + 0,5 \cdot (\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}) \cdot (\zeta_{SO_{3w}} - \zeta_{SO_{3\alpha}})$$

III) Die Grundgleichung für die Reaktorvolumen-Berechnung (V_R)

Bezugnehmend auf das oben dargestellte Schema gilt für den SO_3 -Umsatz im Volumenelement ΔV_R :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Konvektiv aus dem} \\ \text{Volumenelement} \\ \text{transportierter} \\ \text{Molenstrom } SO_3 \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Konvektiv in das} \\ \text{Volumenelement} \\ \text{transportierter} \\ \text{Molenstrom } SO_3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{durch die Reaktion} \\ \text{im Volumenelement} \\ \text{umgesetzter} \\ \text{Molenstrom } SO_3 \end{array} \right\}$$

$$\dot{n}_{SO_{3Z+dZ}} - \dot{n}_{SO_{3Z}} = R_{SO_3} \cdot dV_R \quad (A2a)$$

oder

$$d\dot{n}_{SO_3} = R_{SO_3} \cdot dV_R \quad (A2b)$$

Differentiert man Gleichung A1 nach $d\dot{n}_{SO_3}$, so erhält man:

$$d\zeta_{SO_3} = \frac{-d\dot{n}_{SO_3}}{\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung (A2b) ein, dann erhält man die Gleichung

$$(\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}) \cdot d\zeta_{SO_3} = R_{SO_3} \cdot dV_R$$

Durch Integration erhält man schließlich die Grundgleichung für die Reaktorvolumen-Berechnung

$$\Delta V_R = (\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}) \cdot \int_{\zeta_{SO_{3\alpha}}}^{\zeta_{SO_{3w}}} \frac{d\zeta_{SO_3}}{R_{SO_3}} \quad (A3)$$

An dieser Stelle soll der Einfluß von Reaktionsgeschwindigkeits-Unsicherheiten, $R_{SO_3} \cdot (1 \pm F)$ auf die Volumen-Bestimmung kritisch betrachtet werden.

Die Unsicherheit F geht in die Volumen-Berechnung als konstanter Faktor $1/(1 \pm F)$ in das Integral der Glg.A3 ein.

$$\Delta V_R = (\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}) \cdot \int_{\zeta_{SO_{3\alpha}}}^{\zeta_{SO_3\omega}} \frac{1}{(1 \pm F)} \cdot \frac{1}{R_{SO_3}} \cdot d\zeta_{SO_3}$$

Zieht man diesen Faktor vor das Integral, so ergeben sich zwei Extremwerte für die Volumen-Berechnung.

Der eine ist

$$\Delta V_{R \min.} = \frac{1}{(1+F)} \cdot \Delta V_R \quad (A4a)$$

und der andere

$$\Delta V_{R \max.} = \frac{1}{(1-F)} \cdot \Delta V_R \quad (A4b)$$

Diese Extremwerte sind von besonderer praktischer Bedeutung.

$\Delta V_{R \min}$ gibt an, welches minimale Volumen für die geforderte Arbeitsbedingungen erforderlich ist. Damit ist die Mindestgröße und -baukosten für einen Spaltungsreaktor kalkulierbar.

$\Delta V_{R \max}$ gibt an, welches maximale Volumen erforderlich wird, um mit Sicherheit die geforderte Reaktionsleistung, wie sie durch die Aufgabenstellung gegeben ist, zu erzielen.

IV) Volumenberechnung mit Hilfe des Exponentialansatzes

In der Volumen-Bestimmungsgleichung (A3) wird als Reaktionsgeschwindigkeit das Exponentialgesetz (Glg. 28c oder 29c) eingesetzt.

$$R_{SO_3} = k_{\infty} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot c_{SO_3}^n \quad (A5)$$

Die SO_3 -Konzentration ist in Strömungsrichtung von dem Fortschritt der Reaktion abhängig.

$$c_{\text{SO}_3} = \frac{\dot{n}_{\text{SO}_3}}{\dot{V}} = \frac{\dot{n}_{\text{SO}_{3\alpha}} - (\dot{n}_{\text{SO}_{3\alpha}} + \dot{n}_{\text{SO}_{2\alpha}}) \cdot (\zeta_{\text{SO}_3} - \zeta_{\text{SO}_{3\alpha}})}{\dot{V}_\alpha \cdot (1 + 0,5 \cdot (\zeta_{\text{SO}_3} - \zeta_{\text{SO}_{3\alpha}}))} \quad (\text{A6})$$

(Der Klammerausdruck des Nenners drückt die Volumenänderung durch die Reaktion aus;

der Klammerausdruck des Zählers die SO_3 -Konzentrationsänderung)

Das Ineinandersetzen von Gleichung A3, A5, und A6 ergibt folgenden Ausdruck:

$$\Delta V_R = \frac{\dot{n}_{\text{SO}_{3\alpha}} + \dot{n}_{\text{SO}_{2\alpha}}}{k_{\infty} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{SO}_{3\alpha}}^n} \cdot \int_{\zeta_{\text{SO}_{3\alpha}}}^{\zeta_{\text{SO}_{3\omega}} (\zeta_{\text{SO}_{3\text{GL}}})} \left[\frac{1 + 0,5 \cdot (\zeta_{\text{SO}_3} - \zeta_{\text{SO}_{3\alpha}})}{1 - (\zeta_{\text{SO}_3} - \zeta_{\text{SO}_{3\alpha}}) (1 + \dot{n}_{\text{SO}_{2\alpha}} / \dot{n}_{\text{SO}_{3\alpha}})} \right]^n \cdot d\zeta_{\text{SO}_3}$$

In dieser Glg. sind $\dot{n}_{\text{SO}_{3\alpha}}$, $\dot{n}_{\text{SO}_{2\alpha}}$ und $c_{\text{SO}_{3\alpha}}$ durch die Aufgabenstellung gegeben.

Die Zahlenwerte für k_{∞} , E und n sind aus 5.1 bzw. 5.2.1 bekannt.

Der Integralwert wird bei bekannten $\zeta_{\text{SO}_{3\alpha}}$, $\zeta_{\text{SO}_{3\omega}}$ und n zweckmäßigerweise numerisch berechnet.

V) Volumenberechnung mit Hilfe des Hinshelwoodansatzes

In der Volumen-Bestimmungsgleichung (A3)

$$\Delta V_R = (\dot{n}_{\text{SO}_{3\alpha}} + \dot{n}_{\text{SO}_{2\alpha}}) \cdot \int_{\zeta_{\text{SO}_{3\alpha}}}^{\zeta_{\text{SO}_{3\omega}}} \frac{d\zeta_{\text{SO}_3}}{R_{\text{SO}_3}}$$

werden für R_{SO_3} die Ergebnisse von 5.2.2 (Glg. 30) eingesetzt:

$$R_{SO_3} = \frac{k_{00H_i} \cdot e^{-\frac{E_{H_i}}{R \cdot T}} \cdot c_{SO_3} \cdot (c_{SO_2} \cdot \sqrt{c_{O_2}} / c_{SO_3} \cdot K_c)}{(1 + \alpha_{SO_3} \cdot c_{SO_3} + \alpha_{SO_2} \cdot c_{SO_2} + \alpha_{O_2} \cdot \sqrt{c_{O_2}})^2}$$

Die SO_3 , SO_2 und O_2 -Konzentrationen sind von dem Fortschritt der Reaktion wie folgt abhängig:

$$c_{SO_3} = \frac{\dot{n}_{SO_{3\alpha}}}{\dot{V}} = \frac{\dot{n}_{SO_{3\alpha}} - (\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}) \cdot (\zeta_{SO_3} - \zeta_{SO_{3\alpha}})}{\dot{V}_\alpha \cdot (1 + 0,5 \cdot (\zeta_{SO_3} - \zeta_{SO_{3\alpha}}))}$$

$$c_{SO_2} = \frac{\dot{n}_{SO_2}}{\dot{V}} = \frac{\dot{n}_{SO_{2\alpha}} + (\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}) \cdot (\zeta_{SO_3} - \zeta_{SO_{3\alpha}})}{\dot{V}_\alpha \cdot (1 + 0,5 \cdot (\zeta_{SO_3} - \zeta_{SO_{3\alpha}}))}$$

$$c_{O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{V}} = \frac{\dot{n}_{O_{2\alpha}} + 0,5 \cdot (\dot{n}_{SO_{3\alpha}} + \dot{n}_{SO_{2\alpha}}) \cdot (\zeta_{SO_3} - \zeta_{SO_{3\alpha}})}{\dot{V}_\alpha \cdot (1 + 0,5 \cdot (\zeta_{SO_3} - \zeta_{SO_{3\alpha}}))}$$

Direktes Einsetzen von c_{SO_3} , c_{SO_2} und c_{O_2} in das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz und anschließend in die Volumenbestimmungsgleichung ist aufwendig und unübersichtlich. Es empfiehlt sich das Integral numerisch, unter Verwendung von Unterprogrammen für die Konzentrations- und Reaktionsgeschwindigkeitsrechnung zu bestimmen.

VI) Die Volumenberechnung mit Hilfe des Porenmodells

Die Anwendung dieses Modells zur Reaktorvolumen-Bestimmung verbirgt insofern eine mathematische Problematik, weil die Reaktionsgeschwindigkeit R_{SO_3} nicht explizit berechnet werden kann.

Es ist zweckmäßig, R_{SO_3} als Funktion von ζ_{SO_3} nach den weiter unten beschriebenen Methoden vorzunehmen, und anschließend die Integration von $1/R_{SO_3}$ über $d\zeta_{SO_3}$ numerisch durchzuführen.

Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz (nach Glg. 6) lautet:

$$R_{SO_3} = k_{oo_{por}} \cdot e^{-\frac{E_{por}}{R \cdot T}} \cdot n_{por} \cdot c_{SO_3;0} \cdot (1-\epsilon) \cdot \eta \quad (A7)$$

Gemäß den Darstellungen des Abschnittes 3.2 und 5.2.3 (Glg. 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 und 32a), ist R_{SO_3} eine Funktion von:

$$R_{SO_3} = f(k_{oo_{por}}, E_{por}, n_{por}, 0_K, V_K, \epsilon, \mathcal{D}_{SO_3,eff}, \beta_{SO_3,PG}, c_{SO_3}, R_{SO_3}) \quad (A8)$$

Inpliziert ist R_{SO_3} in der Berechnung von $c_{SO_3,0}$ gemäß Glg. 7 .

Für die einzelnen Größen der obigen Gleichung (A7) bzw. (A8) gilt:

- $k_{oo_{por}}$, E_{por} und n_{por} sind zahlenmäßig in Abschnitt 5.2.3 angegeben.
- ϵ , 0_K und V_K werden durch die äußere Katalysatorgeometrie festgelegt.
- $\beta_{SO_3,PG}$ und $\mathcal{D}_{SO_3,eff}$ werden nach den Glg. 10 bzw. 12 und 16 berechnet. Beide Größen sind von der Gaszusammensetzung (c_{SO_3} , c_{SO_2} , c_{O_2}) und damit von ζ_{SO_3} abhängig.
- $c_{SO_3,0}$ ist von ζ_{SO_3} und R_{SO_3} selbst abhängig (Glg. 7 und Glg. A6).

η ist bei Kenntnis von $k_{oo_{por}}$, E_{por} , n_{por} , $c_{SO_3,0}$ und $\mathcal{D}_{SO_3,eff}$ bekannt (Glg. 14 und Bild 8).

Die Bestimmung von R_{SO_3} als Funktion von ζ_{SO_3} unter diesen Bedingungen ist nur auf iterativem Wege möglich. Dazu bieten sich zwei Möglichkeiten an.

- 1) Die eine ist, man schätzt den ersten Wert für R_{SO_3} , berechnet damit $c_{SO_3,0}$ und η ; und anschließend nach Glg. A7 die Reaktionsgeschwindigkeit R_{SO_3} . Durch wiederholtes, iteratives Berechnen kann schließlich der Zusammenhang von R_{SO_3} und ζ_{SO_3} dargestellt werden.
- 2) Die andere, und eigentlich bessere Möglichkeit, ist, man macht nicht eine willkürliche Annahme über den Startwert von R_{SO_3} für die Iteration, sondern man wendet zunächst den Exponentialansatz an (Glg. 29c, Abschn. 5.2.1). Dieser ist im allgemeinen für die Berechnung von $c_{SO_3,0}$ und η

so gut, daß weitere iterative Schritte erspart bleiben. Dieses ist insofern von Bedeutung, als man das Porenmodell auch ohne größeren elektronischen Recheneinheiten behandeln kann.

Symbolverzeichnis

c_i	Konzentration der Komponente i ($i = \text{SO}_3, \text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$)	mol/m^3
$c_{\text{SO}_3,0}$	SO_3 -Konzentration an der Katalysatoroberfläche	mol/m^3
$c_{\text{SO}_3,G}$	SO_3 -Konzentration im Gasraum der Schüttung	mol/m^3
d_K	Katalysatordurchmesser	m
E	Aktivierungsenergie	kJ/mol
E_B	Aktivierungsenergie des Berger-Ansatzes	kJ/mol
E_{het}	Aktivierungsenergie der heterogenen Reaktion im Exponentialansatz	kJ/mol
E_{Hi}	Aktivierungsenergie des Hinshelwood-Ansatzes	kJ/mol
E_{hom}	Aktivierungsenergie der homogenen Reaktion	kJ/mol
E_{Por}	Aktivierungsenergie des Porenmodells	kJ/mol
E_W	Aktivierungsenergie des Brecher-Ansatzes	kJ/mol
F	Relativer Meßfehler	-
K_c, K_p	Gleichgewichtskonstanten; formuliert mit Konzentrationen c_i oder Drücken p_i	verschiedene Einheiten
$k(T)$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	verschiedene Einheiten
$k_{\text{het}}(T)$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der heterogenen Reaktion (Exponentialansatz)	$\frac{\text{mol}^{0,3}}{\text{s} \cdot \text{m}^{0,9}}$
$k_{\text{Hi}}(T)$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der heterogenen Reaktion (Hinshelwood-Ansatz)	$\frac{1}{\text{s}}$
$k_{\text{Por}}(T)$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der heterogenen Reaktion (Porenmodell)	$\frac{\text{mol}^{0,43}}{\text{s} \cdot \text{m}^{1,29}}$

k_{∞}	Häufigkeitsfaktor	verschiedene Einheiten
$k_{\infty \text{hom}}$	Häufigkeitsfaktor der homogenen Reaktion (Exponentialansatz)	$\frac{\text{mol}^{0,55}}{\text{s} \cdot \text{m}^{1,65}}$
$k_{\infty \text{het}}$	Häufigkeitsfaktor der heterogenen Reaktion (Exponentialansatz)	$\frac{\text{mol}^{0,3}}{\text{s} \cdot \text{m}^{0,9}}$
$k_{\infty \text{Hi}}$	Häufigkeitsfaktor der heterogenen Reaktion (Hinshelwood-Ansatz)	$\frac{1}{\text{s}}$
$k_{\infty \text{Por}}$	Häufigkeitsfaktor der heterogenen Reaktion (Porenmodell)	$\frac{\text{mol}^{0,43}}{\text{s} \cdot \text{m}^{1,29}}$
$k_{\infty \text{W}}$	Häufigkeitsfaktor des Brecher-Ansatzes	verschiedene Einheiten
l_K	Länge des Katalysatorkorns	m
M_i	Molmasse der Komponente i ($i = \text{SO}_3, \text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$)	g/mol
$\dot{n}_i$	Molenstrom der Komponente i	mol/s
n	Reaktionsordnung	-
$n_{\text{hom}}, n_{\text{het}}$	Reaktionsordnung der homogenen und heterogenen Reaktion im Exponentialansatz	-
n_{Por}	Reaktionsordnung der Reaktion im Porenmodell	-
n_{GAG}	Gesamtmolenzahl im Analysengefäß	mol
$n_{\text{AG}, \text{SO}_2}$	SO_2 -Molenzahl im Analysengefäß	mol
$n_{\text{AG}, \text{SO}_3}$	SO_3 -Molenzahl im Analysengefäß	mol
$\dot{n}_{\text{SO}_2 \text{Gl}}, \dot{n}_{\text{SO}_3 \text{Gl}}$	Gleichgewichtsmolenstrom von SO_2 bzw. SO_3	mol/s
O_K	Äußere Katalysatoroberfläche des Einzelkorns	m^2
p, p_{ges}	Gesamtdruck	bar

p_i	Partialdruck des Gases i	bar
p_{KG}	Gesamtdruck im Kugelgefäß	bar
r	Radius	m
R	allgemeine Gaskonstante	kJ/mol.K
R_{SO_3}	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf SO_3	mol SO_3 /m ³ .s
R_{SO_3}	Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche	mol SO_3 /m ³ .s
S_K	Spezifische Katalysatoroberfläche	m ² /kg
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_{KG}	Temperatur des Kugelgefäßes	K
v	Geschwindigkeit	m/s
V_K	Volumen des Katalysatorkorns	m ³
w	mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Lückenvolumen der Schüttung	m/s

