

Mathematische Modellierung chemischer Reaktoren – Entwicklung und Einbindung neuer Technologien

Von Yuri Shaeivich Matros *

Die mathematische Modellierung der Prozesse in einem chemischen Reaktor ist ein wichtiges Werkzeug für die schnelle und zuverlässige Entwicklung und Auslegung solcher Reaktoren. Die Modelle beruhen auf grundlegenden Studien des Reaktionsmechanismus und der Kinetik, den Transportvorgängen und den Wechselwirkungen im System. Das eingehende Verständnis der elementaren Vorgänge bringt leistungsfähige und komplexe Modelle für die Simulation dynamischer und stationärer Reaktionsführungen hervor. Mit Hilfe experimentell bestimmter Parameter können neue Verfahren entwickelt und bestehende verbessert werden. Gute Ergebnisse, die unter idealisierten Laborbedingungen erhalten wurden, lassen sich allerdings selten vollständig in die großtechnische Praxis umsetzen. Dies liegt an Faktoren wie Übergangswiderständen, lokalen Gradienten, schwankenden Bedingungen, konstruktiven oder anderen Einschränkungen, die zu ungünstigeren Parameterwerten und höheren Kosten für die Compensation dieser Unzulänglichkeiten führen. In diesem Beitrag werden auch einige Empfehlungen für Versuche gegeben, diese Unzulänglichkeiten zu beseitigen.

1. Einleitung

Die Probleme, auf die man trifft, wenn man durch mathematische Modellierung gewonnene Erkenntnisse zur Auslegung hochleistungsfähiger chemischer Reaktoren nutzen will, sind Kernpunkt dieses Beitrags und werden mit Beispielen veranschaulicht. Zu dem sehr breiten Thema chemische Reaktoren sind bereits viele ausgezeichnete Bücher und Übersichten erschienen^[1–8]. Ich werde mich hier hauptsächlich auf die Ursachen der „Scale-up“-Problematik, der unzureichenden Übereinstimmung von Ergebnissen aus kleinen Versuchsanlagen mit denen aus großen Produktionsanlagen, konzentrieren. Trotz der riesigen Vielfalt chemischer Reaktoren scheint es ein gewisses „Etwas“ zu geben, das die erfolgreiche Übertragung von Ergebnissen mathematischer Modelle und von Labordaten auf industrielle Produktionsanlagen erschwert. Als Beispiele werden bevorzugt Reaktoren für katalytische Reaktionen betrachtet werden, da sie ziemlich komplizierte Systeme und, was am wichtigsten ist, der Schwerpunkt meiner wissenschaftlichen und industriellen Tätigkeit sind.

torproduktivität durch Verwendung des Eisen-Molybdän-Katalysators in einer Korngröße von 3–4 mm und von Rohren mit einem Innendurchmesser von 20–21 mm wesentlich erhöht werden kann^[9, 11]. Um dem Wunsch der Industrie nach einer weiteren Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute nachzukommen, wurde die Entwicklung eines Reaktors mit einer Reihe adiabatischer Betten und mit zwischengeschalteter Reaktionswärmeauskopplung vorgeschlagen^[11] – eine nach gängiger Meinung nicht realisierbare Lösung^[10]. Erste Rechnungen ergaben tatsächlich eine hohe Parametersensitivität (PS) dieses Systems, d. h. die Austrittstemperatur der adiabatischen Betten ist stark von den Eingangsparametern Temperatur, Durchsatz und Konzentration abhängig. Eine weitere Komplikation waren räumliche Inhomogenitäten im System. Durch mathematische Modellierung und experimentelle Untersuchungen wurde es jedoch möglich, a) zu verstehen, warum die PS so hoch ist und wie sie wesentlich vermindert werden kann, b) die räumlichen Inhomogenitäten und ihren Einfluß erheblich zu vermindern, c) die Bildung von „hot-spots“ zu verstehen und ihren Einfluß zu verringern, d) ein geeignetes Regelungssystem für den Reaktor zu entwickeln.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein industrieller Reaktor mit mehreren, in Reihe geschalteten, adiabatischen Betten aus Oxidkatalysator gebaut, der in der Sowjetunion seit mehreren Jahren erfolgreich betrieben wird und eine Formalin-Produktionskapazität von 60 000 t/Jahr hat (Abb. 1)^[11]. Dies dürfte die erste industriell realisierte partielle Oxidationsanlage gewesen sein, die auf diesem Reaktortyp basiert.

2. Mathematische Modelle

2.1. Anwendung mathematischer Modelle

Der praktische Wert einer mathematischen Modellierung soll an zwei Beispielen veranschaulicht werden: der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd und der industriellen Anwendung des Strömungsumkehrreaktors (reverse flow reactor).

2.1.1. Reaktor zur Oxidation von Methanol zu Formaldehyd

Die mathematische Modellierung der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd hat ergeben, daß die Reak-

2.1.2. Strömungsumkehrreaktor

Das zweite Beispiel ist die Entwicklung von Verfahren mit Strömungsumkehr in Festbettreaktoren für katalytische Reaktionen und deren Verwirklichung in der Industrie. Die mathematische Modellierung nichtstationärer Prozesse in Reaktoren lehrte uns, optimale Temperatur- und Konzentrationsverteilungen in einem Bett, das unter erzwungenen nichtstationären Bedingungen und vor allem unter Bedingungen der Strömungsumkehr betrieben wird, einzustellen

* Prof. Dr. Yu. Sh. Matros
Katalyseinstitut
Sibirischer Zweig der Akademie der Wissenschaften
Novosibirsk (UdSSR)

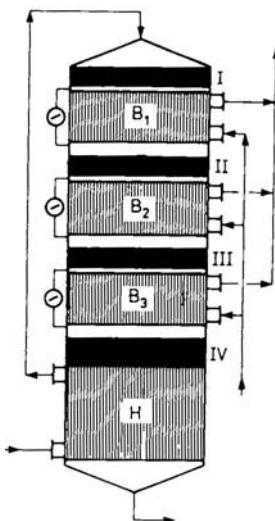


Abb. 1. Schema eines Reaktors mit adiabatischen Oxidkatalysatorbetten (I–IV) für die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. B_1 , B_2 , B_3 : Siedekühlung. H : Wärmeaustauscher.

und zu kontrollieren. Wir schlugen daher die Verwendung von Festbettreaktoren mit periodischem Wechsel der Anströmrichtung (Strömungsumkehrreaktoren) für viele industrielle katalytische Reaktionen vor, z. B. die Oxidation von SO_2 zu SO_3 in der Schwefelsäureproduktion^[12], die Entfernung von CO, Stickoxiden^[14] und organischen Verunreinigungen aus Abgasen^[13], die Methanol- und Ammoniaksynthese^[15, 16], die Schwefelrückgewinnung nach dem Claus-Prozeß^[17] und die Synthesegas-Herstellung^[18]. Ein derartiger Strömungsumkehrreaktor hat gegenüber einem herkömmlichen Reaktor vor allem den Vorteil einer viel einfacheren Bauweise (Abb. 2): so benötigt der in Abbildung 2a gezeigte im Unterschied zu dem in Abbildung 2b keine

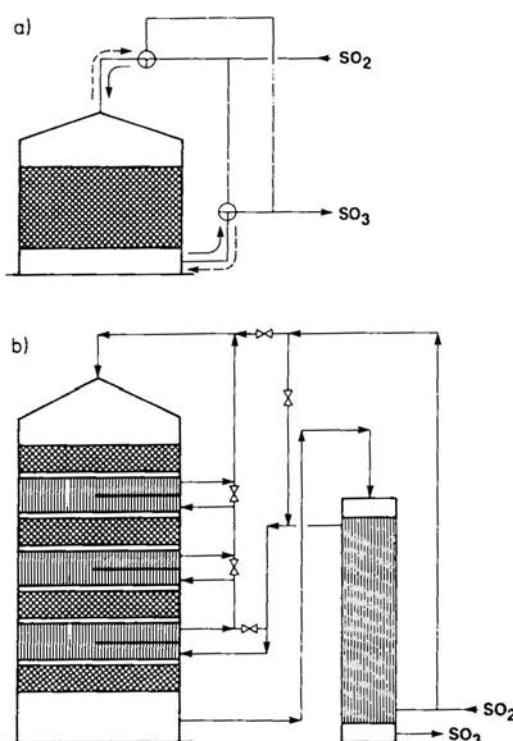


Abb. 2. Beispiele katalytischer Reaktoren für die SO_2 -Oxidation unter nicht-stationären (a) und stationären Bedingungen (b).

Wärmetauscher, weniger Ventile und nur ein Katalysatorbett.

2.2. Erstellung mathematischer Modelle

Zunächst sei festgestellt, daß Versuche, ein Reaktor-„scale-up“ von kleinen zu großen Einheiten mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie zu bewerkstelligen, der Vergangenheit angehören. Über Jahre hinweg hing die Entwicklung und Verbesserung chemischer Verfahren vor allem von der nach dem Zufallsprinzip erfolgten Wahl der theoretischen und experimentellen Untersuchungen ab. Unter der Voraussetzung, daß die vorhandenen Daten genügen, um für einen Prozeß ein kinetisches Modell zu entwickeln, mit dem die quantitative Wiedergabe der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion von Zusammensetzung, Temperatur und Druck im System gelingt, kann der momentane Zustand des Prozesses aus dessen Vorgeschichte berechnet werden.

Die allgemeine Formulierung eines kinetischen Modells für einen nichtstationären katalytischen Prozeß ist durch die Gleichungen (1)–(5) gegeben. Dabei bedeuten W Modell nichtstationärer katalytischer Prozesse an der Katalysatoroberfläche, f Vektor der kinetischen Funktionen, φ Funktion des Einflusses der Reaktionsmischung auf die Katalysatoreigenschaften, c Vektor der Konzentrationen in der Gasphase, T Temperatur, θ Vektor der am Katalysezyklus beteiligten Konzentrationen an der Katalysatoroberfläche, α Vektor der Katalysatorparameter, die sich unter dem Einfluß der Reaktionsmedien verändern. Moderne Kinetikstu-

$$W = F(f, \varphi) \quad (1)$$

$$f \equiv f(c, \theta, \alpha, T) \quad (2)$$

$$\varphi \equiv \varphi(c, \theta, \alpha, T) \quad (3)$$

$$\frac{d\theta}{dt} \equiv F_1(c, \theta, \alpha, T) \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} \equiv F_2(c, \theta, \alpha, T) \quad (5)$$

dien sind durch den Übergang zu Modellen, welche bis auf die molekulare Ebene hinabreichen, charakterisiert und ermöglichen daher die Vorhersage der Gesetze, nach denen Verbindungen mit geforderten Eigenschaften und Strukturmerkmalen gebildet werden.

Das Modell ist nur ein Mittel zur Lösung der Probleme und nicht das eigentliche Ziel. Deshalb ist die Eignung eines Modells vor allem dadurch bestimmt, wie gut es das untersuchte Problem lösen kann. Je mehr wir über einen Prozeß wissen, desto einfacher ist seine Beschreibung. Wir sollten jedoch auch bedenken, daß Einstein sagte: „Alles sollte so einfach wie möglich gemacht werden, aber nicht einfacher.“

Reaktoren sind komplexe Systeme, die jedoch meist eine Mehrstufenstruktur aufweisen. Ihre mathematischen Modelle werden deshalb auf der Grundlage einer vorherigen Analyse von Untermodellen als Teilen des allgemeinen Modells konstruiert. So kann man von einem Modell auf niedrigerer Stufe zu einem auf höherer Stufe gelangen, wobei das erste als Teil in das zweite eingefügt wird. In Abbildung 3 wird dies am Beispiel eines Festbettreaktors veranschaulicht. Grundprinzip der Modellbildung ist die Invarianz aller Reaktorelemente im Maßstab sowie ihre Unabhängigkeit von

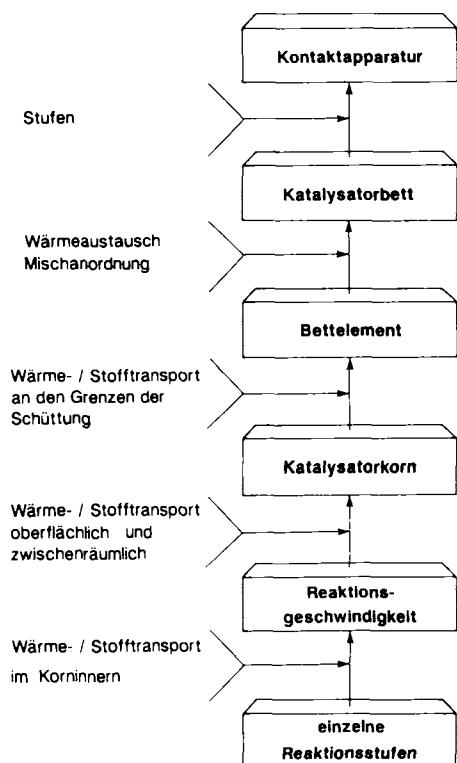


Abb. 3. Struktur des mathematischen Modells eines Katalysatorfestbettreaktors von den Elementarreaktionen bis zur kompletten Anlage.

der Zeit^[11]. Auf dieser Grundlage läßt sich das zeitliche Verhalten von Reaktoren aller Arten und Größen vorausberechnen.

2.3. Grenzen mathematischer Modelle

Die zufriedenstellende Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Daten ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die Eignung eines Modells. Es ist leicht, sich Situationen vorzustellen, in denen ganz verschiedene Modelle dasselbe Experiment gleich gut beschreiben. Unter Bedingungen, die von den ursprünglichen experimentellen abweichen, können jedoch die empirisch oder intuitiv ausgewählten Modelle zu schwerwiegenden Fehlern führen.

Ein Beispiel dafür ist das Modell eines porösen Katalysatorpartikels, das von einem Flüssigkeitsfilm gleichmäßiger Dicke bedeckt ist. Es diente lange Zeit zur Modellierung von Gas-Flüssigkeit-Feststoff-Systemen mit kleiner Wärmefreisetzung. Zur Beschreibung der Hydrierung von Benzol, β-Methylacrolein, α-Methylstyrol, Cyclohexen usw. erwies sich dieses Modell jedoch als völlig ungeeignet. Es stellte sich heraus, daß die Partikeloberfläche nur teilweise benetzt war. Bald darauf wurden Daten erhalten, die eine „starke“ Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Anteil an benetzter Oberfläche^[19] und eine „schwache“ Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit zeigten^[20]. Ein Modell, welches rhythmische Schwankungen der Flüssigkeitsgeschwindigkeit in der Nähe benetteter Oberflächenbereiche berücksichtigte, war in der Lage, diese „Anomalien“ zu erklären. Weitere Untersuchungen zeigten, daß stark exotherme Reaktionen auch die Berücksichtigung ei-

ner nur teilweisen Füllung des Porenraums der Partikel mit Flüssigkeit erfordern^[21]. Dieses Modell erklärte nun signifikante Gradienten entlang des Teilchenradius und die Multiplizität der stationären Zustände.

Ein weiteres Beispiel: Es ist oft sehr schwierig, in einem Reaktor eine vollständige Mischung zu erreichen. Dann versucht man gewöhnlich, immer kompliziertere Modelle wie Zellenmodelle mit stagnierenden Zonen und Umgehungen zu verwenden, und gelangt so schließlich zu einem Modell, das die experimentelle Verweilzeitverteilungsfunktion vernünftig beschreibt. Infolge der nichtlinearen Abhängigkeit der Kinetik und anderen Eigenschaften von Zusammensetzung, Temperatur und Druck ist es jedoch fast immer unmöglich, dieses Modell zur Reaktorberechnung zu verwenden.

$$(C_g + \varepsilon_g C_p) \frac{\partial T_g}{\partial t} = \lambda \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + QW(T_g, y) \quad \left. \begin{array}{l} 0 \leq r \leq R_k \\ 0 \leq \tau \leq \tau_L \end{array} \right\} \quad (6)$$

$$\varepsilon_g \frac{\partial y}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial y}{\partial r} \right) + W(T_g, y) \frac{1}{c_0} \quad \left. \begin{array}{l} 0 \leq r \leq R_k \\ 0 \leq \tau \leq \tau_L \end{array} \right\} \quad (7)$$

$$\varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_M + \lambda_B}{C_p u^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \tau^2} - \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\alpha S}{C_p} (T_g - T) \quad \left. \begin{array}{l} r = R_k \\ 0 \leq \tau \leq \tau_L \end{array} \right\} \quad (8)$$

$$\varepsilon \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{D_M + D_B}{u^2} \frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} - \frac{\partial x}{\partial \tau} + \beta S(y - x) \quad \left. \begin{array}{l} r = R_k \\ 0 \leq \tau \leq \tau_L \end{array} \right\} \quad (9)$$

$$- S \lambda \frac{\partial T_g}{\partial r} = S \alpha (T_g - T) - \frac{\lambda_f}{u^2} \frac{\partial^2 T_g}{\partial \tau^2} \quad \left. \begin{array}{l} r = R_k \\ 0 \leq \tau \leq \tau_L \end{array} \right\} \quad (10)$$

$$SD \frac{\partial y}{\partial r} = S \beta (y - x) \quad (11)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial \tau} = 0; \frac{\lambda_M + \lambda_B}{C_p u^2} \frac{\partial T}{\partial \tau} = T - T_0; \frac{D_M + D_B}{u^2} \frac{\partial x}{\partial \tau} = x - x_0 \quad \left. \begin{array}{l} r = R_k \\ \tau = 0 \end{array} \right\} \quad (12)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial \tau} = \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial x}{\partial \tau} = 0 \quad \left. \begin{array}{l} r = R_k \\ \tau = \tau_L \end{array} \right\} \quad (13)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial r} = \frac{\partial y}{\partial r} = 0 \quad \left. \begin{array}{l} r = 0 \\ 0 \leq \tau \leq \tau_L \end{array} \right\} \quad (14)$$

$$t = 0; x = y = 1; T_g = T = T_{in} \quad (15)$$

Betrachten wir ein Modell, das die chemischen Prozesse in einem bestimmten Reaktortyp beschreibt [Gl. (6)–(15)]. Es ist die mathematische Beschreibung nichtstationärer Prozesse in einem adiabatisch betriebenen Katalysatorbett unter Berücksichtigung des Stoff- und Wärmetransports innerhalb des porösen Teilchens, des longitudinalen Stoff- und Wärmetransports in der Gasphase und des Wärmetransports in der Katalysatorschüttung. Dabei sind T_g , T , T_0 , T_{in} die Temperatur des Katalysatorkorns, die Gastemperatur, die anfängliche Temperatur (bei $t = 0$) bzw. die Eintrittstemperatur, x und y der Umsatz des Ausgangsstoffs im Hohlraumvolumen bzw. im Korn, c_0 die anfängliche Konzentration des Ausgangsstoffs, S die spezifische äußere Oberfläche des Katalysatorkörner bezogen auf das Bettvolumen (z. B. ist für ein aus Kugeln bestehendes Bett $S = 3(1-\varepsilon)/R$), u die Gasgeschwindigkeit, L die Länge des Katalysatorbetts, $\tau = l/u$ die Kontaktzeitkoordinate, $\tau_L = L/u$, l die Längenkoordinate des Bettes, r die aktuelle Koordinate des Katalysatorkorns, λ_f der effektive Koeffizient der longitudinalen Wärmeleitfähigkeit der Bettschüttung, ε die Porosität des Katalysatorbetts, R_k der Radius des Katalysatorkorns, ε_g seine Porosität, λ der effektive Koeffizient seiner radialen Wärmeleitfähigkeit, D der effektive Koeffizient der Diffusion im Katalysatorkorn, C_g die spezifische Wärme des Katalysatorkorns, C_p die der Gasphase, λ_M und λ_B die Koeffizienten für molekulare

ren bzw. turbulenten Wärmetransport in der Gasphase, D_M und D_B die für molekularen bzw. turbulenten Stofftransport in der Gasphase, α und β die Koeffizienten für Wärme- bzw. Stofftransport an der Oberfläche des Katalysatorkorns, Q die Reaktionswärme und W die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bevor ein mathematisches Reaktormodell formuliert wird, sollte nur mit dem kinetischen Modell der theoretisch optimale Bereich ermittelt werden, gleichgültig wie er im Apparat verwirklicht werden kann. Dieser Bereich definiert theoretische Grenzen beispielsweise für die Produktivität und die Selektivität. Simulationsrechnungen auf der Grundlage mathematischer Modelle ermöglichen es dann, die wichtigsten technischen Parameter des Prozesses und Daten für die Entwicklung eines oder einiger Typen von Reaktoren festzulegen, von denen angenommen wird, daß sie unter Bedingungen arbeiten, die den theoretisch optimalen nahekommen. Aber in den meisten Fällen verläuft der Prozeß im optimalen Reaktor geringfügig schlechter als von der Theorie vorhergesagt und – sehr oft – als in Laboreinheiten. Dagegen kann man jedoch nichts machen, denn wir leben nun mal in einer unvollkommenen Welt.