Griechische Buchstaben

α_i	Adsorptionskoeffizient des Gases i	verschiedene Einheiten
$\beta_{SO_3, PG}$	Stoffübergangskoeffizient von SO_3 durch das Prozeßgas	m/s
ε	relatives Lückenvolumen der Schüttung	-
ε_K	relatives Lückenvolumen des porösen Katalysators	-
ξ_i	relativer Umsatz des Gases i	-
λ_K, λ_G	Labyrinthfaktoren für Knudsenströmung und Gasdiffusion	-
ν_{PG}	kinematische Zähigkeit des Prozeßgases	m ² /s
ρ_K	Dichte des Katalysators	kg/m ³
$\sigma_{SO_3, i}$	Lennard-Jones-Konstante für SO_3 mit der Komponente i	Å
ψ	Sphärizität	-

ψ_i	Molenbruch der Komponente i	-
Ω	Kollisionsintegral	-

Kennzahlen

J_m	Chilton-Colburn-Zahl zur Kennzeichnung des Stoffüberganges in Schüttungen	$= Sh/Re \cdot (Sc)^{1/3}$
Re	Reynold-Zahl zur Kennzeichnung der Konvektionsströmung	$= \frac{d \cdot v}{\nu}$
Sc	Schmidt-Zahl zur Kennzeichnung von Strömungen mit Stoffaustausch	$= \frac{\nu}{D}$
Sh	Sherwood-Zahl zur Kennzeichnung des Stoffüberganges	$= \frac{\beta \cdot d}{D}$
St_2	Stanton-Zahl zur Kennzeichnung des Stoffüberganges in Schüttungen	$= \frac{\beta}{v}$
ϕ_K	Thiele-Modul zur Kennzeichnung von Stoffübergang und Reaktion	$= \frac{d_K}{2} \cdot \sqrt{\frac{k(T) \cdot c_{ob}^{n-1}}{D_{eff}}}$

Indizes und Exponenten:

α	Zustand an der Bilanzebene α	(vergleiche auch Bild 23)
ω	Zustand an der Bilanzebene ω	(vergleiche auch Bild 23 und Anhang)
$'$	Zustand an der Bilanzebene $'$	(vergleiche auch Bild 23 und Anhang)

Literaturverzeichnis

- /1/ Fedders, H., R. Harth, B. Höhle
Experiments for Combining Nuclear heat with the Methane
steam-Reforming Process
Nuclear Eng. and Design 34 (1975) 119-127
- /2/ Hilberath, F., H. Teggers
Dt. Patent 1298233 (16.1.1968)
- /3/ Funk, J.E., R.N. Reinstrom
System Study of Hydrogen Generation bei thermal Energy
V.2.G.M. Report TID 20441, Suppl. A., Wash. DC. 1964
- /4/ Schubert, J.
Thermische Wasserzersetzung, Rechenverfahren zur Ermittlung
von Mehrstufenprozessen
Diss. TH-Aachen (1973)
- /5/ Funk, J.E., R.N. Reinstrom
Energy Requirements in the Production of Hydrogen
from Water, I+EC Progress Design and Development,
Vol. 5, No. 3 (1966) 336-342
- /6/ Behr, F.
Kreisprozesse zur thermochemischen Wasserspaltung mit
Jod und Lösungsreaktionen
Diss. TH-Aachen (1976)
- /7/ Knoche, K.F., J.E. Funk
Entropie-Produktion, Wirkungsgrad und Wirtschaftlichkeit
der thermochemischen Erzeugung synthetischer Brennstoffe
Brennst.-Wärme-Kraft 29 (1977) 23-27
- /8/ JRC-Ispra Hydrogen Programme progress reports
January-December 1977
- /9/ Russell J.L., et al
Water splitting - a progress report
1st World Hydrogen Conference, Vol I (1976) 1A-105
- /10/ Farbmann, G.H.
Hydrogen Production bei the Sulfur Process: Programmstatus
Int. Jour. of Hydrogen Energy Vol. 4, No. 2 (1979) 111
- /11/ Bowmann, M.G.
Progress in the Los Alamos Sc. Laboratories
1st World Hydrogen Conference, Vol I (1976) 5A-27
- /12/ Winkels H.
Wirtschaftliche Aspekte für Wasserstoff aus thermochemischen
und hybriden Kreisprozessen mit HTR-Prozesswärme
-Potentiale, Kosten, Konkurrenzfähigkeit-
Diss. TH-Aachen (1979)

- /13/ Farbmann, G.H.
The Conceptual Design of an Integrated Nuclear-Hydrogen
Production Plant Using the Sulfur Cycle Water Decomposition System
NASA CR-134976, April 1976
- /14/ Farbman, G.H., F. Koump
Hydrogen Generation Process
Final Report FE-2262-15
Westinghouse Electric Corporation, Juni 1977
- /15/ Farbmann, G.H.
Economic Comparison of Hydrogen Production Using Sulfuric Acid
Electrolysis and Sulfur Cycle Water Decomposition
Final Report EM-789, Research Projekt 1086-2
Westinghouse Electric Corporation, Juni 1978
- /16/ JRC-Ispra Hydrogen Programme Progress Reports
Januar-Juni 1978 und Juli-Dezember 1978
- /17/ Norman, I.H. et al
Chemical studies on the GA Sulfuric-Iodine
thermochemical Water-Splitting cycle
2 nd World Hydrogen Conference, Vol II (1978) 513
- /18/ Schulten, R., F. Behr
Dt. Patent P 2458230 (1974)
- /19/ Funk, I.E.
A Technoeconomic Analysis of Large Scale Thermochemical
Production of Hydrogen
Final Report, EPRI EM-287 (Research Project 467), Dezember 1976
- /20/ Höhle, B.
Makrokinetik der Methan-Dampfreformierung im Bereich
der fortgeschrittenen Reaktion bei $600 \leq T \leq 800$ °C
und $20 \leq p \leq 30$ bar
Diss. TH-Aachen (1978)
- /21/ Hechenbleichner
US. Patent 1953226 (29. Okt. 1931)
- /22/ Bartholomew, F.J.
Chemical Met. Eng. 40 (1933) S. 642
- /23/ Bartholomew, F.J., J.M. Rumble
Franz. Patent 784 147 (2. Dez. 1933)
- /24/ Mohr, A.C.
US Patent 2391328 (1. Febr. 1943)
- /25/ Ross, E.T., C.C. Wilde
US Patent 2395503 (3. April 1945)
- /26/ Lichtfield, W.H.
US Patent 3146067 (15. Febr. 1962)

- /27/ Lichtfield, W.H.
US Patent 3060005 (18. Juni 1958)
- /28/ Miley, G.H.
US Patent 2897054 (6. Okt. 1955)
- /29/ Miley, G.H., H. Sonnenborns, G. Schindler, E.W. Breth
US Patent 2929683 (6. Febr. 1956)
- /30/ Watanabe, K., A. Kataoka
Japan Paten 197335158 (27. Dez. 1969)
- /31/ Browder, T.J.
US Patent 3682593 (10. Nov. 1969)
- /32/ Bartholomew, F.J.
US Patent 2049243 (5. Juli 1933)
- /33/ Girsewald, C. Freiherr v., H. Steck, M. Wohlwill
DBP 861552 (27. April 1937)
- /34/ Röhl, H., H. Burkert
DBP 1199243 (10. Juli 1963)
- /35/ Haeseler, H., F. Rubsann
DBP 1258846 (2. Januar 1964)
- /36/ Daradimos G., S. Bielez, J. Kissner
DOS 2233702 (8. Juli 1972)
- /37/ Gösele, H., K. Opp, H. Zahn
DOS 2330842 (16. Juni 1973)
- /38/ Pauling, H.
Franz. Patent 856836 (25. Juni 1938)
- /39/ Pauling, H.
Franz. Patent 878586 (3. Febr. 1941)
- /40/ Spewock, S., L.E. Brecher, F. Talko
Thermal Catalytic Decomposition of Sulfur Trioxide
to Sulfur Dioxide and oxygen
2 nd World Hydrogen Conference, Vol. II (1978) 9A-53
- /41/ Farbmann, G.H., et al
The Westinghouse Sulfur Cycle
2 nd World Hydrogen Conference Vol. II (1978) 686
- /42/ Flamm, J., G. Fiombo, M. Gelao, P. Poma
JRC-Ispra Hydrogen Programme Progress Reports
January-June 1979
- /43/ Russel, J.L., et al
Status of thermochemical Water-Splitting Development at GA
General Atomic Project 3260 and 2094, GA-A 14666 (1977)

- /44/ Norman, J.H., et al
Water Splitting-the chemistry of the I_2 - SO_2 - H_2O Reaktion and
the processing of H_2SO_4 and HI Products
General Atomic Project 2094, GA-A14746 (1977)
- /45/ Norman, J.H., et al
Chemical Studies of the GA Sulfuric-Iodine
Thermochemical Water-Splitting Cycle
2 nd World Hydrogen Conference Vol. II (1978)
- /46/ Berger, B.
Production d'Hydrogene par Dissociation de l'Eau
Etude de la Reaction $H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + 1/2 O_2 + H_2O$
Centre de Recherches de Lyon, Pierre-Benite, 8.9.1977,
p. 1-38, BB/LB, Rapport No. 2155
Rapport final du contract PUK/EURATOM
no. 606-76-04/SYSPF(HY)
- /47/ Barin, J., O. Knacke
Thermochemical properties in inorganic substances
Springer Verlag, Berlin, 1973
- /48/ Dialer, K., A. Löwe
Chemische Reaktionstechnik
Hanser Verlag, München, 1975
- /49/ Kattaneck, S., et al
Technische Reaktionsführung
Magdeburg 1962
- /50/ Hougen, O.A., K.M. Watson, R.A. Ragatz
Chemical Process Principles
Bd. 1-3, New York, Wiley 1966/67
- /51/ Thiele, E.W.
Ind. Eng. Chem., 31 (1939) 916
- /52/ Dahmköhler, G.
Der Chemie-Ingenieur, 3 (1937) 430
- /53/ Zeldowitch, Y.B.
Acta Physicochim. URSS, 10 (1939) 583
- /54/ Satterfield, Ch.N.
Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis
M.I.T. Press, Cambridge, England (1970)
- /55/ Petrovic, L.J., G. Thodos
Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 7 (1968) 274
- /56/ Hirschfelder, I.O., C.F. Curtiss, R.B. Bird
Molecular Theory of Gases and Liquids
Wiley, New York (1954)
- /57/ Weekman, V.W.
A.I.C.H.E. Journal, 20 (1974) 833

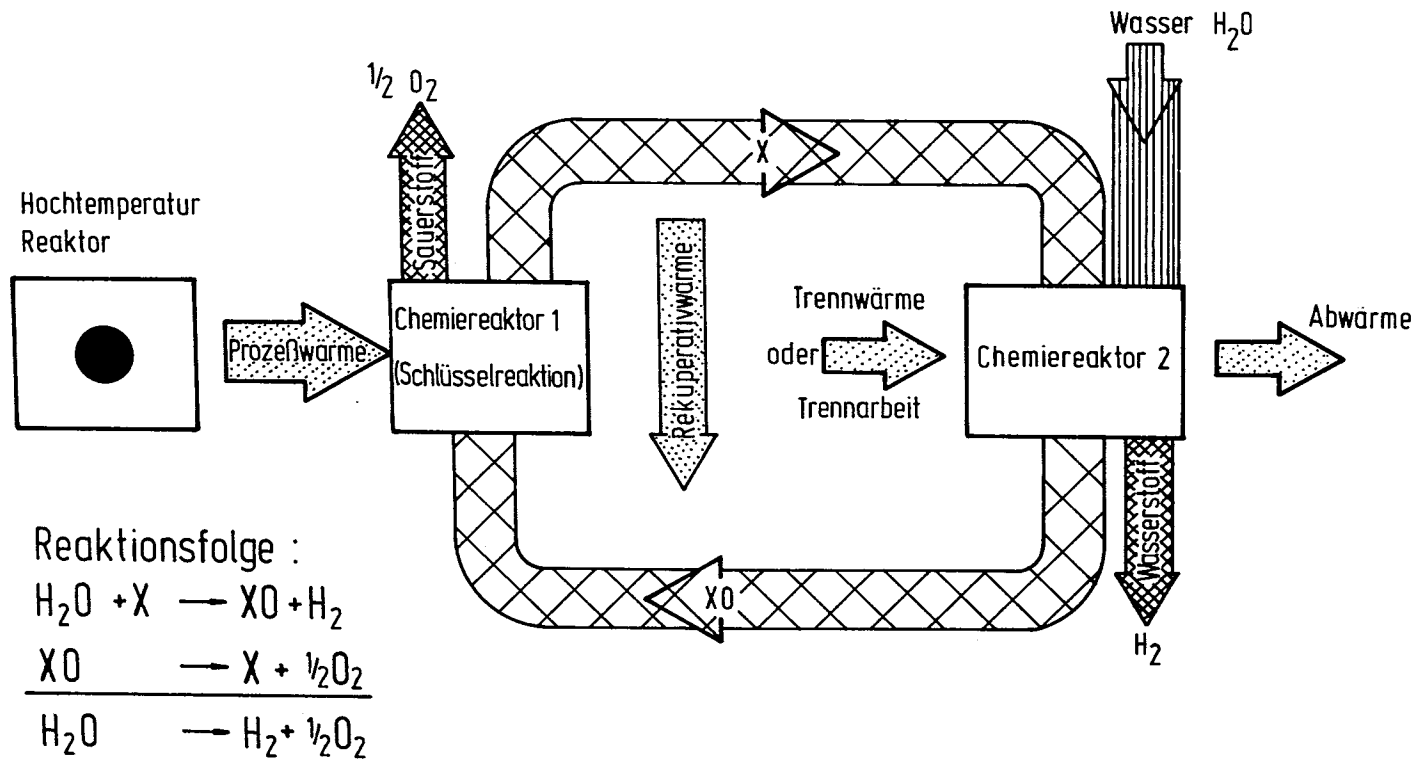


Bild 1: Reaktionen und Prinzip eines idealisierten thermochemischen Kreisprozesses