Die Verschlechterung in der Praxis hat mehrere Ursachen: Gleichgewichte, die Zusammensetzung und Temperatur verknüpfen, Diffusionshemmung, Bettwärmeaustausch, Probleme des Austauschs an Phasengrenzen, Temperatur- und Konzentrationsgradienten auf verschiedenen Reaktorstufen, mikroskopische Kreisströmungen innerhalb des Reaktors, Instabilitäten oder Autooszillationen bei den geforderten Betriebsbedingungen, Schwankungen der Eintrittsparameter usw.

2.4. Einfluß räumlicher Inhomogenitäten

Auch wenn die Ergebnisse der mathematischen Modellierung zuverlässig sind, haben darauf basierende Pilot- oder Industrieanlagen sehr oft schlechtere Betriebsindizes. Räumliche Inhomogenitäten in der Temperatur-, Konzentrations- und Druckverteilung sind eine der wesentlichen Ursachen für die Verschlechterung gegenüber dem idealen Reaktorverhalten. Inhomogenitäten können sowohl durch äußere Faktoren als auch durch innere Faktoren des Systems bedingt sein. Die inhomogenen Temperatur-, Konzentrations-, Geschwindigkeits- und Druckverteilungen vor dem Reaktor gehören zur ersten Gruppe. In der Praxis versucht man die Eintrittsinhomogenitäten beispielsweise durch Anpassung der Verweilzeit der Mischung im Reaktor (MRTR) zu kompensieren. Dies mißlingt jedoch häufig. Zum Beispiel ist es wegen des thermodynamischen Gleichgewichts bei reversiblen exothermen Reaktionen unmöglich, den schädlichen Einfluß einer inhomogenen Temperaturverteilung im Reaktorzulauf durch MRTR-Erhöhung zu kompensieren.

2.4.1. Ungleichmäßige Durchströmung

Innere Inhomogenitäten werden beispielsweise durch eine uneinheitliche Durchlässigkeit für Ströme im Reaktor verursacht. Abbildung 4 zeigt beispielhaft eine experimentell bestimmte Temperaturverteilung am Ausgang eines adiabatisch betriebenen Betts für den Fall einer exothermen Reaktion. Der Katalysator wurde aus einem Schlauch an zwei Punkten eingefüllt. Die dadurch gebildeten Hügel wurden

sorgfältig eingeebnet, bis die Höhe des Betts überall gleich war. Tomographische Messungen zeigten jedoch, daß die Dichte im Einfüllbereich höher ist als an den anderen Stellen. Darüber hinaus bildeten sich in denselben Bereichen „hot-spots“^[22]. Es sei darauf hingewiesen, daß Variationen in der MRTR über den Reaktor zu unerwarteten Ergebnissen führen können: an einigen Stellen innerhalb des Reaktors können über dem adiabatischen oder über dem Gleichgewichtswert liegende Temperaturen erreicht werden. Das Einfüllen des Katalysators mit der „Regenmethode“^[23] ergab ein Bett mit praktisch homogener Durchlässigkeit.

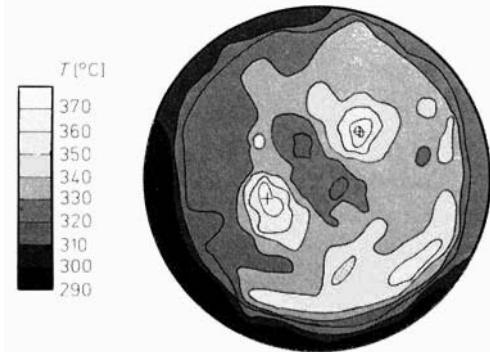


Abb. 4. Isothermen am Auslaß eines adiabatisch betriebenen Katalysatorbetts, das durch „Anhäufen“ aus einem Schlauch gefüllt wurde. Die Kreuze markieren die Mitten der Hügel, die beim Einfüllen des Katalysators gebildet wurden.

Die Entwicklung von Methoden für das Befüllen mit Katalysator sowie für den Einbau von Wärmeaustauschern und zwischengeschalteten Ein- und Ableitungen von Reaktionsströmen, die eine homogene Durchlässigkeit in Verbindung mit einem ausreichenden Wärme- und Stoffübergang im Reaktor sicherstellen, ist eine der Hauptherausforderungen für die chemische Verfahrenstechnik.

Die freien Volumina vor und hinter den Reaktionszonen sind besondere Bereiche mit praktisch homogenen statischen Druckwerten. Durch den Druckabfall Δp zwischen ihnen wird die Reaktionsmischung durch die Reaktionszone gedrückt. Üblicherweise impliziert die mathematische Modellierung, daß die Geschwindigkeit u der Reaktionsmischung konstant ist. Die korrekte Formulierung wäre jedoch, Δp für den Reaktor als konstant anzunehmen und u als die Unbekannte zu behandeln^[24–27]. Diese Formulierung berücksichtigt die positive Rückkopplung bei exothermen Reaktionen: Abnahme von $u \rightarrow$ Zunahme der Verweilzeit \rightarrow Anstieg von Umsatz und Temperatur \rightarrow weitere Abnahme von u ... Dieses vor kurzem entdeckte Phänomen erklärte insbesondere, warum in der Praxis oft eine hohe PS beobachtet wird, und warum verschiedene Teile eines Reaktors unter deutlich verschiedenen Bedingungen arbeiten können, was durch eine große Streuung der experimentellen Daten bewiesen wird. Die Bedingung $\Delta p = \text{const}$ berücksichtigt die Möglichkeit mehrerer stationärer Zustände bei gleichen Eintrittsbedingungen (Abb. 5) selbst in einem Reaktor, der nahezu mit einer idealen Kolbenströmung betrieben wird.

Die Möglichkeit, daß gleichzeitig Gebiete mit hoher und niedriger Temperatur existieren, erklärte schließlich, warum adiabatische Betten „hot-spots“ hervorbringen können. Je stärker die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von

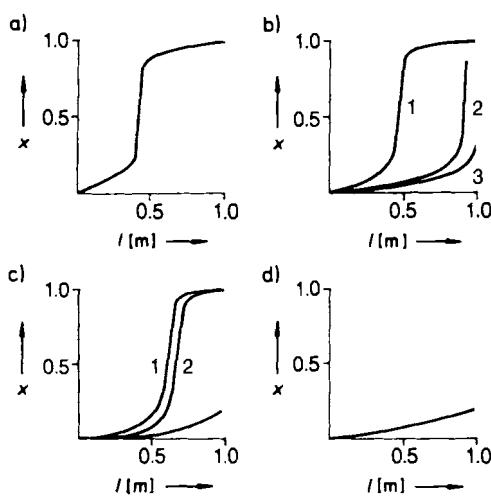


Abb. 5. Die Profile des Umsatzes x (oder der Temperatur $T = \Delta T_{ad} \cdot x$) über die Katalysatortellänge l in einem mit idealer Kolbenströmung adiabatisch betriebenen Reaktor. Wenn eine einzige irreversible chemische Reaktion abläuft, kann das System einen Hoch- (a) oder einen Niedertemperaturbereich (d) oder drei stationäre Bereiche (b und c) aufweisen (1,3 stabiler, 2 instabiler Bereich).

der Temperatur, je größer die Wärmetonung der Reaktion und je stärker die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und der Zusammensetzung der Mischung ist, desto stärker wirkt sich das Phänomen der „hot-spots“ aus. Der Viskositätsaspekt^[28] ist besonders wichtig für thermonukleare Reaktionen.

2.4.2. Ungleichmäßige Einlaßbedingungen

Zwei wichtige Parameter bestimmen den Grad des Einflusses ungleichmäßiger Einlaßbedingungen auf die Hydrodynamik im Reaktor: $A = F_b/(F_{in} \sqrt{\xi})$ und h , wobei F_b/F_{in} das Verhältnis Querschnitt Reaktor zu Querschnitt Eintrittsrohr, ξ der Koeffizient des Druckabfalls im Bett und h das Verhältnis Entfernung zwischen Eintrittsrohr und Bett zu Durchmesser dieses Betts ist. Die Geschwindigkeitsverteilung vor dem Reaktor kann als homogen angenommen werden, wenn $A < 0.2 - 0.5$ ist.

Grundsätzlich neue Konfigurationen chemischer Reaktoren, die eine bessere hydrodynamische Homogenität bieten, sind für die Praxis von großem Interesse. Zu diesen kann eine Anlage mit konzentrischer sphärischer Strömung gezählt werden, in die die Reaktionsmischung durch eine perforierte Kugelfläche geleitet wird, welche die Mitte des Reaktors umgibt, und aus der die Reaktionsprodukte durch eine entsprechende äußere Kugelfläche abgeleitet werden.

Mit modernen Hochgeschwindigkeitscomputern können simultan die Druck-, Geschwindigkeits-, Konzentrations- und Temperaturverteilungen in einem Reaktor selbst für mehrdimensionale Probleme berechnet werden – in der Regel jedoch nur für ideale geometrische Strukturen. Deshalb sind die globale und natürlich vor allem die lokale hydrodynamische Situation noch schwer zu berechnen, besonders wenn es erforderlich ist, den stochastischen Charakter vieler Parameter zu berücksichtigen.