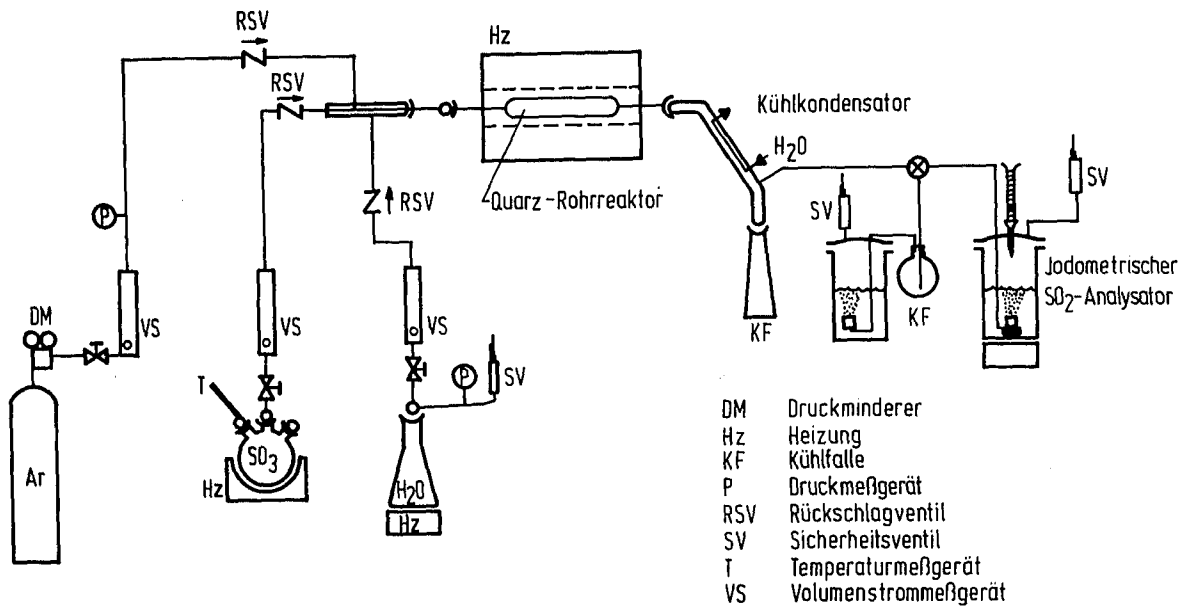


Bild 2: Schaltschema der Versuchsanlage zur SO_3 -Spaltung von Brecher und Farbmann

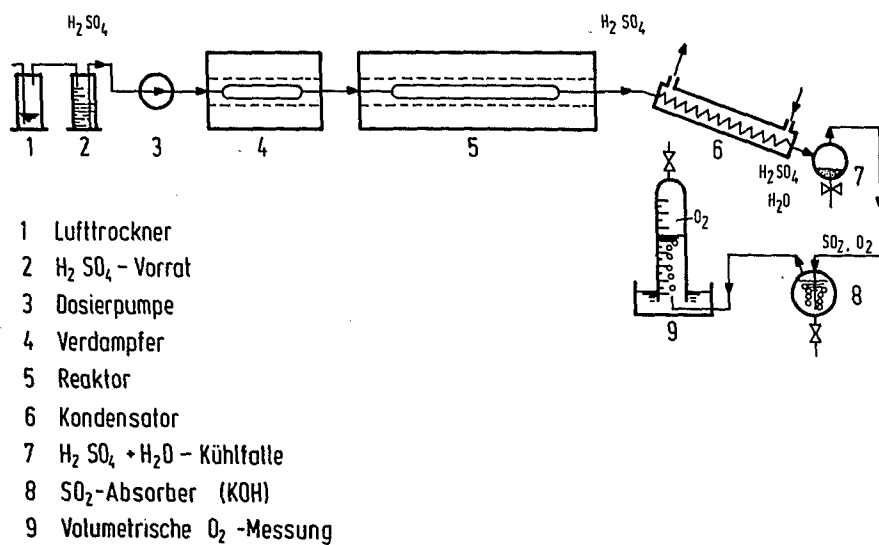


Bild 3: Schaltschema der Versuchsanlage zur SO_3 -Spaltung von Flamm und v. Velzen

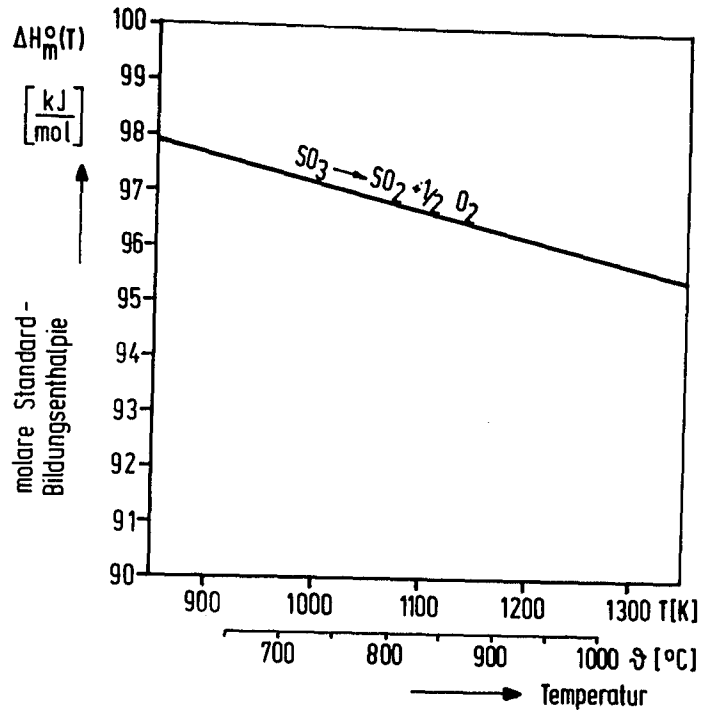


Bild 4: Molare Standardreaktionsenthalpie als Funktion der Temperatur, für die Reaktion $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

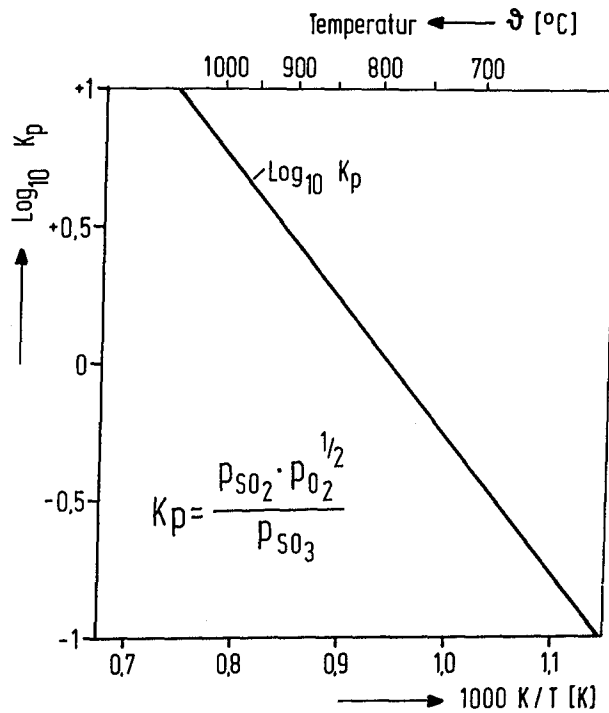


Bild 5: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p für die Reaktion $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

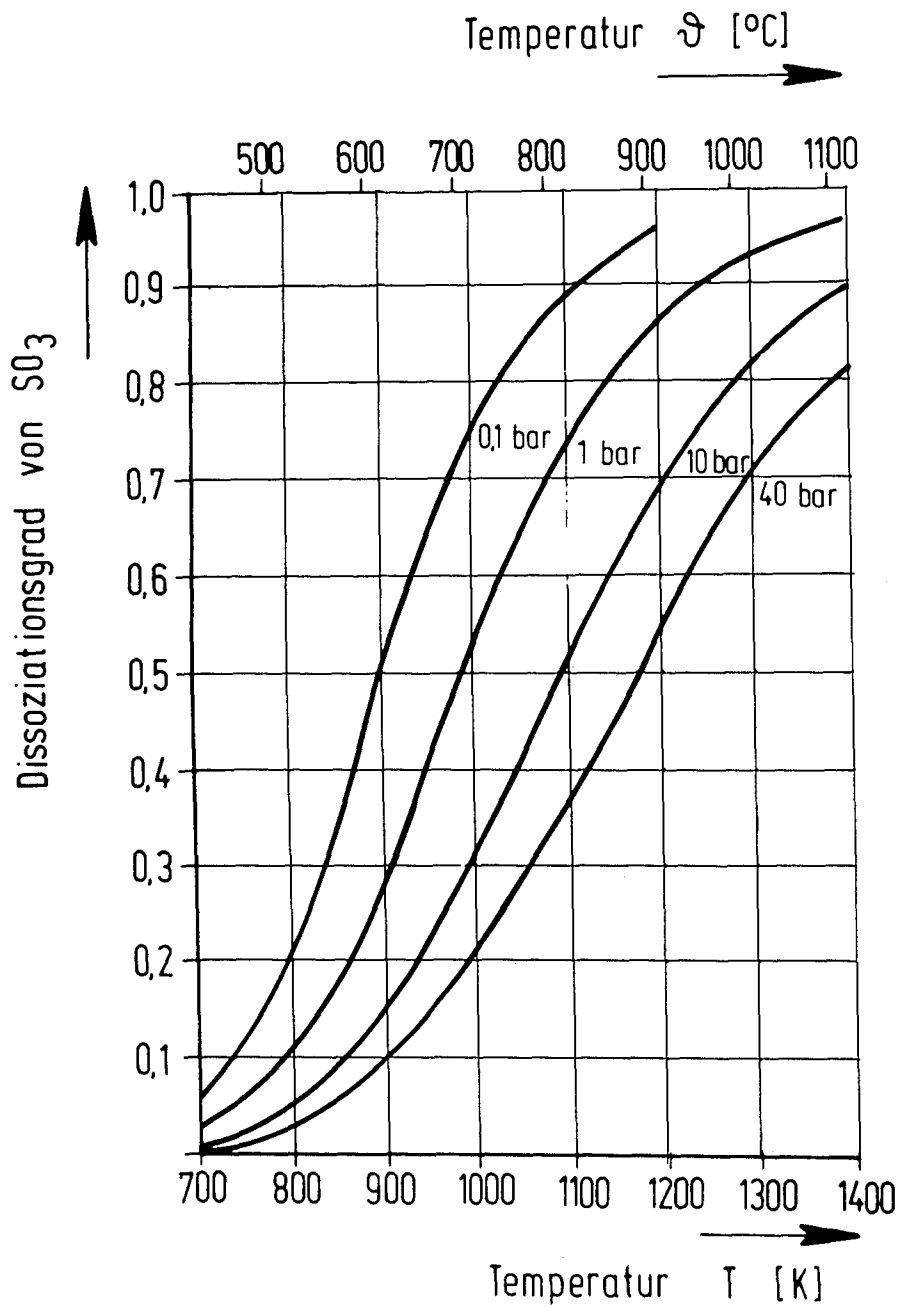


Bild 6: Temperatur- und Druckabhängigkeit des Dissoziationsgrades von SO_3

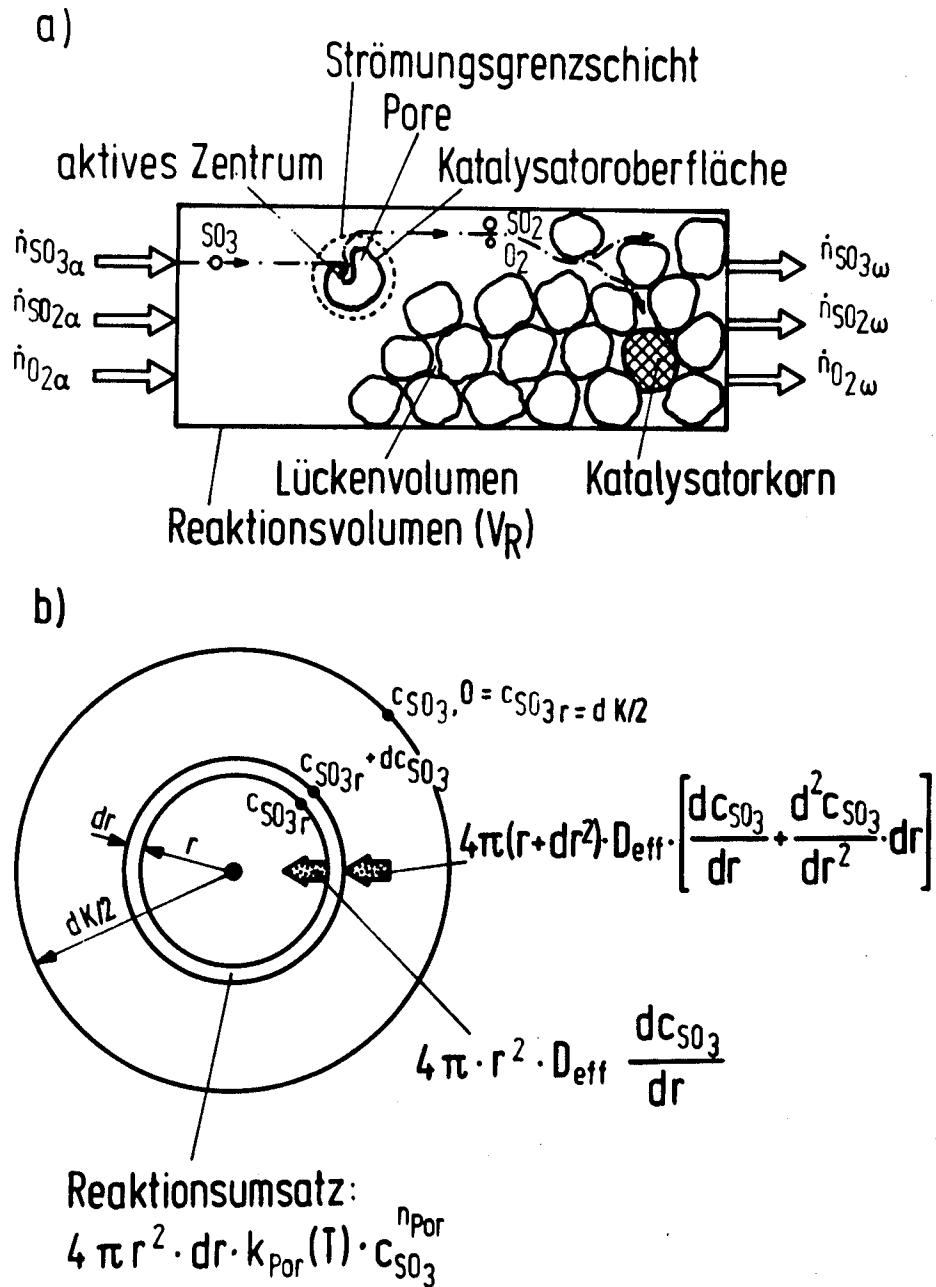


Bild 7: a) Prinzipieller Reaktionsablauf in der Katalysator-schüttung
b) Bilanzgrenzen im Katalysator-Einzelkorn