Wenden wir uns nun den Gleichungen zu, mit denen der Einfluß räumlicher Inhomogenitäten auf die Qualität des Betriebsverhaltens eines chemischen Reaktors abgeschätzt werden kann. Die differentielle Verteilungsfunktion $\alpha(P)$ des inhomogenen Parameters P sei durch Gleichung (16), sein

Mittelwert \bar{P} durch Gleichung (17) und die zentralen Momente M_i durch Gleichung (18) beschrieben. Nimmt man

$$\int_{P_{\min}}^{P_{\max}} \alpha(P) dP = 1 \quad (16)$$

$$\bar{P} = \frac{1}{M_1} \int_{P_{\min}}^{P_{\max}} P \alpha(P) dP \quad (17)$$

$$M_i = \frac{1}{M_1^i} \int_{P_{\min}}^{P_{\max}} (P - \bar{P})^i \alpha(P) dP \quad (18)$$

nun an, daß für den Auslaßparameter A ein eindeutiger funktionaler Zusammenhang mit P besteht ($A(P)$) und daß die Ableitungen der Funktion nach P aus einem mathematischen Modell erhalten werden können, erhält man für den Mittelwert von \bar{A} den Ausdruck (19).

$$\bar{A} \approx A(\bar{P}) + \sum_i \frac{1}{i!} M_i \left. \frac{\partial^i A(P)}{\partial P^i} \right|_{P=\bar{P}} \quad (19)$$

3. Optimale Reaktorauslegung

3.1. Wirtschaftliche Faktoren

Der Reaktor sei mit Hilfe der mathematischen Modellierung gewählt, und sein optimaler Betriebsbereich sei bestimmt (Linie e in Abb. 6). Die Kosten der Umsetzung der

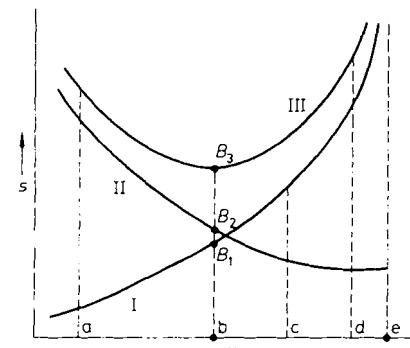


Abb. 6. Abhängigkeit der Amortisationskosten (I), Betriebskosten (II) und Gesamtkosten (III) von der gewünschten Produktausbeute x . a) CSTR-Reaktor (Rührkessel). b) Optimaler Reaktor. c) Die besten Laborergebnisse. d) Reaktor mit idealer Kolbenströmung (Strömungsrohrreaktor). e) Theoretisches Optimum; liefert die maximale Ausbeute an gewünschtem Produkt. S = Kosten.

Ausgangsstoffe in die Produkte können jedoch in diesem Reaktor sehr hoch sein. Eine Vereinfachung der Reaktorkonstruktion senkt in der Regel die Amortisationskosten, erhöht aber die Betriebskosten. Die Amortisations- und Betriebskosten B_1 bzw. B_2 liefern die minimalen Kapitalkosten B_3 der hergestellten Produkte. Dieses B_3 kann ebenfalls durch mathematische Modellierung ermittelt werden.

3.2. Technische Faktoren

Die Genauigkeit, mit der der optimale Betriebsbereich verwirklicht werden kann, hängt von den inneren Eigen-

schaften des Reaktors und von in der Praxis unvermeidlichen äußeren Störungen ab. Die inneren Eigenschaften sind definiert durch die PS-Werte, die Anzahl und Stabilität der stationären Zustände, die Stabilitätsgrenzen, die Gesetze für die zeitliche Veränderung einiger Prozeßparameter, die dynamischen Eigenschaften, die räumlichen Inhomogenitäten usw.

Die Leistungsfähigkeit und die Stabilität des Verfahrens sind durch die inneren Eigenschaften des Reaktors und den Charakter der äußeren Störungen bestimmt. Die Leistungsfähigkeit ist durch die spezifische Produktivität des Reaktors, seine Selektivität, seine Bau- und Betriebskosten, Kosten des Regelungssystems usw. gegeben. Die Stabilität des Prozesses ist bestimmt erstens durch die Unempfindlichkeit des technischen Prozesses gegenüber äußeren Störungen und zweitens dadurch, wie gut es gelingt, den optimalen Betriebsbereich auch bei schwankenden Einlaßparametern einzuhalten.

In der Regel führt eine Steigerung der Leistungsfähigkeit zu einem Verlust an Stabilität. Die Aufgabe der mathematischen Modellierung ist es daher, die maximale Leistungsfähigkeit eines Prozesses unter den aus Stabilitätsgründen aufgelegten Nebenbedingungen zu liefern.

3.3. Optimierung des Durchmessers eines Rohrreaktors

Als Beispiel diene ein Rohrbündelreaktor, bei dem die Reaktion in Rohren stattfindet, die von einem Wärmeübertragungsmittel umspült werden. Die Stabilität eines solchen Reaktors ist hauptsächlich durch den Innendurchmesser der Rohre (IDT) bestimmt. Je größer der IDT ist, desto einfacher ist die Reaktorkonstruktion und desto höher ist die Kapazität des Reaktors. Aber die damit verbundene Verkleinerung der Wärmeübertragungsfläche erfordert eine Absenkung der Kühlmitteltemperatur, vergrößert die PS und führt zu einem stärkeren dynamischen Überschwingen (Abb. 7).

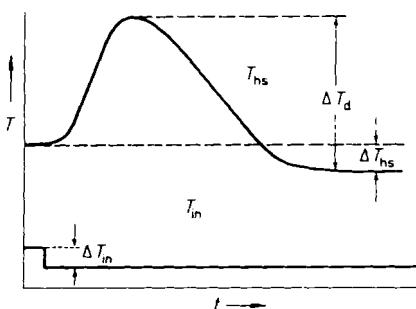


Abb. 7. Veränderung der „Hot-spot“-Temperatur T_{hs} im Rohrreaktor bei plötzlicher Absenkung der Einlaßtemperatur der Reaktionsmischung (T_{in}) um den Wert ΔT_{in} . $\Delta T_{hs}/\Delta T_{in}$: Parametersensitivität PS der „Hot-spot“-Temperatur gegenüber der Einlaßtemperatur; $\Delta T_d/\Delta T_{in}$: dynamisches Überschwingen.

Im Falle exothermer Prozesse sind die entscheidenden Faktoren für die IDT-Wahl: PS, dynamische Eigenschaften, hydraulischer Druckverlust, Selektivität und mögliche Fluktuationen aller Einlaßparameter bei zufriedenstellendem Betrieb des Regelungssystems. Die Wahl des IDT basiert auf einer Analyse der für Rohre mit verschiedenen Durchmessern berechneten Temperatur- und Konzentrationsverteilungen. Die Betriebsbedingungen – Verweilzeit, Temperaturbe-

reich, Kühlmitteltemperatur, anfängliche Mischungszusammensetzung usw. – werden so gewählt, daß sie möglichst nahe den optimalen Bedingungen sind, die geforderte Produktivität erreicht wird usw. Unter allen berechneten Varianten ist der maximale IDT so zu wählen, daß die zwei wichtigsten Bedingungen erfüllt werden:

1. Die zulässigen Abweichungen der Parameter in den kritischen Rohrabschnitten dürfen bei Fluktuationen der Einlaßparameter, wie sie bei einer gegebenen Genauigkeit des Regelungssystems auftreten können, nicht überschritten werden.
2. Der hydraulische Druckverlust Δp darf einen gegebenen Wert nicht überschreiten.

Für endotherme Prozesse, die nahe dem Gleichgewicht ablaufen, sind bestimmende Parameter für die IDT-Wahl in der Regel die spezifische Kapazität der Anlage und die Größe von Δp . Der maximale IDT beträgt für die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an einem Oxidkatalysator ungefähr 25 mm, für die Synthese von Vinylchlorid aus Acetylen 55 mm bei konzentrierten und 80 mm bei verdünnten Einsatzstoffen und für den periodischen Prozeß der Chlorcyantrimerisierung zu Cyanurchlorid etwa 80 mm.

Die wichtigste Reserve der Leistungssteigerung bei Rohrreaktoren ist die Erhöhung der effektiven radialen Leitfähigkeit λ_r , die höhere IDTs und damit eine größere spezifische Kapazität des Reaktors ermöglicht. Um eine Erhöhung von λ_r zu erreichen, kann man den Reaktor mit speziellen Packungselementen füllen, die Turbulenzen verstärken. Bei heterogenen katalytischen Prozessen kann ein höheres λ_r durch das Einfüllen von Pellets mit großen Hohlräumen, z. B. Raschig-Ringen mit inneren Teilungen, erreicht werden. Bei richtiger Präparation und Einfüllung dieser Pellets wird eine Verminderung des Druckverlusts und des Porendiffusionswiderstands und folglich eine Verringerung der Katalysatorfüllung sowie häufig eine Erhöhung der Selektivität erzielt. Die Entwicklung spezieller Katalysatoren, für die die Rohroberfläche als Katalysatorträger dient, scheint ein vielversprechender Ansatz beim Katalysatordesign zu sein. Wir haben berechnet, daß diese Technik eine Verminderung der Katalysatorfüllung um einen Faktor zehn und eine wesentliche Erhöhung der Selektivität ermöglichen sollte.

4. Konventionelle Reaktoren

4.1. Adiabatischer Reaktor

Hohe oder nahe dem Gleichgewicht liegende Umsätze führen zu sehr stabilen Betriebsbedingungen eines Reaktors. Für räumlich verteilte Mehrphasenprozesse besteht die Gefahr darin, daß nichtmonotone Übergangsbereiche mit hohem dynamischem Überschwingen entstehen können. Ist der Umsatz am Reaktorauslaß weit vom Gleichgewicht entfernt, so ist die PS der Auslaßparameter gegenüber den Einlaßparametern annähernd proportional zu $\exp[(T_{out} - T_{in})E/RT_{in}]$, wobei T_{in} und T_{out} die Ein- bzw. Auslaßtemperatur, R die universelle Gaskonstante und E die beobachtete Aktivierungsenergie der Reaktion sind. Bei katalytischen Reaktionen zum Beispiel wird E halbiert, wenn von kinetischer zu Diffusionskontrolle übergegangen wird. Dies verringert die PS und verbessert die Stabilität des Reaktorbetriebs. Die

Qualität des Regelungssystems und die zulässige Selektivitätsabnahme bei Erhöhung des Porendiffusionswiderstands bestimmten letztendlich die wichtigsten technologischen und konstruktiven Merkmale des adiabatisch betriebenen Festbettreaktors mit Oxidkatalysator für die Herstellung von Formaldehyd aus Methanol (siehe Abb. 1).

In letzter Zeit lässt sich eine zunehmende Verwendung von Block(Waben-)Katalysatoren besonders für Prozesse in großem Maßstab wie die katalytische Reduktion von Stickoxiden durch Ammoniak beobachten. Gründe dafür sind der geringere Druckabfall, die Möglichkeit, staubige Gase zu behandeln, die relativ geringe Bedeutung des Porendiffusionswiderstands und andere Vorteile, die derartigen Blockstrukturen inhärent sind.