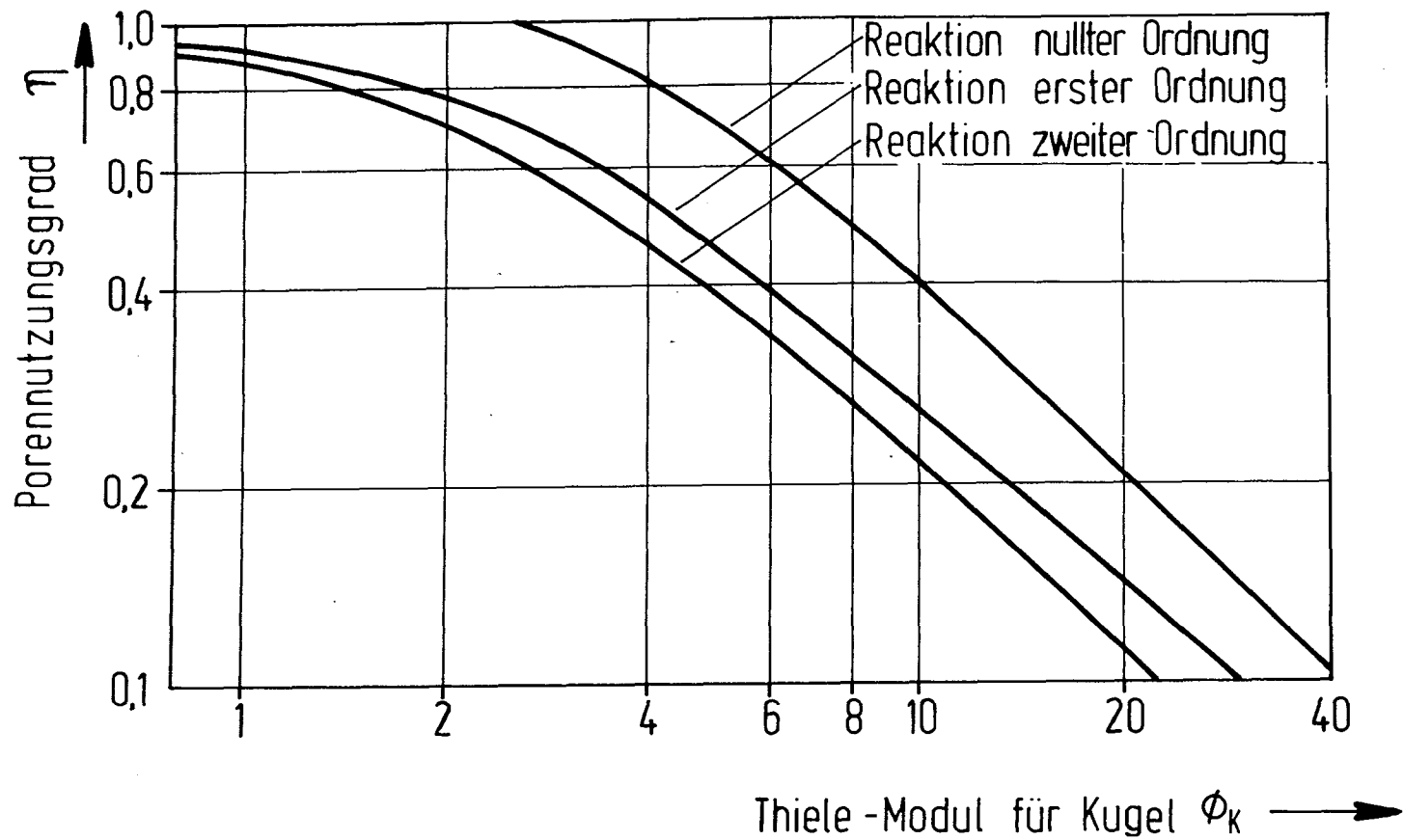


Bild 8: Porennutzungsgrad für Reaktionen nullter, erster und zweiter Ordnung in Abhängigkeit des Thiele-Modul für Kugeln ϕ_K .

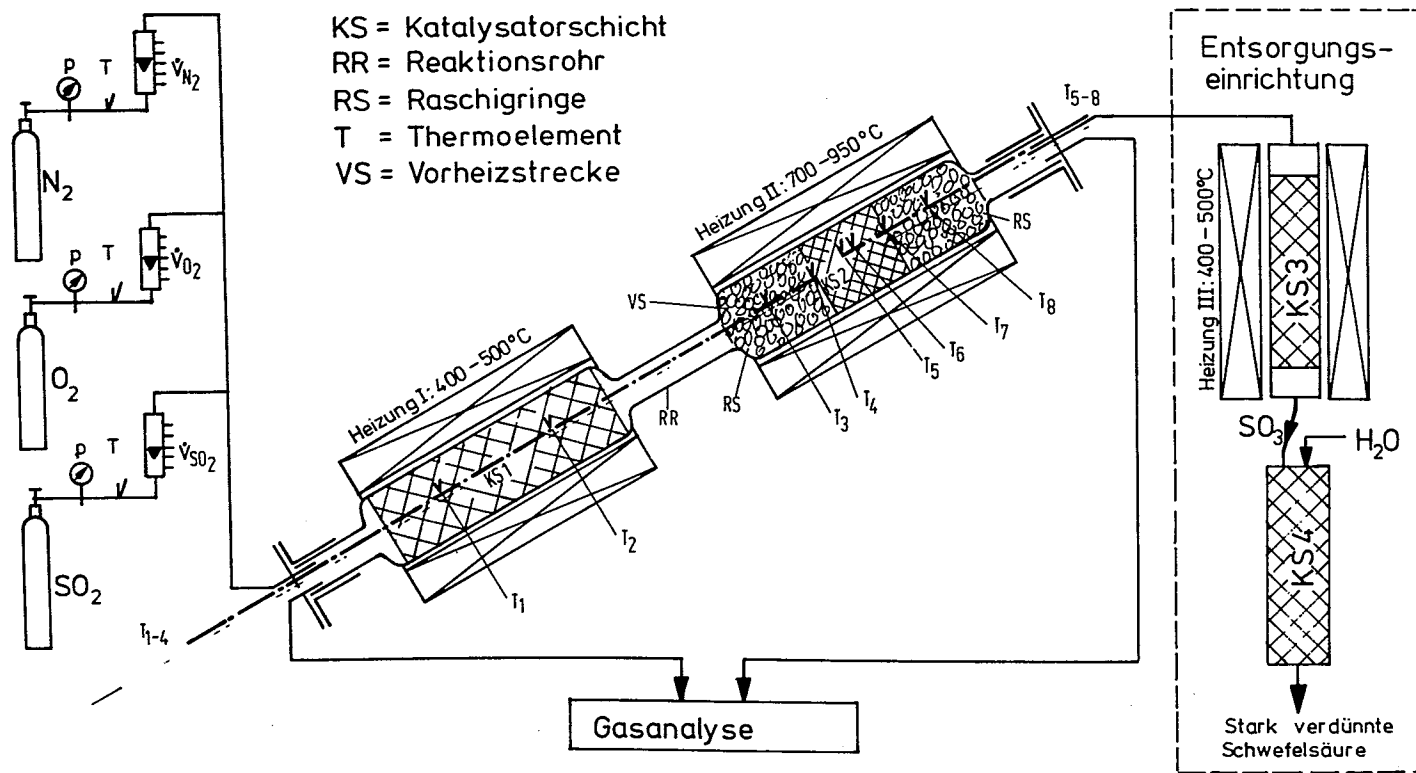


Bild 9: Fließschema der Versuchsanlage zur SO₃-Spaltung für Drücke bis 1,5 bar.