4.2. Fließbettreaktoren

4.2.1. Vorteile

Dieser Reaktortyp hat einige für die Praxis sehr attraktive Merkmale: 1. Sehr hohe spezifische Produktivität; 2. Einstellung einer nahezu optimalen Temperaturverteilung durch die hohe (kontrollierbare) effektive axiale Wärmeleitfähigkeit des Betts in Verbindung mit einer optimalen Verteilung der Wärmeaustauschflächen und einer geeigneten Reaktorunterteilung; 3. einfacher Austausch des fluidisierten Materials während des Betriebs; 4. nahezu ideale Kolbenströmung der Gasphase durch die Gestaltung des Betts mit speziellen kleinvolumigen Füllkörpern, Unterteilungen oder anderen Methoden; 5. niedriger äußerer und innerer Diffusionswiderstand infolge kleiner Partikelgrößen; 6. die Möglichkeit, nichtstationäre Prozesse auf der inneren Oberfläche der porösen (Katalysator-)Teilchen durchzuführen; 7. eine leichte Wärmeabfuhr und Temperaturregelung bei stark exothermen Reaktionen.

Allein in der organischen Synthese werden Fließbettreaktoren beispielsweise zur Produktion von Vinylacetat, Phthaläureanhydrid, Vinylchlorid und Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

4.2.2. Nachteile

In den letzten 10–15 Jahren nahm der Optimismus hinsichtlich der Verwendung von Fließbett(FB)reaktoren jedoch ab. Das kann sowohl durch erhebliche Fortschritte bei anderen Reaktortypen als auch durch Nachteile von FB-Reaktoren erklärt werden, von denen die beiden wichtigsten die Anwesenheit großer Blasen mit nachteiliger Wirkung auf den Stoffaustausch im Bett und makroskopische Kreisströmungen von Teilchen sind. Zur Vermeidung der Kreisströmungen werden häufig transversale und longitudinale FB-Unterteilung, Umwälzeinrichtungen, FBs mit spezieller geometrischer Struktur sowie Überläufe zwischen verschiedenen Teilen des FB verwendet. Jede dieser Maßnahmen führt jedoch zu einer Abnahme der Feststoffteilchenmobilität und somit zu einer Verschlechterung des radialen Wärmetransports (es können sich „hot-spots“ bilden), zu einem stärkeren Klumpen und Sintern der Teilchen sowie zu einer höheren Verstopfungsgefahr in verschiedenen Teilen des Fließbettreaktors. Einige mehr systemtypische Nachteile sollten zu den oben aufgeführten hinzugefügt werden: hoher Druckabfall, mechanische Erosion von metallischen Reak-

toreinbauten, großes FB-Volumen, Reaktion auch im Reaktortvolumen oberhalb des Betts und sogar in Verbindungsrohren, verhältnismäßig schneller Verschleiß der fluidisierten Teilchen und die erforderliche Entstaubung des Produktgasstromes. All das führt in der Regel zu einer verhältnismäßig geringen Selektivität bei Umsetzungen im Fließbettreaktor.

5. Neuartige Reaktoren

Bis jetzt haben wir die mit der Entwicklung eines optimalen Reaktors zusammenhängenden Probleme erörtert. Aber wir sind der Meinung, daß es sich auch lohnt, grundsätzlich neue Methoden zur Durchführung chemischer Reaktionen zu erwähnen. Als Beispiele betrachten wir plasmachemische und erzwungene nichtstationäre Prozesse.

5.1. Plasmachemie

Dies ist eine neue Richtung in der chemischen Technik seit den sechziger und siebziger Jahren^[29]. Eine wesentliche Voraussetzung war die Verfügbarkeit von Plasmageneratoren, die ein chemisch aktives Plasma niedriger Temperatur in Licht-, Glimm-, Hochfrequenz- und Ultrahochfrequenzladungen erzeugen. Das in den Reaktor eintretende Plasma dient als Wärmeträger sowie als Auslöser der chemischen Reaktion. Die wichtigsten Merkmale derartiger Reaktoren sind äußerst kurze Reaktionszeiten (10^{-3} bis 10^{-4} s), hohe Temperaturen (1000 bis 1300 °C) und die Notwendigkeit, Ströme mit deutlich unterschiedlichen Dichten im Plasma zu mischen. Die mathematische Modellierung der Prozesse erfordert die Untersuchung eines gleichzeitigen Stoff-, Wärme- und Impulstransports. Dies macht die Form und die Lösung des mathematischen Modells um einiges komplizierter. Die Gase werden durch gleichzeitige Injektion unter Ausnutzung der kinetischen Energie beider Komponenten gemischt. Eine der wirkungsvollsten Mischmethoden ist die gezielte Einführung einer der Komponenten in den Strom so, daß ein Zusammenstoß von Strahlen erfolgt und dadurch Turbulenzzonen entstehen. Beispiele für in der Entwicklung befindliche plasmachemische Prozesse sind die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen (Methan, Benzin) im Wasserstoffplasma zur Herstellung von Acetylen und Ethylen, die Pyrolyse von Chlor- und Fluorkohlenwasserstoffen, die Synthese von Blausäure, Cyan und Dicyan aus Kohlenwasserstoffen und Stickstoff sowie die Fixierung atmosphärischen Stickstoffs. Plasmachemische Prozesse sind durch einen hohen spezifischen Energieverbrauch gekennzeichnet.

5.2. Reaktorbetrieb unter erzwungenen nichtstationären Bedingungen (FUSC)

Unter nichtstationären Bedingungen ist es möglich, Austausch- und Sorptionsprozesse, Rektifikationen, Extraktionen, Trennungen, Zerkleinerungen und Kristallisationen wesentlich zu intensivieren. Eine erzwungene pulsierende Verbrennung fester Brennstoffe verbessert sowohl die Oxidation als auch den Wärmeaustausch, vermindert den Energie-

verbrauch beim Zug und reduziert den erforderlichen Luft- und Sauerstoffüberschuß, die Konzentration an Stickoxiden sowie die Verschmutzung der Wärmeaustauscheroberfläche. Der Stoffübergang zwischen den Phasen kann durch hydrodynamische Instabilität oder erzwungene Pulsationen der Strömungsgeschwindigkeit mit Frequenzen in der Nähe der Eigenfrequenz der Turbulenzschwingungen sehr oft erheblich erhöht werden. Gepulstes Mischen in der Reaktionszone durch eine periodische Druckänderung stellt sich als sehr wirksam heraus^[30].

FUSC führen in Polymerisationen zu einer anderen Verteilungsfunktion der Molmasse des Polymers und zu einer höheren Produktivität des Reaktors^[31, 32]. Diese Betriebsart kann z. B. durch periodische Änderung der Wasserstoffkonzentration am Reaktoreinlaß für eine Polymerisation von Olefinen über freie Radikale oder durch Kondensation realisiert werden. In komplexen biologischen Systemen ist es möglich, zwei konkurrierende Populationen dynamisch zu stabilisieren, wenn unter ähnlichen, aber stationären Bedingungen eine von ihnen ausstürbe^[33, 34].

Die Leistungsfähigkeit von FUSC in CSTR-Reaktoren zeigt sich, wenn eine chemische Reaktion der Ordnung $n > 1$ abläuft. Ist beispielsweise $n = 2$, so erhöht sich die Produktivität des Reaktors proportional zum Quadrat der Amplitude der Einlaßkonzentrationsschwankungen und erreicht bei niedrigen Frequenzen ein Maximum^[35, 36]. Die Produktivität wird noch größer, wenn sich die Durchflußgeschwindigkeit und die Zusammensetzung periodisch ändern, insbesondere wenn die Schwankungen große Amplituden haben und außer Phase sind. FUSC haben sich in den Fällen als sehr wirkungsvoll erwiesen, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr starke Abhängigkeit von Prozeßparametern aufweist. Einer der wirkungsvollsten Wege zur „Anregung“ eines Reaktors ist es, die Temperatur des Heizmediums zu nutzen. Der Übergang zu FUSC bei Gas-Feststoff-Systemen ermöglicht beispielsweise eine Intensivierung des Erzrostens oder anderer Wechselwirkungen von Feststoffen mit einer Gasphase und kann die Effizienz heterogener katalytischer Prozesse erhöhen^[36–38].

Die Anwendung pulsierender Spannung in elektrochemischen Reaktoren für elektroorganische Synthesen (Amplitude, Pulsdauer, Größe der Sperrspannung) kann zu Veränderungen in der Selektivität und damit zur Herstellung verschiedener Produkte aus denselben Rohstoffen^[39] sowie zu einer besseren Reproduzierbarkeit in der elektrochemischen Metallbearbeitung^[40] führen. Die Änderung von Richtung und Wert der Spannung kann dazu benutzt werden, die Farbe des anodischen Oxidfilms auf Metallen sowie die Zusammensetzung und die Eigenschaften der durch elektrolytische Abscheidung erhaltenen Legierungen zu verändern.

Die genannten Beispiele zeigen, daß der Grund für die Leistungssteigerung in der größeren Bandbreite liegt, in der sich unter nichtstationären Bedingungen die Verteilungen von Konzentration c , Temperatur T und Druck p einstellen lassen. Insbesondere sind mit FUSC sehr viel steilere c - und T -Gradienten möglich. Zeitliche und räumliche Veränderungen der T - und c -Verteilungen, nichtlineare T - und c -Abhängigkeiten von Reaktionsgeschwindigkeiten und einige andere Faktoren führen zu dynamischem Überschwingen, Überadiabatizität, oszillierenden Übergangsbereichen, stabilen Grenzzyklen und sogar Chaos. Es ist unmöglich, unter opti-

malen FUSC schlechtere Ergebnisse als unter stationären Bedingungen zu erzielen.

Die Wirksamkeit des Übergangs von stationären zu nichtstationären Methoden bei der heterogenen Katalyse kann nach zwei Hauptkriterien beurteilt werden: dem Einfluß auf Struktur und Zusammensetzung des Katalysators und den dynamischen Eigenschaften des Reaktors als Ganzes.