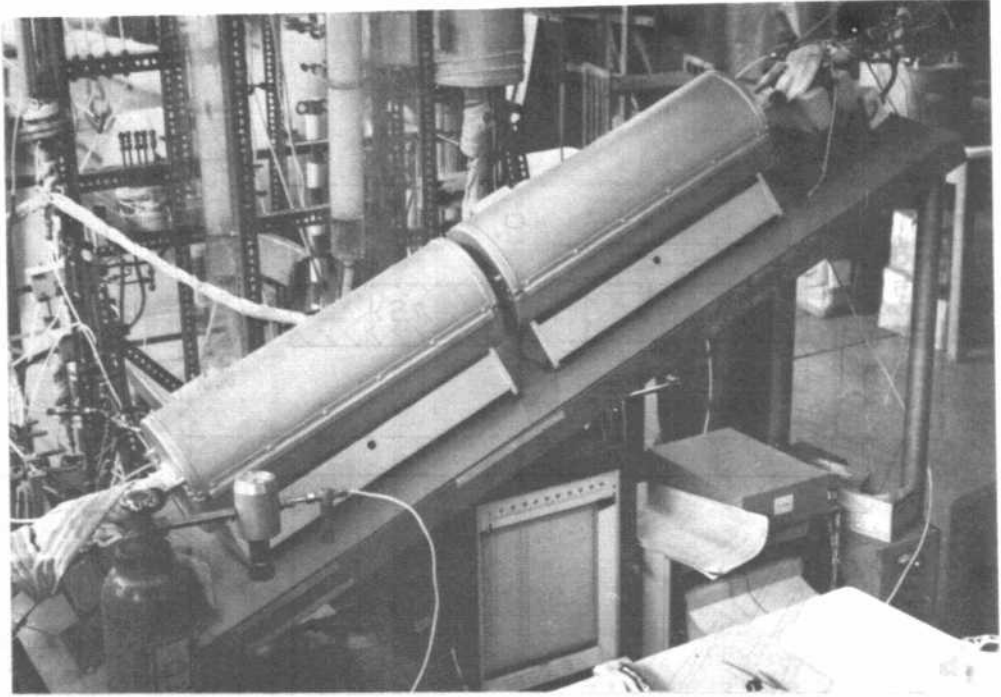


Bild 10: Versuchsanlage für Drücke bis 1,5 bar

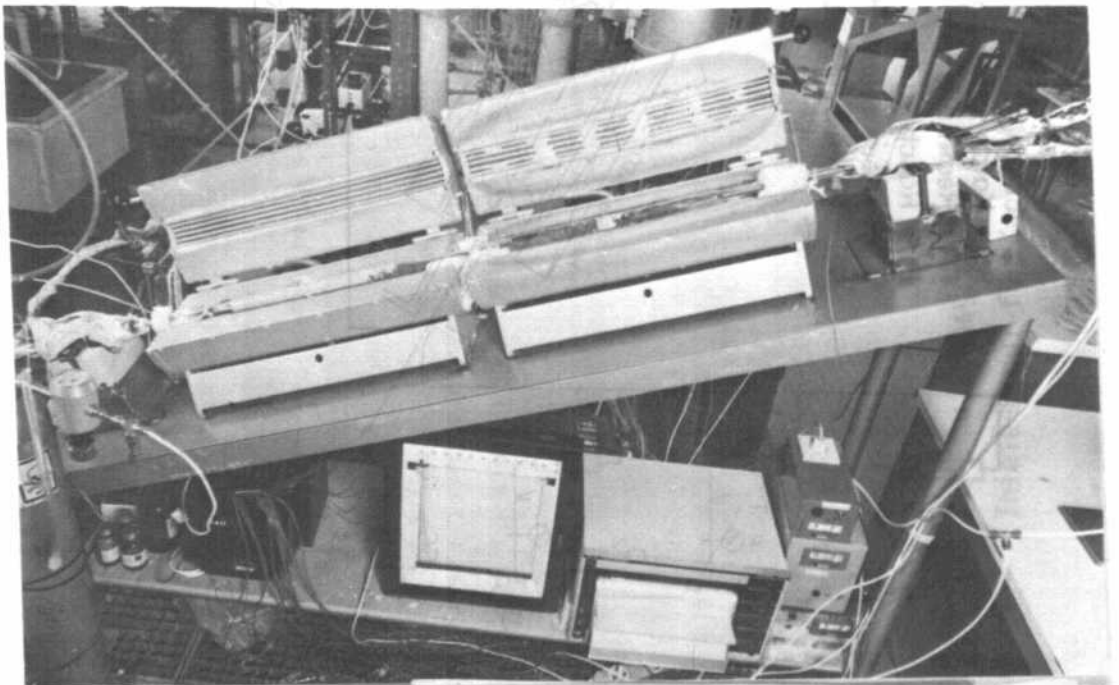


Bild 11: Versuchsanlage für Drücke bis 1,5 bar

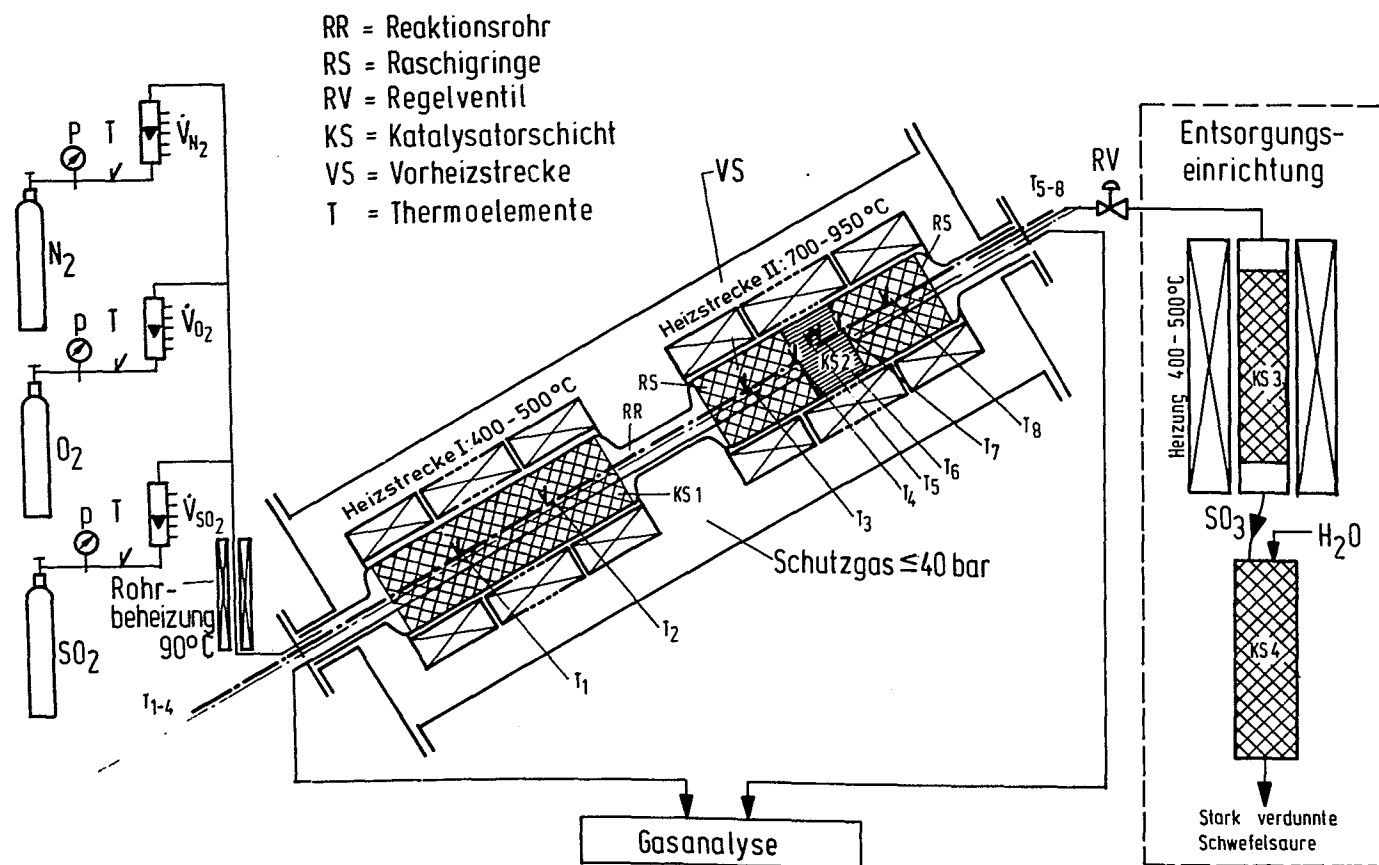


Bild 12: Fließschema der Versuchsanlage zur SO_3 -Spaltung für Drücke bis 40 bar

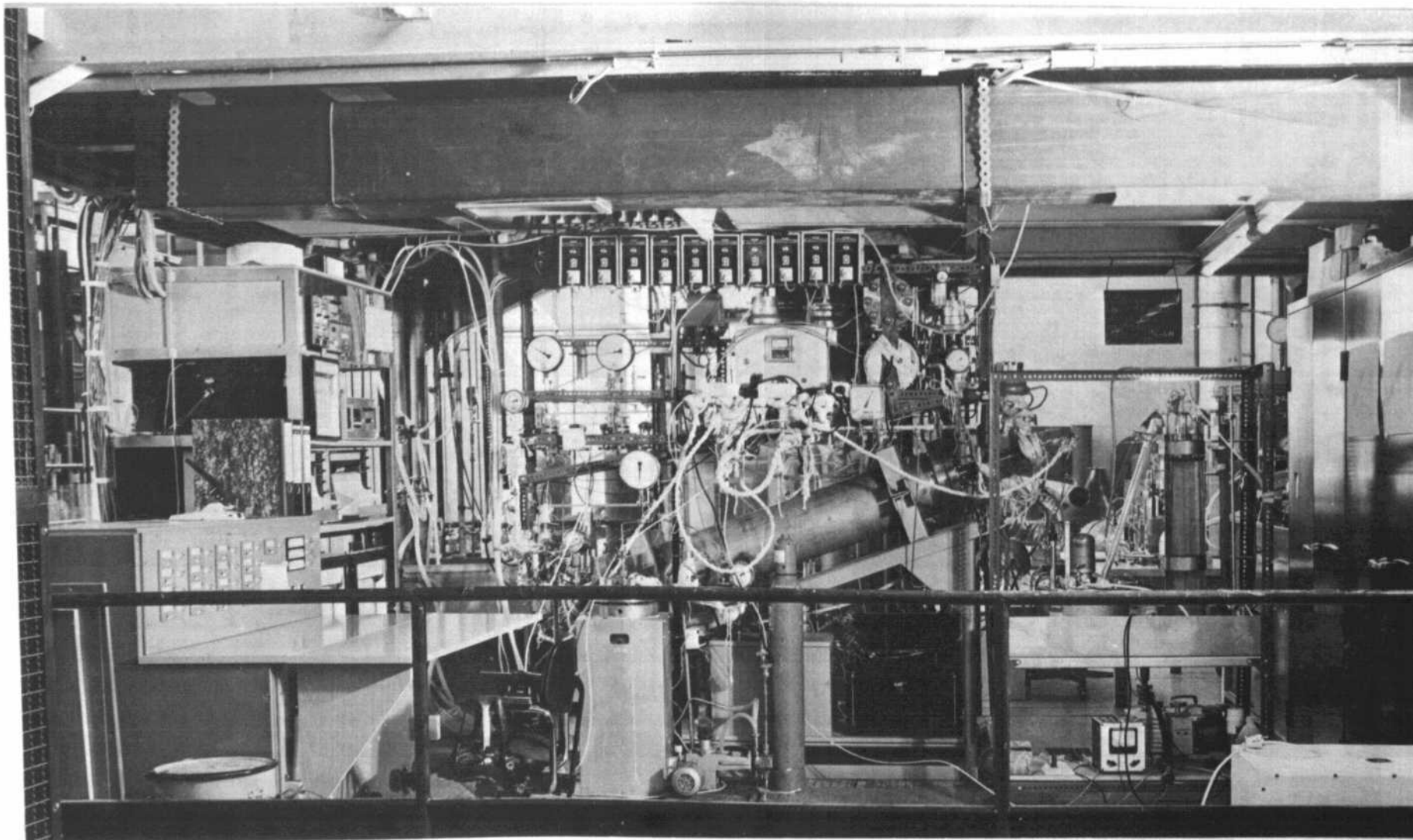


Bild 14: Gesamtansicht der Versuchsanlage zur SO_3 -Spaltung für Drücke bis 40 bar.

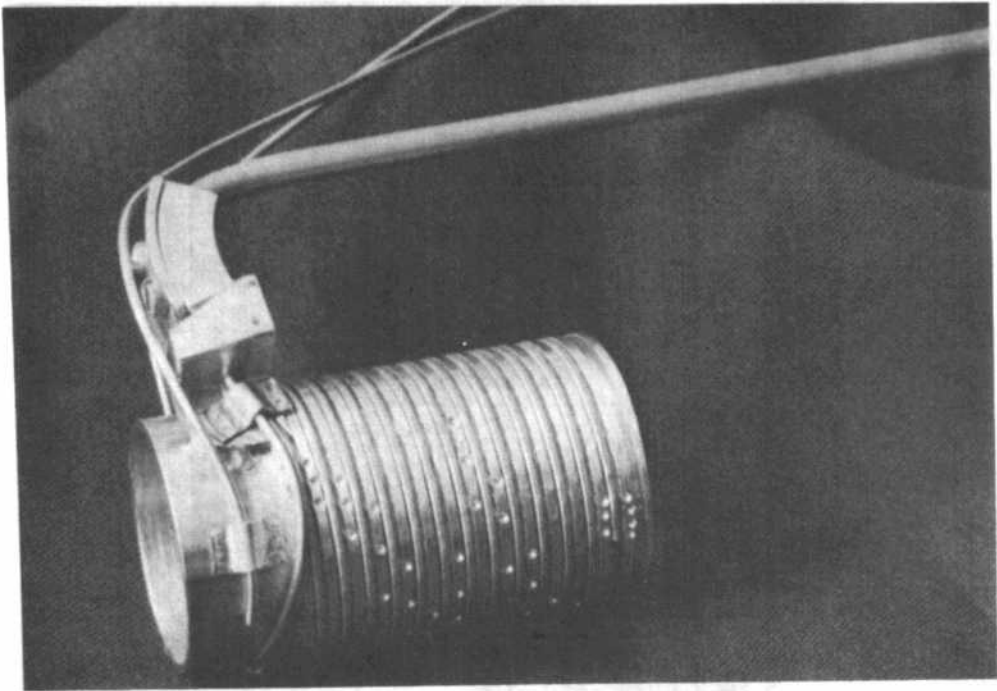


Bild 15: Heizsegment mit Heizleiter und zwei Thermo-
elementen

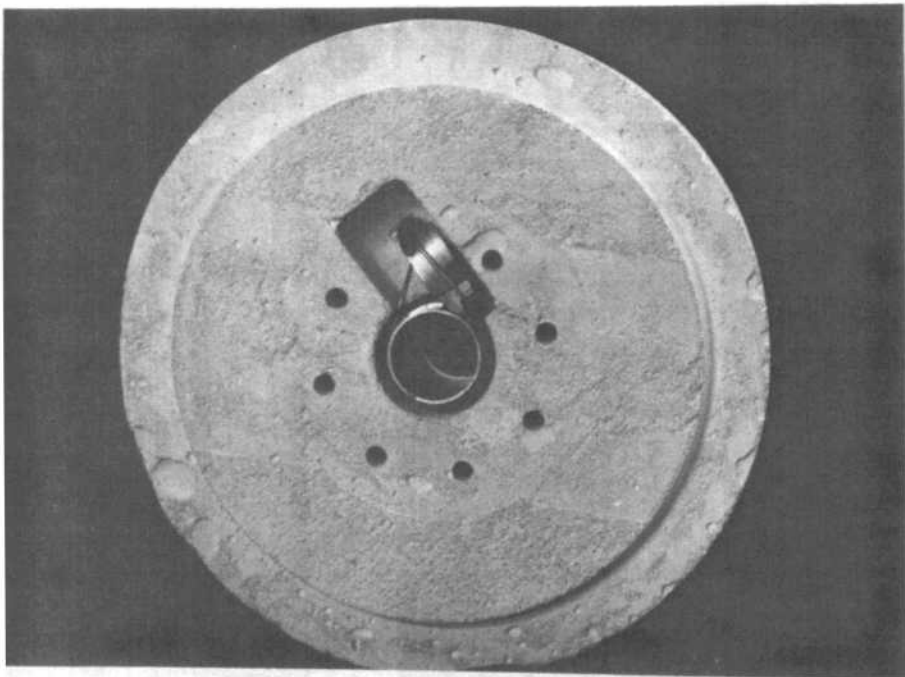


Bild 16: Isolierkörper mit eingebettetem Heizsegment

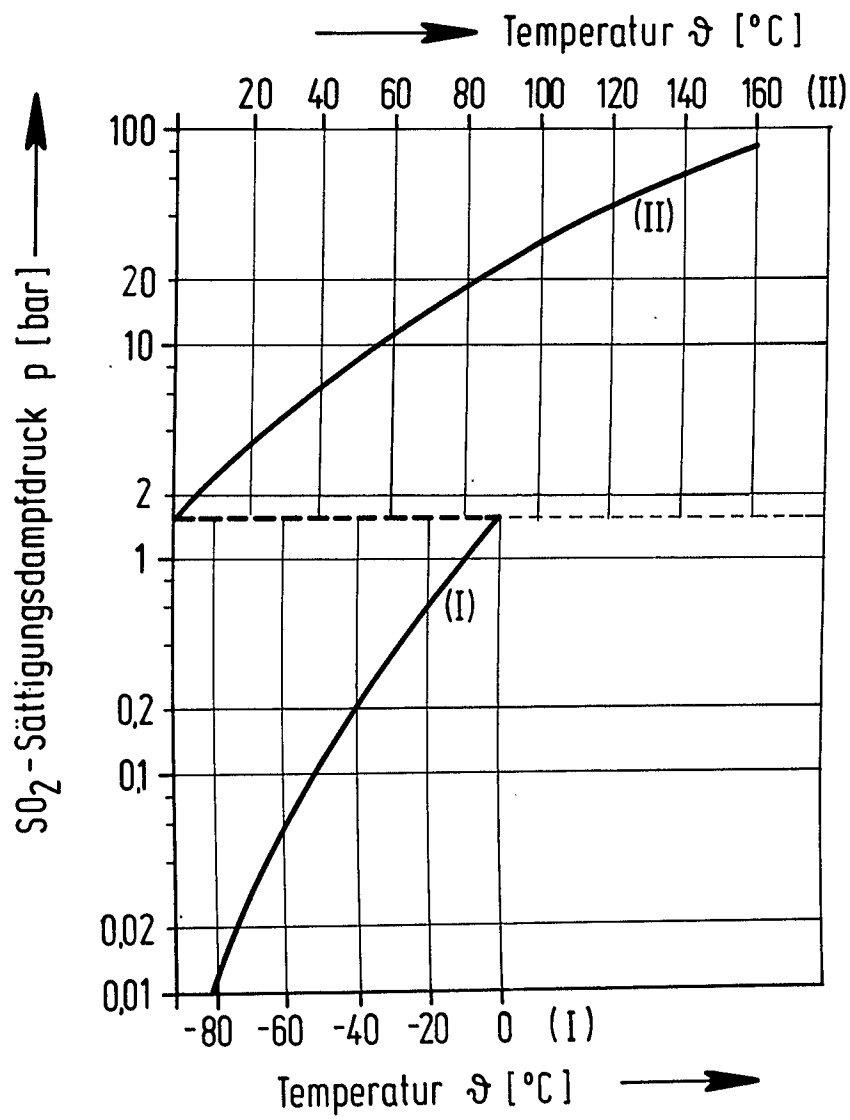


Bild 17: Temperaturabhängigkeit des SO_2 -Sättigungsdampfdruckes

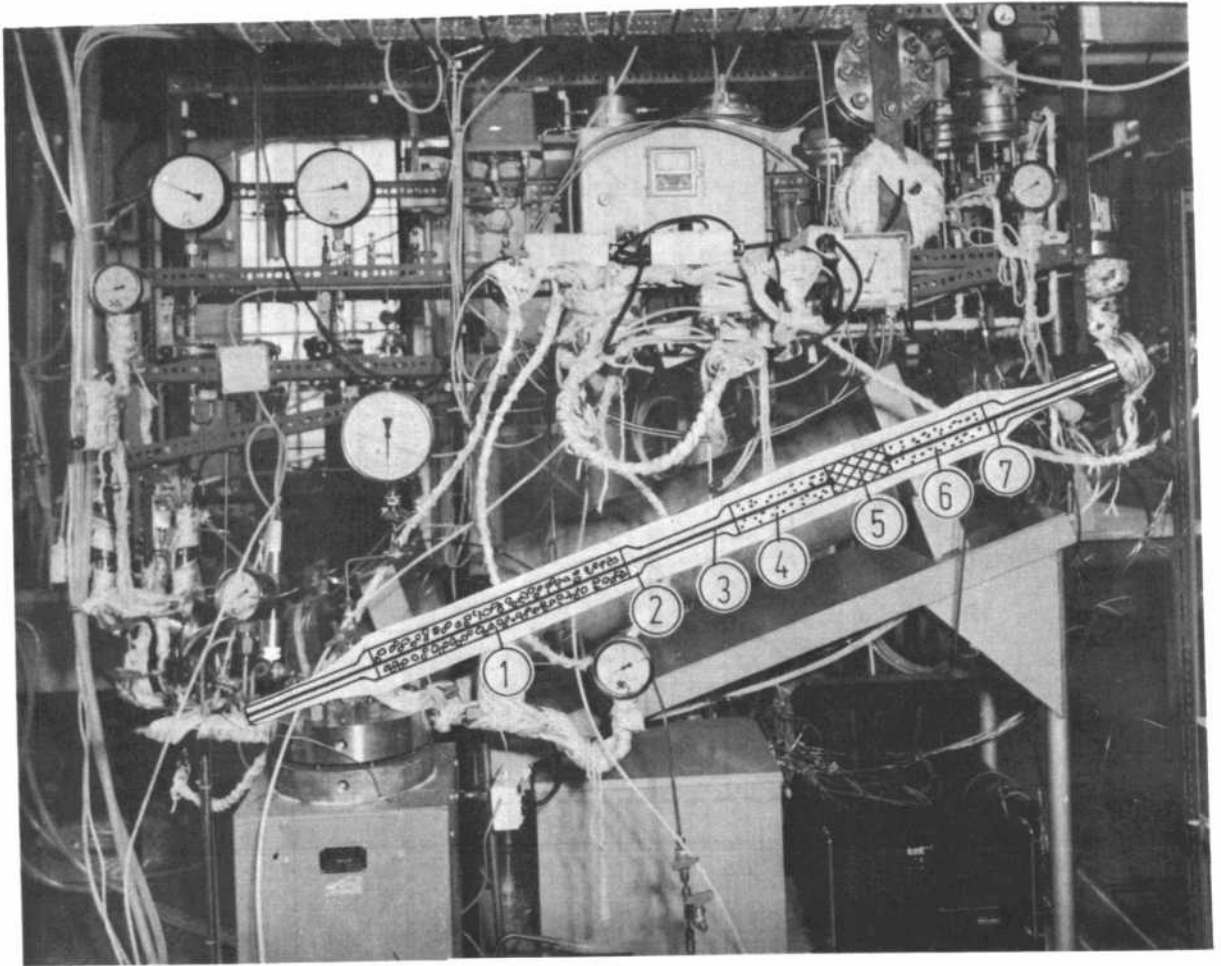


Bild 18: Ansicht der Versuchsanlage mit eingezeichnetem Reaktionsrohr.

- 1) Vorreaktionsstrecke (V_2O_5 -Katalysator)
- 2) Reaktionsrohr aus Quarz
- 3) Probegas-Entnahmeröhrchen (vor der Meßstrecke)
- 4) Schüttung mit Inertmaterial (vor der Meßstrecke)
- 5) Meßstrecke
- 6) Schüttung mit Inertmaterial (hinter der Meßstrecke)
- 7) Probegas-Entnahmeröhrchen (hinter der Meßstrecke)

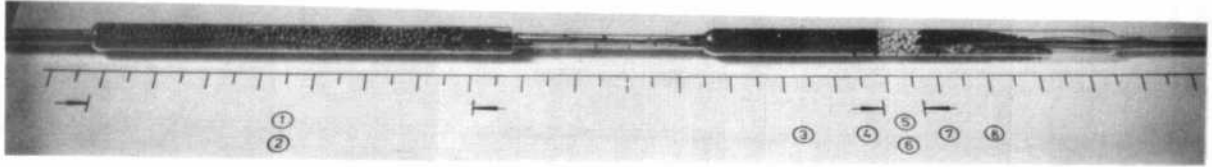


Bild 19: Lage der Katalysatorschichten und der Thermoelemente im Reaktionsrohr

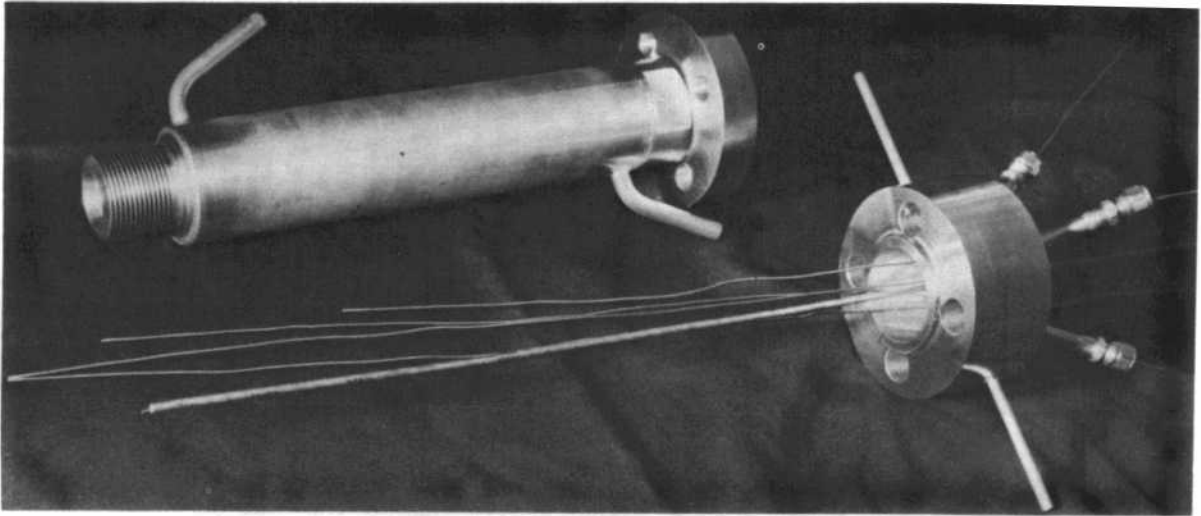


Bild 20: Analysegas-Entnahmeröhrchen mit vier außen und ein im Röhrchen angeordneten Thermoelementen

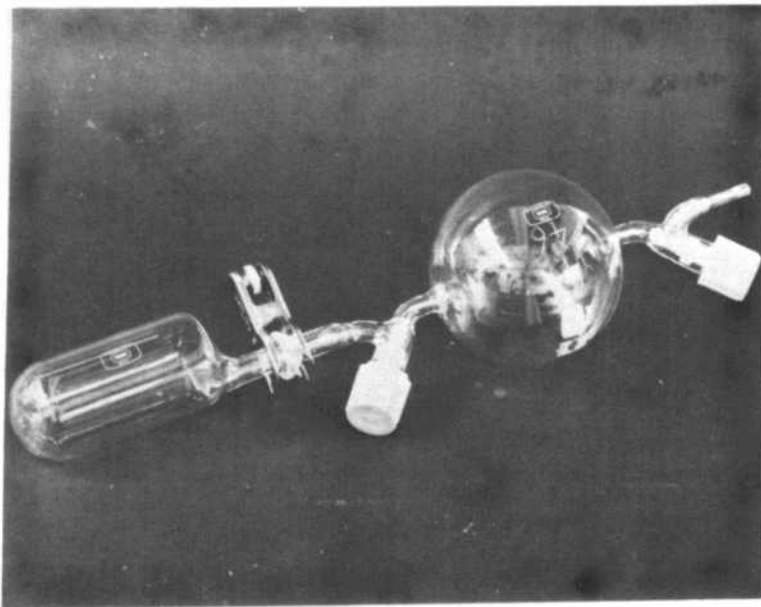


Bild 21: Gasentnahmegefäß aus Quarz

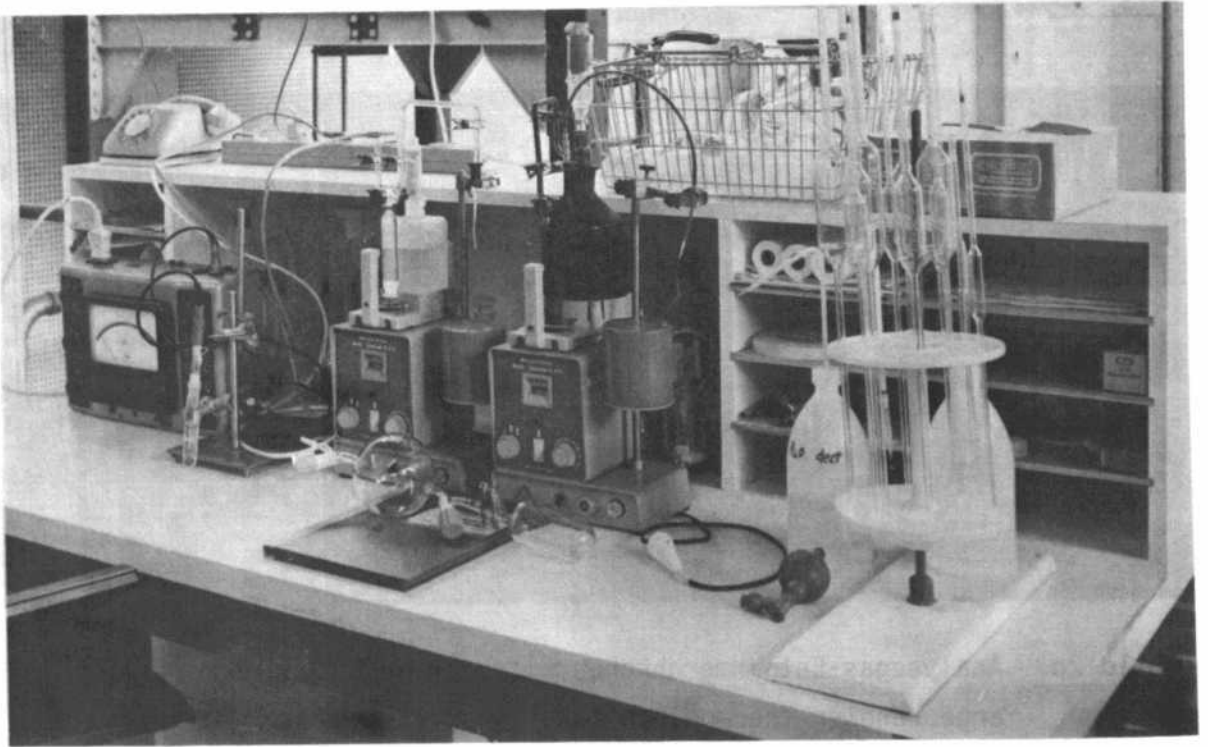


Bild 22: Analysentisch mit Analysengeräte

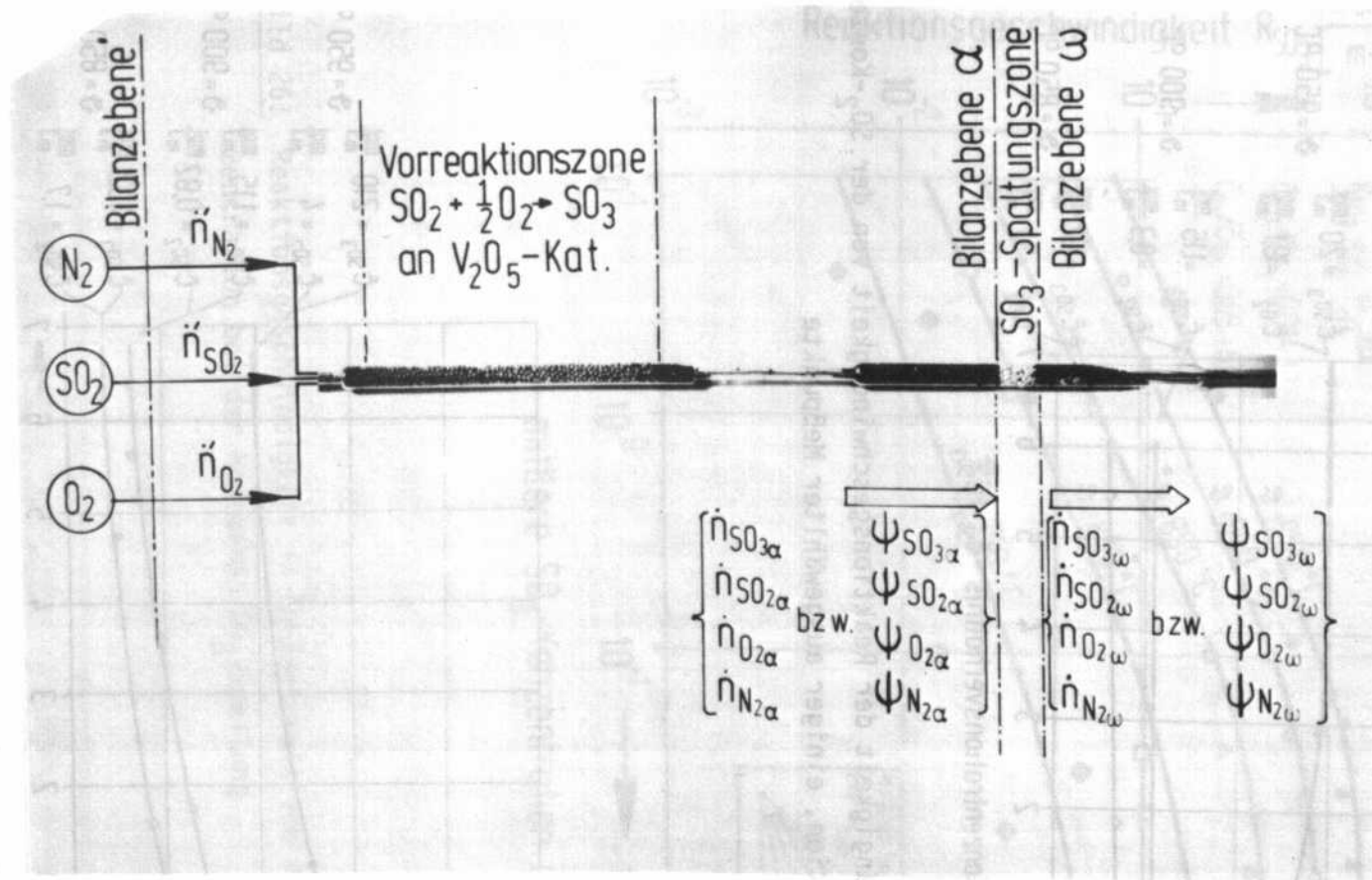


Bild 23: Bilanzgrenzen bzw. -ebenen am Reaktionsrohr

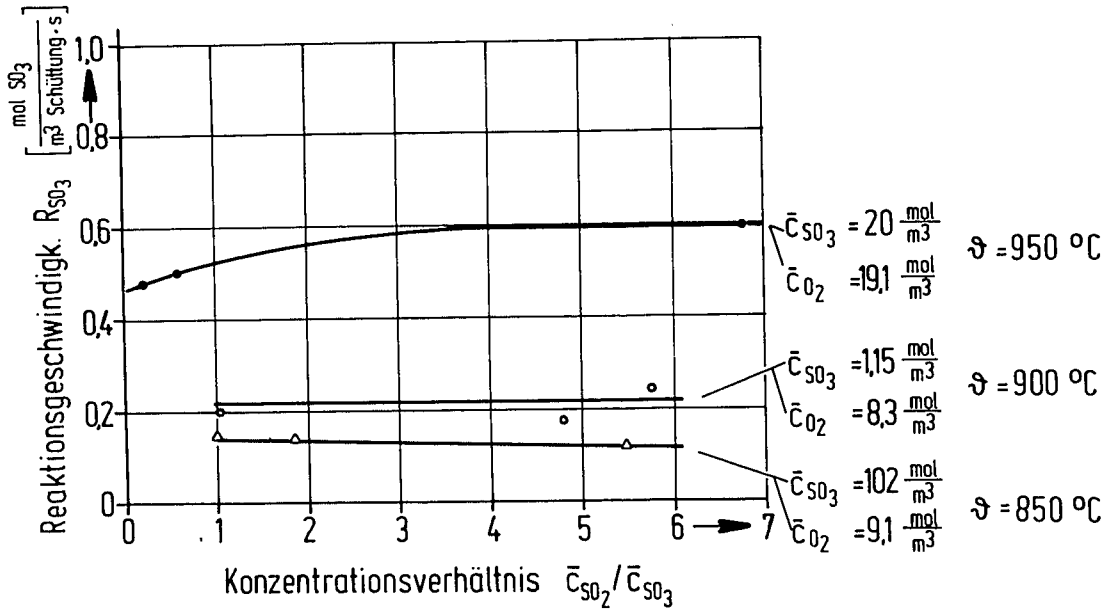


Bild 24: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der SO_2 -Konzentration, einiger ausgewählter Meßpunkte