Die aus der Literatur verfügbaren experimentellen Daten bestätigen die prinzipielle Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit katalytischer Prozesse durch FUSC zu erhöhen: Ammoniaksynthese an Eisen- und Rutheniumkatalysatoren^[41, 42], SO₂-Oxidation an Vanadiumkatalysatoren^[43, 44], oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol an Aktivkohle^[45], Oxidation von Ethylen an Silber^[46], Hydrierung von Butadien an Nickel^[47], Fischer-Tropsch-Synthese mit einem auf einen Träger aufgebrachten Rutheniumkatalysator^[48], CO-Oxidation an Platin- und Vanadiumkatalysatoren^[49–51], Ethylacetatsynthese^[52] usw.

Betrachten wir nun eine periodische Veränderung der Einlaßbedingungen eines Katalysatorfestbetts als Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktorleistungsfähigkeit am Beispiel einer cyclischen Temperaturführung^[53].

Aus Abbildung 8 folgt insbesondere, daß im nichtstationären Betrieb ein fast vollkommener Umsatz bei einer mitt-

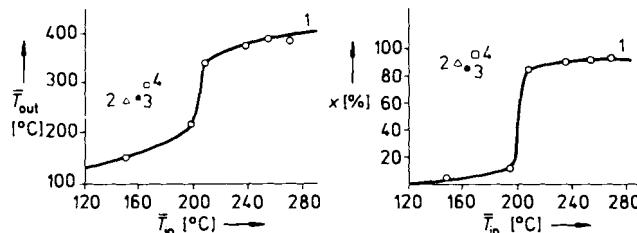


Abb. 8. Abhängigkeit des Cyclusmittelwerts der Temperatur \bar{T}_{out} und des Gesamtumsatzes x bei der Oxidation von 0.12% Butan von der mittleren Temperatur \bar{T}_{in} am Katalysatorbetteinlaß unter stationären (1) und nichtstationären Bedingungen (2–4). Die Kontaktzeit bei stationären Bedingungen beträgt ca. 4.5 s. Für die nichtstationären Bedingungen galten folgende Parameter: 2: $\Delta_{\text{in}} = 200 \text{ K}$, $t_c = 3600 \text{ s}$, $t_c^{\text{max}} = 1800 \text{ s}$; 3: $\Delta_{\text{in}} = 230 \text{ K}$, $t_c = 2400 \text{ s}$, $t_c^{\text{max}} = 1200 \text{ s}$; 4: $\Delta_{\text{in}} = 255 \text{ K}$, $t_c = 3000 \text{ s}$, $t_c^{\text{max}} = 1500 \text{ s}$. Dabei ist $\Delta_{\text{in}} = T_{\text{max}} - T_{\text{min}}$ = Differenz zwischen höchster und tiefster Temperatur am Betteinlaß, t_c = Cyclusdauer.

leren Temperatur $\bar{T} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden kann, während im stationären Zustand dazu $\bar{T} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich ist. Im Falle eines reversiblen, exothermen Prozesses könnte eine Temperaturabnahme um 90 K über den Reaktor zu einer wesentlichen Erhöhung des Umsatzes führen. So zeigte zum Beispiel die Optimierung der Ammoniaksynthese am Eisenkatalysator, daß durch eine angepaßte periodische Temperaturänderung der Zulaufmischung die Produktivität des Reaktors um den Faktor 1.5 erhöht werden kann^[54].

5.2.1. Strömungsumkehrreaktor

Das Strömungsumkehrverfahren (Abb. 9) wurde Mitte der siebziger Jahre für heterogen katalysierte Reaktionen vorgeschlagen^[38, 55–57] und hat seitdem in der Industrie verbreitet Anwendung gefunden. Kennzeichen des Prozesses (siehe Abschnitt 2.1.2) ist die periodische Umkehr des kühlen Zulaufgasstroms, der in ein vorgewärmtes Katalysatorbett geleitet wird. Die theoretische Grundlage des Strömungsumkehrverfahrens bilden grundlegende Untersuchun-

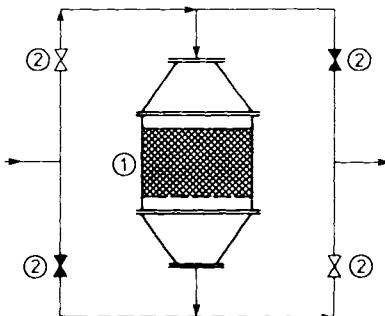


Abb. 9. Fließschema eines Verfahrens mit Stömungsumkehr, in dem der Reaktor mit adiabatischem Katalysatorbett (1) unter periodischer Umkehr der Flußrichtung der Reaktionsmischung durch Ventile (2) betrieben wird.

gen nichtstationärer Betriebsbedingungen in Festbettreaktoren^[11, 38]. Die Hauptvorteile dieses Verfahrens sind folgende^[57]:

- Das Katalysatorfestbett dient erstens als Beschleuniger der chemischen Reaktion und zweitens als regenerativer Wärmeaustauscher. Auf eine Installation von Wärmeaustauschern vor dem Reaktor und auf eine Zufuhr zusätzlicher Wärme zur Unterstützung der Reaktion kann verzichtet werden.
- Es ist möglich, autothermisch zu fahren, auch wenn die Reaktionsmischung so verdünnt ist, daß der adiabatische Temperaturanstieg bei vollständigem Umsatz nur 10 bis 15 K beträgt.
- Mischungen mit erheblich variierenden Einlaßmerkmalen können gehandhabt werden.
- Im Katalysatorbett werden Bedingungen nahe den theoretisch optimalen erzeugt. Dies erhöht oft die Produktivität und/oder die Selektivität und vereinfacht die Reaktorkonstruktion wesentlich. Für exotherme, reversible Prozesse ist es zum Beispiel erforderlich, die Temperatur zu senken, um einen höheren Umwandlungsgrad zu erreichen. Unter herkömmlichen stationären Bedingungen hat man genau den gegenteiligen Effekt. Im Prozeß mit Strömungsumkehr erhält man eine sehr viel günstigere Temperaturverteilung (Abb. 10).

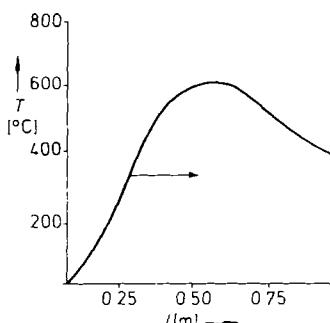


Abb. 10. Strömungsumkehrverfahren. Typische Temperaturverteilung entlang des Katalysatorbettlängen l vor der Umkehr der Flußrichtung, wenn eine exotherme Reaktion stattfindet (der Pfeil zeigt die Bewegungsrichtung der Temperaturwelle).

- Die erhebliche Senkung der mittleren Temperaturen im Katalysatorbett und in allen Leitungen führt in Verbindung mit der wesentlich einfacheren Reaktorkonstruktion zu einer großen Reduzierung des durch den Druckverlust verursachten Energieverbrauchs (20–50%).

- Der nichtstationäre Zustand der Katalysatoroberfläche kann zu einem höheren Wirkungsgrad des nichtstationären Prozesses im Vergleich zum stationären Prozeß beitragen.
- Durch die Verringerung der mittleren Temperaturen und der Reaktorgröße sowie die einfachere Konstruktion nehmen die Wärmeverluste deutlich ab.
- Die katalytische Oxidation von Niederenergie-Reaktionsmischungen (oder Brennstoffen) ermöglicht unter Strömungsumkehrbedingungen die Auskoppelung hochwertiger Wärme aus der zentralen Reaktorzone, in der die Temperatur am höchsten ist (Abb. 11)^[57].

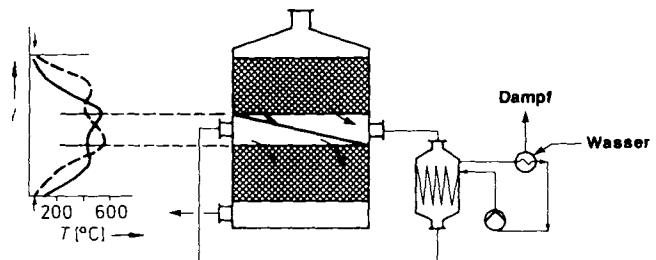


Abb. 11. Fließschema zum Gewinnen hochwertiger Wärme bei der Abgasentgiftung nach dem Strömungsumkehrverfahren. Auf der linken Seite sind Temperaturprofile vor der Umkehr der Strömungsrichtung dargestellt.

Im folgenden seien kurz einige industrielle Anwendungen von Strömungsumkehrprozessen besprochen.

Abgasentgiftung: Die Entgiftung industrieller Abgase durch Entfernung von organischen Verbindungen, CO und Stickoxiden^[13, 56–59] (Abb. 12) ist ein Anwendungsgebiet des Strömungsumkehrverfahrens. Bisherige Erfahrungen

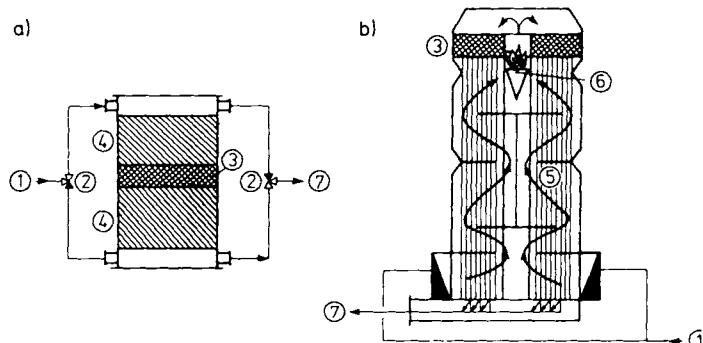


Abb. 12. Schemazeichnungen der Reaktoren für die Abgasentgiftung a) mit nichtstationärer (vgl. Abb. 11) und b) mit herkömmlicher stationärer Methode. ① zu reinigendes Gas, ② Ventile, ③ Katalysatorbett, ④ Inertbett, ⑤ rekuperativer Wärmeaustauscher, ⑥ Strahlbrenner, ⑦ gereinigtes Gas.

zeigen, daß diese neuartige Betriebsweise die Kapitalkosten einer Entgiftungsanlage um einen Faktor 1.5 bis 3 und die Betriebskosten um einen Faktor 1.5 bis 2 senkt, Gase mit niedrigem und veränderlichem Schadstoffgehalt von 0.5 g m^{-3} und mehr autothermisch reinigen und eine hochwertige Wärme liefern kann, falls der Schadstoffgehalt über 3 g m^{-3} liegt. Alle Strömungsumkehrverfahren, die in der Praxis zur Entgiftung eingesetzt werden, entfernen 99% der giftigen, schlecht riechenden oder toxischen Verbindungen und können mit preisgünstigen Oxidkatalysatoren arbeiten.