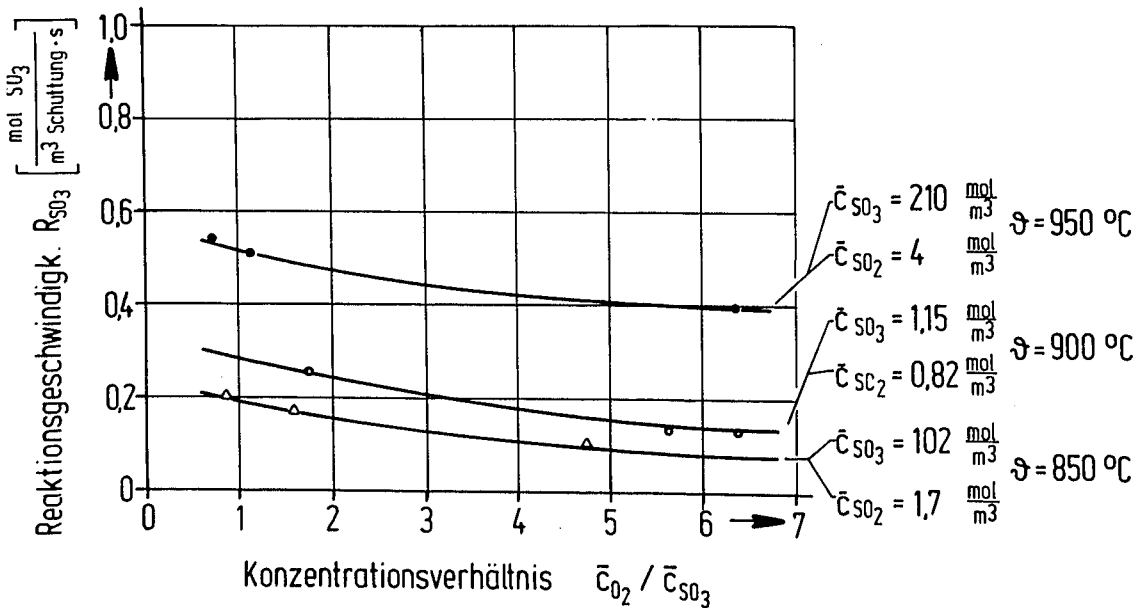


Bild 25: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der O_2 -Konzentration, einiger ausgewählter Meßpunkte

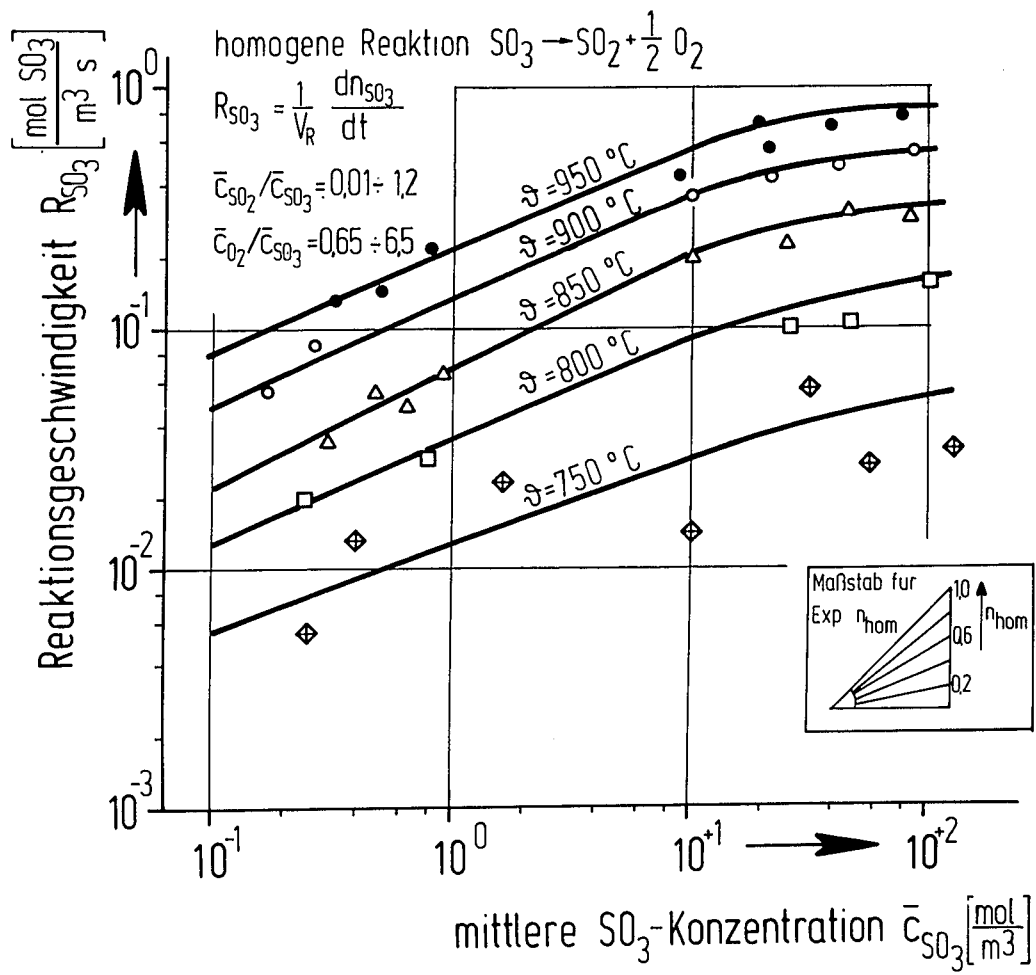


Bild 26: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der SO_3 -Konzentration bei der homogenen SO_3 -Spaltung

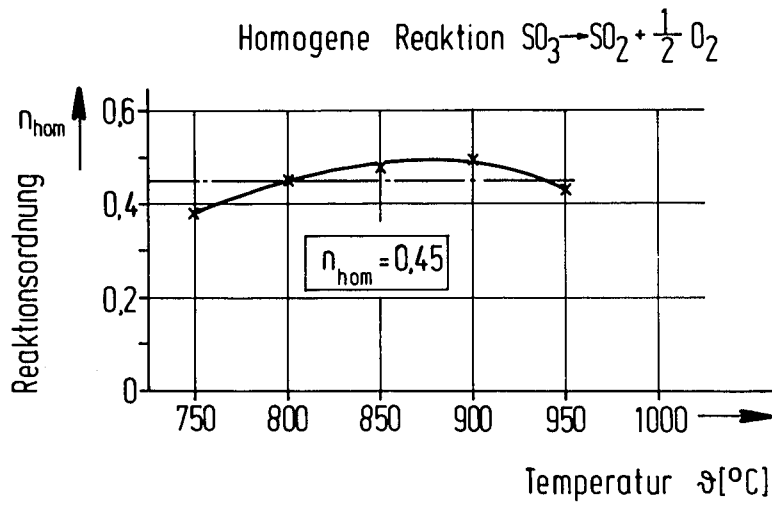


Bild 27: Ermittlung der Reaktionsordnung für die homogene SO_3 -Spaltung

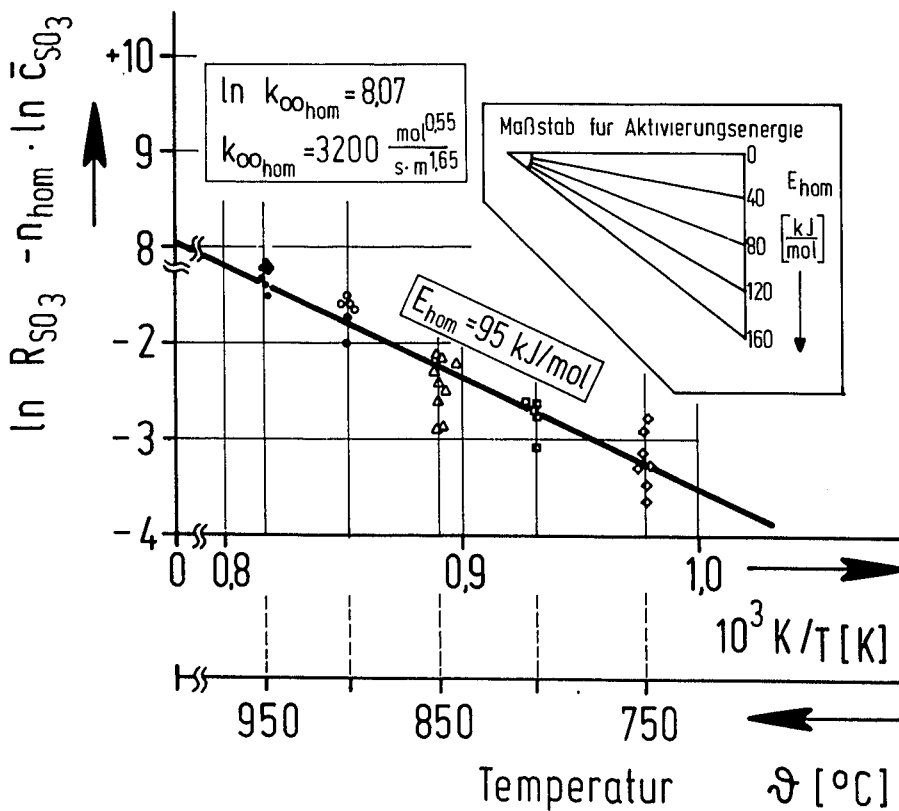


Bild 28: Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors für die homogene SO_3 -Spaltung

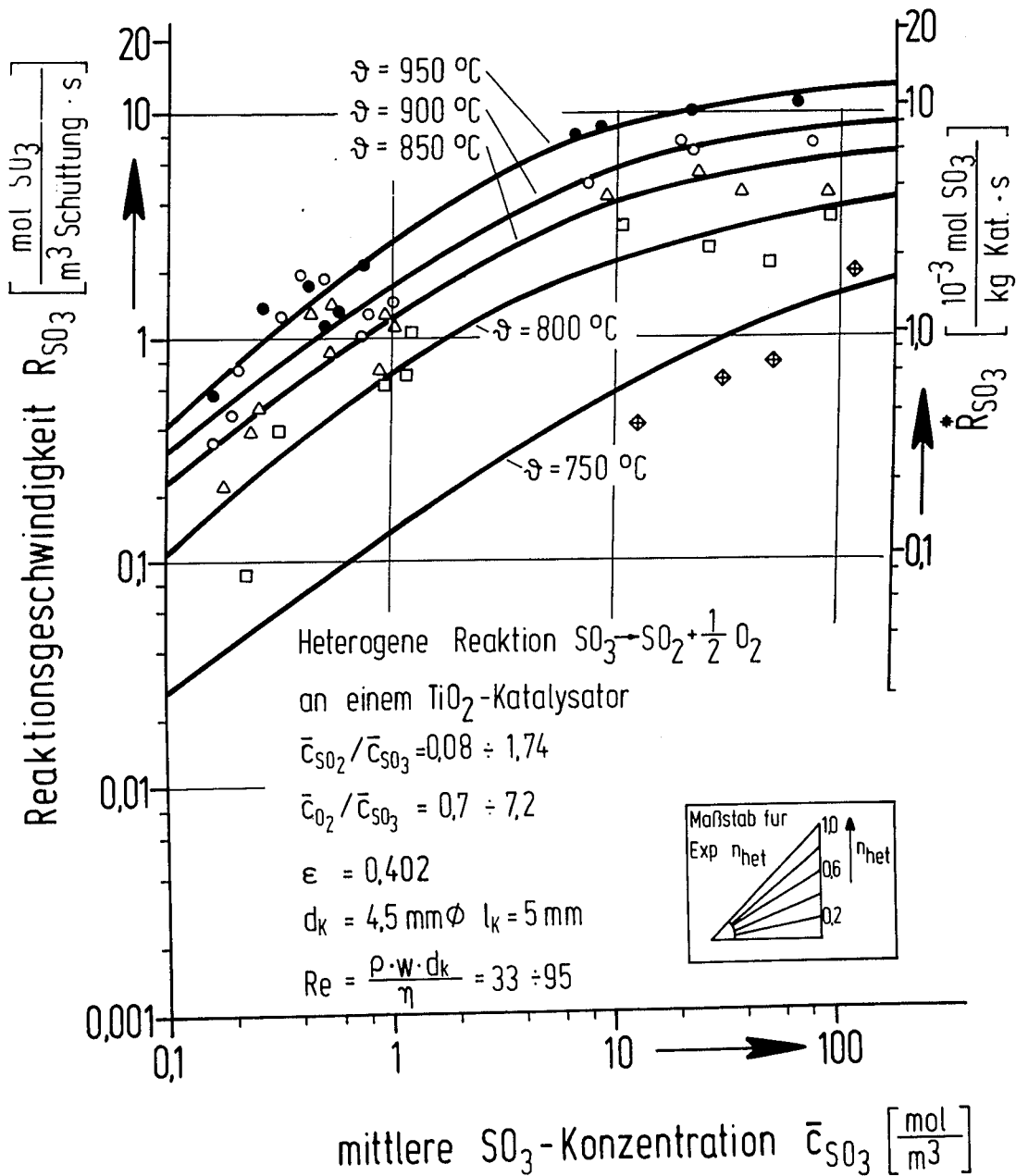


Bild 29: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der SO_3 -Konzentration bei der heterogenen SO_3 -Spaltung (Exponentialansatz)

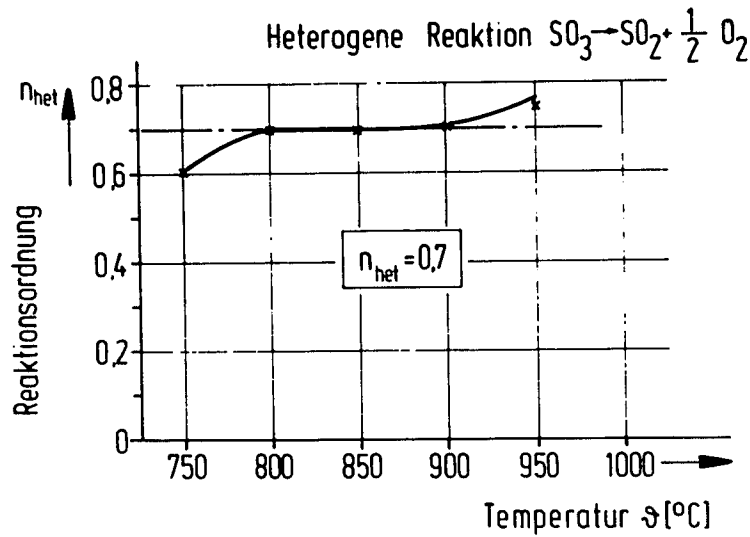


Bild 30: Ermittlung der Reaktionsordnung für die heterogene SO_3 -Spaltung (Exponentialansatz)