Schwefeldioxid-Oxidation: Die Schwefeldioxid-Oxidation an Vanadiumkatalysatoren zur Schwefelsäureherstellung wird industriell vielfach nach dem Strömungsumkehrverfahren^[12, 60] durchgeführt (Abb. 2). Dieses Verfahren erfordert keine mehrfachen Katalysatorbetten. Bei niedrigen SO₂-Konzentrationen ist für die Anlaufphase eine geringe zusätzliche Energiezufuhr erforderlich. In Abhängigkeit von den ziemlich unterschiedlichen in der Praxis vorliegenden Bedingungen, lässt sich durch den nichtstationären Betrieb eine Verminderung des Metallgewichts der Kontaktseinheit um 50–70%, des Druckabfalls um 30–50%, der gesamten Kapitalkosten um 30–80% und der Herstellungskosten der Schwefelsäure um 5–20% sowie eine Vereinfachung der Konstruktion erzielen. Nach dem Strömungsumkehrverfahren können im einfachen Einbettreaktor ohne externe Wärmeaustauscher „verdünnte“ Röstgase mit einem SO₂-Gehalt von 0.5–3% oder Gase für die zweite Katalysestufe des Doppelabsorptionsverfahrens mit 0.5–1% SO₂ verarbeitet werden.

Claus-Prozeß: Die Schwefelgewinnung nach der Claus-Methode unter Verwendung des Strömungsumkehrverfahrens sollte nach Schätzungen eine Senkung der Kapitalkosten um 20–30% und der erforderlichen Katalysatormenge um 20–35% ermöglichen. Weiterhin könnte auf eine Zuführung zusätzlicher Energie zur Vorwärmung der Reaktionsmischung verzichtet werden.

Die theoretischen Grundlagen des nichtstationären Claus-Reaktors wurden ausgehend von einem mathematischen Modell^[62], das die Schwefelkondensation im kalten Anfangsbereich des Katalysatorbetts berücksichtigt, entwickelt. Es konnte gezeigt werden, daß es bei Wärmeableitung aus dem zentralen Teil des Betts mit gleichzeitiger Schwefelkondensation und Abtrennung (Abb. 13) möglich ist, eine Schwefelrückgewinnung von ungefähr 98% zu erreichen^[61].

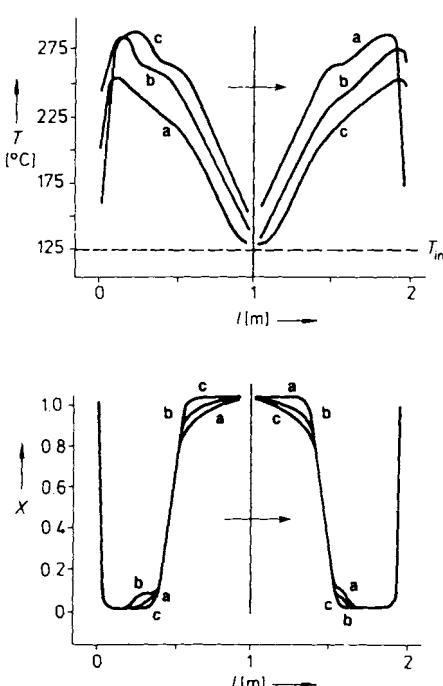


Abb. 13. Theoretische Profile der Temperatur T und des Schwefelgehalts X entlang der Katalysatorbettlänge l eines Strömungsumkehrektors mit Gas-zwischenkühlung und Schwefelkondensation. a) Anfang, b) Mitte, c) Ende eines Cyclus. Der Pfeil zeigt die Strömungsrichtung der Reaktionsmischung. T_{in} ist die Einlaßtemperatur der Reaktionsmischung.

Kürzlich wurde ein sogenannter „doppelter“ Claus-Prozeß mit Strömungsumkehr^[63], der eine katalytische Hauptstufe mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe kombiniert, vorgeschlagen (Abb. 14). Dabei wird Gas mit hoher Tempe-

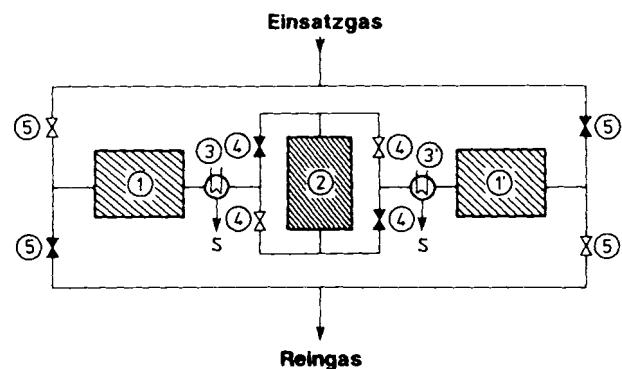


Abb. 14. Dreistufiger nichtstationärer Claus-Prozeß. ①, ②, ③ Reaktoren, ④, ⑤ Schweißkondensator, ⑥, ⑦ Ventile zum Ändern der Strömungsrichtung im nichtstationären Reaktor bzw. im gesamten System.

ratur in den Reaktor 1 eingeleitet, in dem unter stationären Bedingungen die Claus-Reaktion und die Hydrolyse von COS und CS₂ erfolgen. Nach der Abtrennung von Schwefel im Kondensator 3 wird das Gas mit einer Temperatur von 120–160 °C in den Reaktor 2 eingeleitet, der im periodischen Betrieb mit Strömungsumkehr arbeitet. Nach der Schwefelabtrennung im Kondensator 3 strömt die Mischung weiter in den Reaktor 1', der so betrieben wird, daß am Katalysator gebildeter Schwefel absorbiert wird. Ist dieser Reaktor mit Schwefel gesättigt, wird die Strömungsrichtung im System umgedreht. Als mittlerer Grad der Schwefelrückgewinnung, der während eines Cyclus bei diesem Verfahren erreichbar ist, werden 99.5–99.9% erwartet.

Auf weitere faszinierende Aspekte des Strömungsumkehrektors wie den Einfluß der chemischen Dynamik des Katalysators auf die Leistungsfähigkeit des Prozesses, die Formulierung von dynamischen Modellen, die Verfahrensoptimierung, qualitative und quantitative Analysenmethoden und die automatische Regelung sei hier nur kurz hingewiesen.

6. Hindernisse auf dem Weg zum idealen Rektor

Trotz zuverlässiger Labordaten, vielversprechender Ergebnisse der mathematischen Modellierung und überzeugender Ratschläge erfahrener Kollegen bleibt der leistungsfähige chemische Reaktor ein nicht realisiertes Ideal. Was sind die Gründe hierfür? Zum Abschluß werden wir versuchen, die Schwierigkeiten aufzuzeigen, die einer Lösung des Problems entgegenstehen:

1. Das Fehlen zuverlässiger und eindeutiger kinetischer Daten für chemische Prozesse. Oftmals wurden trotz guter Versuchsaufbauten Untersuchungen durch unerwünschte Stofftransporteinflüsse verfälscht oder in einem zu engen Temperatur- und Druckbereich durchgeführt. Es ist sinnlos, Geld bei Kinetikstudien zu sparen, denn bekanntlich bezahlt der Geizige am Ende doppelt.
2. Das Vorhandensein räumlicher Inhomogenitäten bedingt durch äußere Faktoren und innere Eigenschaften. Einen

gleichmäßigen Betrieb im Reaktionsvolumen zu erreichen ist eine sehr komplexe und kostspielige Aufgabe. Doch nach ihrer Lösung zahlt sich das eingesetzte Geld aus. Die Hauptschwierigkeit dabei ist der Übergang vom Maßstab der Pilotanlagen auf den industrieller Anlagen. Eine gute Theorie und eine zuverlässige Methode der mathematischen Modellierung fehlen hier noch.

3. Mangelhafte mathematische Modelle und große Fehler in den Modellparametern führen zu Fehlern in der Modellierung und in der Auslegung. Um das zu vermeiden, sollten sich Ingenieure, die hier gravierende Fehler zweimal machen, eine weniger anspruchsvolle Arbeit suchen.
4. Hohe Sensitivität des Systems auf schwankende Einlaßbedingungen oder innere Parameter des Systems, Instabilität oder enge Stabilitätsgrenzen. Alle diese Schwierigkeiten können überwunden werden, wenn man sich um das Regelungssystem rechtzeitig und mit hoher Qualifikation kümmert. Eine gut ausgearbeitete Theorie der Regelungstechnik ermöglicht die Entwicklung eines Regelungssystems, das die Einhaltung der technischen Reaktorparameter in den zulässigen Grenzen sicherstellt. Die Entwicklung eines optimalen chemischen Reaktors, der in der Nähe eines instabilen stationären Bereichs oder innerhalb enger Stabilitätsgrenzen betrieben wird, ist ohne mathematischer Modellierung unmöglich.
5. Explosions- und Brandgefahren. Das Gefährdungspotential muß abgeschätzt und, wenn möglich, beseitigt werden. Bei zu Explosionen neigenden Prozessen in Fließbettreaktoren empfehlen sich passive Maßnahmen, z.B. die Kanäle und Teilchenzwischenräume so zu wählen, daß sie feuerlöschend wirken und die Ausbreitung der Flammen erschweren. Diese Bedingungen müssen am Reaktorein- und -auslaß erfüllt sein, da dann das System gegen die Umgebung isoliert ist.
6. Der zum Reaktorbau verwendete Werkstoff ist schlecht ausgewählt. Dieser Fehler läßt sich normalerweise immer beseitigen, wenn man nicht auf die Materialkosten achten muß. Aber wer kann es sich heutzutage erlauben, nicht an Kosten zu denken.

Schlechte Qualität der Einrichtungen, unzureichend ausgebildete Mitarbeiter und Rohstoffe minderer Qualität sind selbstverständlich Probleme, von denen lediglich die Konkurrenz betroffen ist!

Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß die Schwere der oben aufgeführten Probleme mit der Reaktorgröße zunimmt. Dies hat vor allem mit dem Problem räumlicher, besonders systeminhärenter Inhomogenitäten zu tun. Außerdem werden die Probleme bei der Konstruktion, dem Transport, dem Zusammenbau und der Wartung des Reaktors ebenfalls größer. Auch der negative Einfluß dynamischen Verhaltens, insbesondere beim An- und Abfahren des Reaktors, nimmt mit der Reaktorgröße zu. Dasselbe gilt für den Aufwand, der erforderlich ist, um einen zuverlässigen und unter ökologischen Gesichtspunkten akzeptablen Betrieb sicherzustellen.

Für einen Spezialisten auf dem Gebiet der mathematischen Modellierung gibt es keine größere Befriedigung, als die Anlage zu sehen und zu berühren, die unter Verwendung seiner Ergebnisse geschaffen wurde. Mit großer Freude kann man feststellen, daß das wachsende Potential der modernen wissenschaftlichen und technischen Disziplinen und Arbeits-

verfahren es uns ermöglichen sollte, häufiger diese Bestätigung zu erfahren.

Eingegangen am 21. Mai 1990 [A 792]

- [1] P. Trambouze, H. Van Landeghem, J.-P. Wauquier: *Chemical Reactors (Design, Engineering, Operation)*, Ed. Technip, Paris 1988.
- [2] O. Levenspiel: *The Chemical Reactor Omnibook*, OSU Book Stores Inc., Corvallis, OR 97339, USA 1989.
- [3] G. F. Froment, R. B. Bischoff: *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2. Aufl., Wiley, New York 1990.
- [4] L. K. Doraiswamy, R. A. Mahelkar: *Frontiers in Chemical Reaction Engineering*, Vol. 1, 2, Wiley, New York 1984.
- [5] B. D. Kulkarni, R. A. Mashelkar, M. M. Sharma: *Recent Trends in Chemical Reaction Engineering*, Vol. 1, 2, Wiley, New York 1987.
- [6] J. Villadsen, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 1725.
- [7] M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 1749.
- [8] Y. T. Shah: *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*, McGraw-Hill, New York 1979.
- [9] M. G. Slin'ko, Yu. Sh. Matros, G. S. Yablonskii, V. S. Beskov, B. L. Kamenko, *Khim. Promst (Moscow)* 48 (1972) 451.
- [10] P. Mars: *Chimica E Dinamica Della Catalisi*, CNR, Rom 1964, S. 101–117.
- [11] Yu. Sh. Matros: *Unsteady Processes in Catalytic Reactors*, Elsevier, Amsterdam 1985.
- [12] G. K. Boreskov, Yu. Sh. Matros, A. A. Ivanov, V. P. Volkov: Urheberrecht, Nr. 994400, USSR 1983; GB-Pat. 2085421 B (1984); CA-Pat. 1 154 933 (1983); FR-Pat. 2 514 742 (1983); JP-Pat. 6018 604 (1985); DD-Pat. 207 182 (1984); DOS-A 1 3 050 368 (1980).
- [13] G. K. Boreskov, Yu. Sh. Matros, V. I. Lugovskoy: Urheberrecht, Nr. 849 594, USSR 1982; G. K. Boreskov, Yu. Sh. Matros, V. S. Lakhmistrov, V. S. Puzhilova, V. I. Lugovskoy, Urheberrecht, Nr. 882 056, USSR 1982.
- [14] L. N. Bobrova, E. M. Slavinskaya, A. S. Noskov, Yu. Sh. Matros, *React. Kinet. Catal. Lett.* 37 (1988) 267.
- [15] G. K. Boreskov, Yu. Sh. Matros, I. A. Zolotarskii, V. S. Lakhmostov, I. A. Ryzhak, Yu. V. Lender: Urheberrecht, Nr. 1 249 010, USSR 1984.
- [16] G. K. Boreskov, N. M. Zhavoronkov, O. S. Chekhov, Yu. Sh. Matros, V. N. Orlik, V. A. Chumachenko, V. S. Lakhmostov, A. M. Alekseev, Yu. A. Sokolinskii: Urheberrecht, Nr. 865 796, USSR 1981.
- [17] G. K. Boreskov, Yu. Sh. Matros, A. I. Oruzheinikov, A. V. Filatov, V. I. Volkov, A. I. Toporovskii, V. A. Orlov, N. N. Kundo: Urheberrecht, Nr. 911 852, USSR 1984.
- [18] G. K. Boreskov, A. S. Noskov, Yu. Sh. Matros, I. A. Zolotarskii, V. N. Men'shov: Urheberrecht, Nr. 1 188 095, USSR 1985.
- [19] F. Berruti, R. R. Hudgins, E. Rhodes, S. Sicardi, *Can. J. Chem. Eng.* 62 (1984) 644.
- [20] P. L. Mills, M. P. Duducovic, *AICHE J.* 27 (1981) 893.
- [21] V. I. Drobyshevich, V. A. Kirillov, *PMTF Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* 1985, 66.
- [22] G. K. Boreskov, Yu. Sh. Matros, O. P. Klenov, V. I. Lugovskoy, V. S. Lakhmostov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 258 6 (1981) 1418.
- [23] O. P. Klenov, Yu. Sh. Matros: *Aerodynamics of Fixed Bed Catalytic Reactors*, Nauka, Novosibirsk 1985, S. 4–15.
- [24] Yu. Sh. Matros, N. A. Chumakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 250 6 (1980) 1421.
- [25] N. A. Chumakova, Yu. Sh. Matros: *Mathematical modelling of catalytic reactors*, Nauka, Novosibirsk 1989, S. 5–26.
- [26] Yu. P. Gupalo, Yu. S. Ryazancev, *PMTF Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* 1969, 82.
- [27] J. P. Lee, V. Balakotaiah, D. Luss, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 749.
- [28] J. P. Lee, V. Balakotaiah, D. Luss, *AICHE J.* 33 (1987) 1136.
- [29] O. V. Onis'kova, E. P. Martsevoi, V. V. Chislovskii: *Modelling of Reactors for Plasmachemical Homogeneous Processes*, Naukova Dumka, Kiev 1982, S. 200.
- [30] V. A. Bogomolov, A. N. Zolotnikov, A. D. Kadushkin: *Pulsing Reactors (Abstr. All-Union Conf. Khimreaktor-10, Vol. 1)*, Kuibyshev-Tol'yatti, S. 168–172.
- [31] V. N. Genkin, V. V. Sokolov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 234 (1977) 94.
- [32] G. Crone, F. Renken, *Chem. Ing. Tech.* 51 (1979) 42.
- [33] Yu. P. Gupalo, B. A. Novihov, Yu. S. Ragazaneev, *Prikl. Mat. Mekh.* 46 (1982) 254.
- [34] G. Stephanopoulos, A. G. Fredrickson, R. Aris, *AICHE J.* 25 (1979) 863.
- [35] J. M. Douglas, D. W. T. Rippin, *Chem. Eng. Sci.* 21 (1966) 305.
- [36] A. Renken, *Chem. Ing. Tech.* 54 (1982) 571.
- [37] P. L. Silveston, *Sadhana* 10 (1987) 217.
- [38] Yu. Sh. Matros: *Catalytic Processes under Unsteady-State Conditions*, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [39] L. I. Kheifets, A. B. Gol'dberg, *Electrokhimiya* 25 (1989) 3.
- [40] V. S. Krylov, A. D. Davydov, *Sov. Chem. Ind. (Engl. Transl.)* 13 (1981) 1499.

- [41] H. D. Wilson, R. G. Rinker, *Chem. Eng. Sci.* 37 (1982) 343.
 [42] A. K. Jain, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983) 824.
 [43] H. P. Unni, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *Can. J. Chem. Eng.* 51 (1973) 623.
 [44] J. P. Briggs, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *Chem. Eng. Sci.* 32 (1977) 1087.
 [45] A. E. Lisovskii, L. I. Kozharov, Yu. A. Ismailov, T. T. Alhazov, *Kinet. Katal.* 19 (1978) 760.
 [46] A. Renken, M. Müller, C. Wandrey: *Chem. React. Eng. Proc. Int. Symp.* 4., Vol. 1, DECHEMA, Frankfurt am Main 1976, S. 107–116.
 [47] A. S. Al-Tail, L. S. Kerschenbaum, *ACS Symp. Ser.* 65 (1978) 512.
 [48] F. M. Dantzenberg, J. N. Helle, R. A. Van Santen, H. Verbeek, *J. Catal.* 50 (1977) 8.
 [49] L. L. Hegedus, C. C. Chang, D. J. McEwen, E. H. Sloan, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19 (1980) 367.
 [50] M. P. Cutlip, *AIChE J.* 25 (1979) 502.
 [51] H. K. Abdul-Kareem, P. L. Silveston, R. R. Hudgins, *Chem. Eng. Sci.* 35 (1980) 2077.
 [52] E. J. Leupold, A. Renken, *Chem. Ing. Tech.* 49 (1977) 667.
 [53] P. Valko, Yu. Sh. Matros, *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.* 16 (1982) 33.
 [54] A. M. Ahmetzyanov, V. A. Kuzin, Yu. Sh. Matros, A. S. Noskov, *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.* 20 (1986) 626.
 [55] Yu. Sh. Matros, *Zh. Vses. Khim. Ova im D.I. Mendeleeva.* 22 (1977) 576.
 [56] G. K. Boreskov, Yu. Sh. Matros, O. V. Kiselev, G. A. Bumimovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 237 (1977) 160.
 [57] Yu. Sh. Matros in: *Large Chemical Plants* 7, Bruges 1988, S. 21–33.
 [58] G. K. Boreskov, Yu. Sh. Matros, V. S. Lakhmostov, Urheberrecht, Nr. 1 160 201, USSR 1989.
 [59] L. N. Bobrova, A. S. Noskov, Yu. Sh. Matros, E. M. Slavinskia, *Khim. Tekhnol. (Kiev)* 5 (1989) 80.
 [60] Yu. Sh. Matros, *Sulphur* 183 (1986) 23.
 [61] Yu. Sh. Matros, A. N. Zagoruiko, *Dokl. Akad. Nauk SSR* 294 6 (1987) 1424.
 [62] A. N. Zagoruiko, A. S. Noskov, V. I. Drobyshevich, L. V. Yausheva, I. V. Malakhova, Yu. Sh. Matros, *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.* 23 (1989) 209.
 [63] Yu. Sh. Matros, A. N. Zagoruiko, I. V. Malakhova, O. G. Eremin, GB-Pat. 2 206 108 (1988).