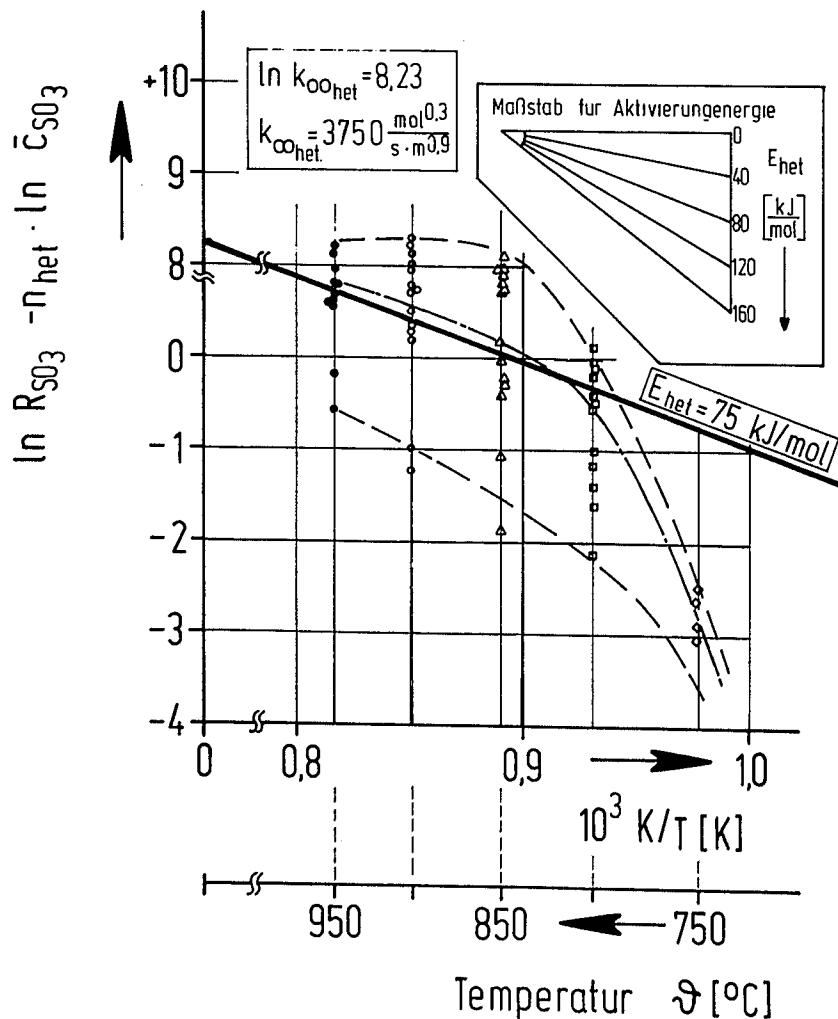


Bild 31: Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors für die heterogene SO_3 -Spaltung (Exponentialansatz)

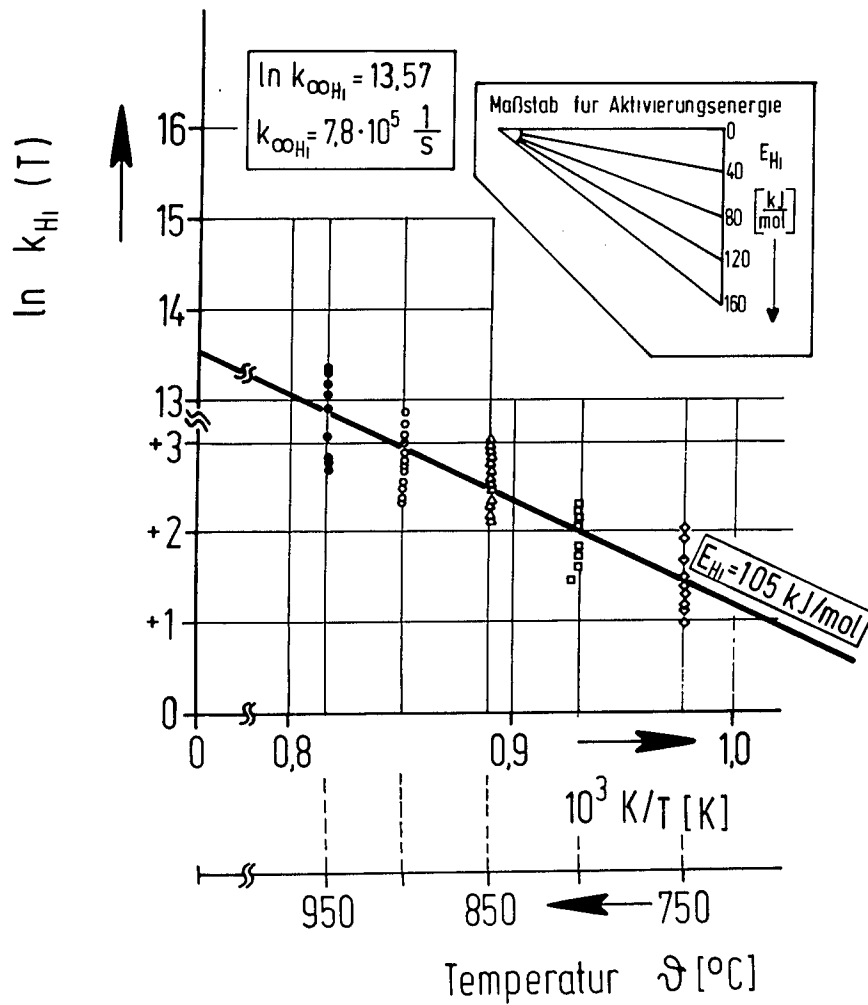


Bild 32: Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors der heterogenen SO_3 -Spaltung (Hinshelwood-Ansatz)

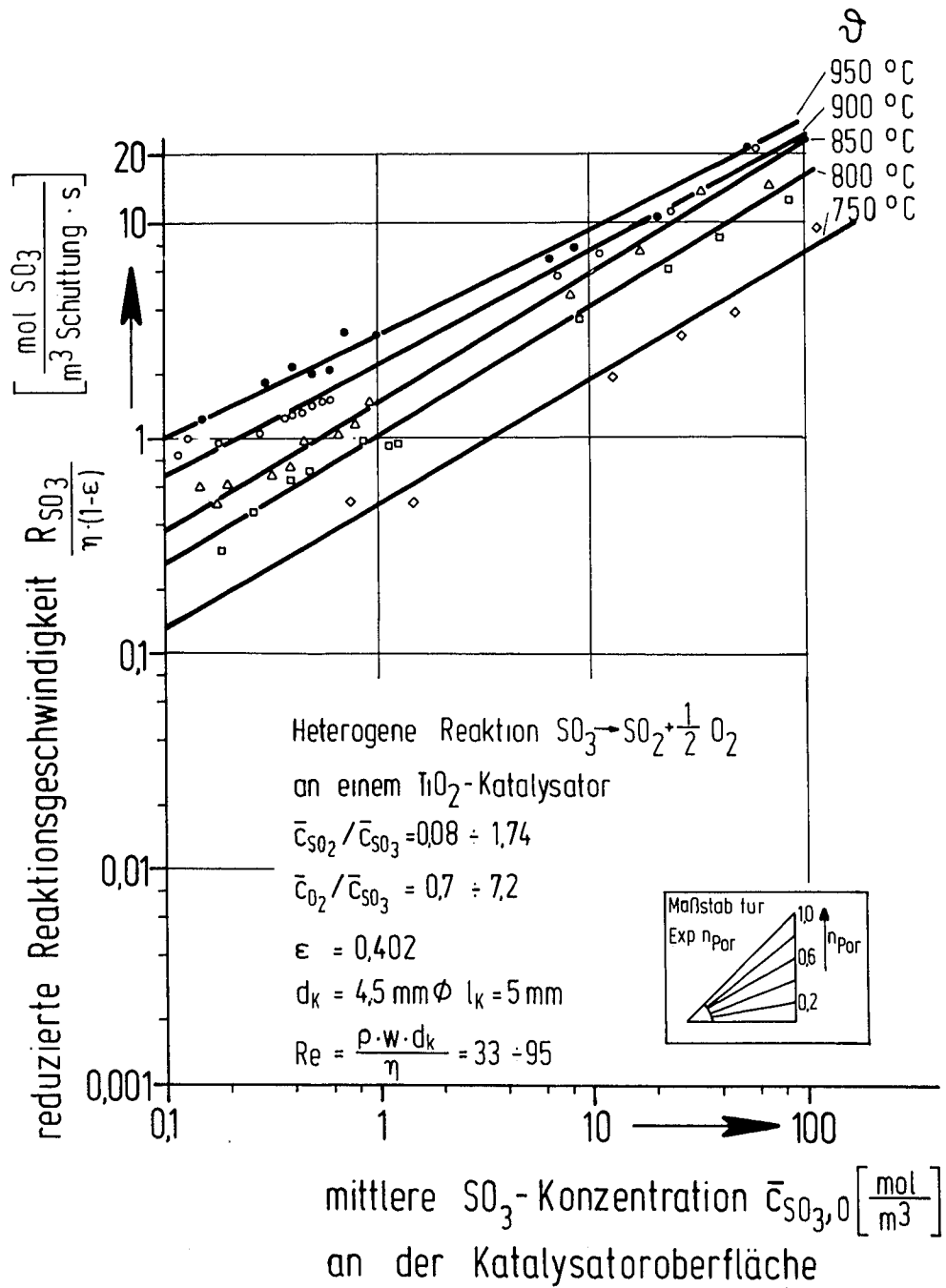


Bild 33: Reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der SO_3 -Konzentration bei der heterogenen SO_3 -Spaltung (Porenmodell)

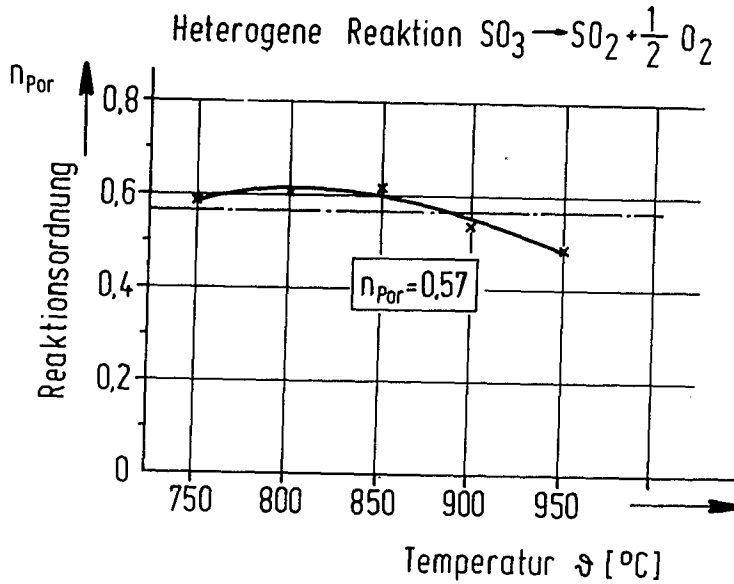


Bild 34: Ermittlung der Reaktionsordnung für die heterogene SO_3 -Spaltung (Porenmodell)

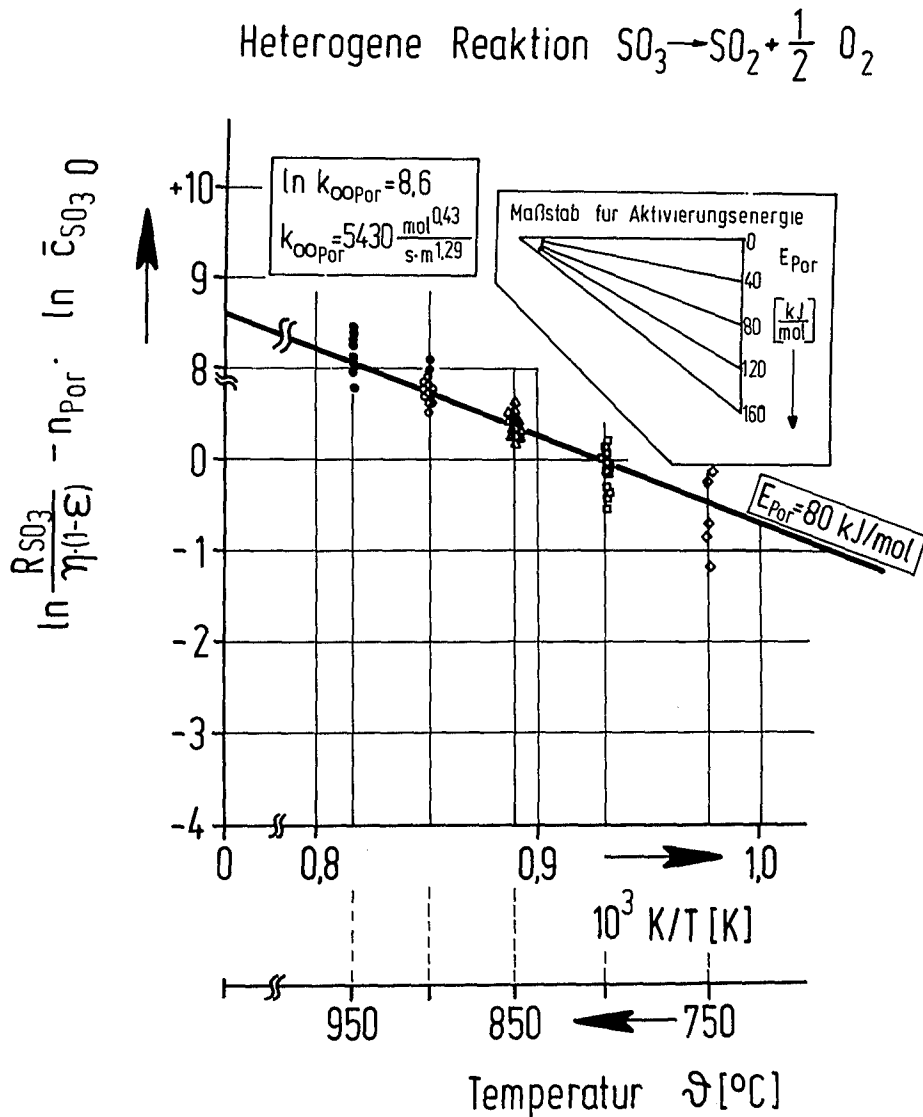


Bild 35: Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors für die heterogene SO_3 -Spaltung (Porenmodell)