

Chimia 48 (1994) 406–409
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Ein 'Reagenzglas' für Hochdruck-Reaktionen in Wasser kritischen Zustandes, Konstruktion und Eigenschaften

Kurt Käser*

Abstract. The construction principles and the thermal behavior of a laboratory-scale tubular batch reactor is described which is used for quick screening tests of reactions in fluid water near its critical state. Due to the direct high current electric heating of the tube, the reactor has a very low thermal inertia. Furthermore, this heating mode allows a rapid and homogeneous temperature control. These features bring down the time per experiment to two hours or less. However, the simple discontinuous mode has important consequences on the physical state of the charge: the initial charging degree of the reactor is a state parameter of decisive importance.

1. Problemstellung

Die Abteilung Chemie der Ingenieurschule Freiburg pflegt auf dem Gebiete der Angewandten Forschung eine aktive Zusammenarbeit mit der regionalen Industrie. Ein laufendes Projekt betrifft die Untersuchung einer industriellen Verwertung von Lignin, einem 'Abfall'-Produkt der Zellstoffgewinnung aus Holz. In einem Teilprojekt untersuchen wir die Möglichkeit der hydrothermalen Aufwertung (*hydro-thermal upgrading HTU*) des Lignins zwecks Verflüssigung und Decarboxylierung [1] in Wasser von kritischem Zustand (221.2 bar und 374.15°). Zur raschen Evaluation von optimalen Werten diverser Reaktionsparameter suchten wir einen Hochdruck-Labor-Reaktor (HDLR), der mit kurzen Arbeitszyklen ein schnelles Arbeiten mit kleinen Mengen wie in einem Reagenzglas erlaubt. Da auch die Ingenieurschulen nicht über Quellen mit unbegrenzten finanziellen Mitteln verfügen, stand der Kauf eines eventuell passenden Reaktors ausser Frage. Daher fragten wir uns, ob wir eine derartige Labor-Anlage mit den uns zur Verfügung stehenden einfachen Mitteln improvisieren können. Nach etlichen Vorberechnungen und

Vorbereitungsarbeiten wurde schliesslich im Herbst 1993 eine Diplomarbeit in Technischer Chemie unter dem Titel 'Aufbau, Inbetriebnahme und Testen eines Hochdruck-Labor-Reaktors für HTU-Reaktionen' vergeben. Resultate dieser Arbeit [2] und weiterführender Arbeiten [3] werden in der Folge beschrieben.

2. Prinzip der Problem-Lösung

Folgende Arbeitsweise schwebte uns vor: In einen kalten rohrförmigen INOX-Stahl-Reaktor wird flüssiges Wasser (und evtl. Reaktionskomponenten), nicht zu viel und nicht zuwenig, eingefüllt. Das hermetisch verschlossene Rohr wird in senkrechter Position hängend von einem dosierbaren elektrischen Strom durchflossen. Die *Joule*'sche Erwärmung des Stahlrohres ergibt so eine direkte Heizung des Inhaltes. Die elektrisch steuerbare Heizleistung erwärmt den HDLR gegen die Wärmeverlustleistung einer Isolation. Da die Verluste mit der Rohr-Temperatur stark ansteigen, ergibt sich bei konstantem Heizstrom durch das Rohr eine maximale, stationäre Temperatur. Dabei soll sich gemäss den Dampfdrucktabellen ein der erreichten Temperatur $T \leq T_{crit}$ entsprechender Siededruck p im Rohr einstellen. Der Vorteil dieses direkten Heizprinzips ist die Hinfälligkeit eines separaten Heizkörpers, dadurch schnellere Montagen- und

Demontagen-Zeiten des Reaktors, keine zusätzliche Masse und somit schnellere Aufheiz- und Abkühl-Zeiten. Auch sind die Temperatur-Gradienten, und damit die zusätzliche mechanische Beanspruchung infolge des Beheizens im Rohrmantel bedeutend kleiner als bei indirekter Beheizung. Nach einer bestimmten Reaktionszeit auf dem gewählten Temperatur-Niveau wird der Heizstrom unterbrochen, die Isolation vom Rohr entfernt und der Reaktor abgekühlt (abgeschreckt). Bei Raumtemperatur werden evtl. entstandene Reaktionsgase über ein Ventil entspannt, der Reaktor aus der Halterung entfernt und durch die Boden-Verschluss-Verschraubung entleert.

Eine derart gewünschte Arbeitsweise ist mit der in *Fig. 1* schematisch dargestellten Apparatur möglich:

Ab einphasigem Wechselspannungsnetz wird ein 4-kW-Autotransformator 'VARIAC®' gespiesen. Seine Ausgangsleistung wird, über die Spannung von Hand eingestellt, einem Hochstrom-Transformator zugeführt. Die dort einflussende Leistung wird mit einem *Ampère*-Meter als Primärstrom I_p und einem Voltmeter als Primärspannung U_p gemessen. Als Hochstrom-Erzeuger diente uns ein alter Transformator. Sein Eisenkern und seine zwei parallel geschalteten Primärwicklungen (für 220 V, 4 kW) versehen wir mit einer neuen Sekundärwicklung von 2 parallel geschalteten Spulen à 5 Windungen aus Kupfer-Rohr ($\varnothing 12 \times 1$ mm, wasser-kühlbar). Die Sekundärleistung dieses Hochstrom-Transformators wird über Kupfer-Kabel ($\varnothing 10$ mm Litze) dem Reaktionsrohr zugeleitet. Zwecks Bestimmung der im Reaktor dissipierten Wärmeleistung wird die Spannung über dem Rohr U_s und den durch das Rohr geleitete Strom I_s gemessen. Die so realisierte elektrische Speisung gestattet bei 220 V Primärspannung die Anwendung von 3.5 V (Leerlauf)-Sekundärspannung und bis 1000 A Sekundärstrom bei voller Leistung in den Verbraucher.

Die Dimensionen des rohrförmigen Reaktors werden durch die Druckhaltefestigkeit bei erhöhter Temperatur und durch die Spannung ≤ 3.5 V der Heizung bestimmt. Die Druckhaltefestigkeit fordert grosse Wandstärken des Rohres, wogegen ein nicht zu kleiner elektrischer Widerstand über die Rohrlänge nur mit möglichst kleinem Rohrquerschnitt erreicht wird. So ist die Wahl der folgenden Reaktor-Geometrie als Kompromiss dieser gegensätzlichen Dimensionierungswünsche zu sehen.

Reaktionsrohr aus INOX-Stahl 1.4571 (AISI 316Ti); $\varnothing 5/16"$ (7.94 mm x 4.68

*Korrespondenz: Prof. Dr. K. Käser
 Ingenieurschule Freiburg
 CH-1705 Freiburg

mm, also 1.63 mm Wandstärke) und 1200 mm Länge; Reaktionsvolumen 25.1 ml (Rohr inkl. Verschluss-, T- und halbes Ventilvolumen); elektrischer Widerstand von 43 mΩ. Verschluss, Ventil und T-Verschraubung sind aus A-LOCK®-Hochdruck-Armaturen.

Das Reaktionsrohr ist über die ganze Länge mit einer leicht montierbaren, temperaturfesten Steinwolle-Isolationsschicht von 5 cm Dicke umgeben. Die Reaktor-Temperatur wird mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement, auf der Aussenoberfläche auf halber Länge des Reaktionsrohres angebunden, gemessen. Der Innendruck wird am Kopf des Reaktors über ein T-Stück und ein INOX-Messrohr (Ø 4 mm x 2 mm) einem Manometer zur Messung zugeführt.

3. Erste Messungen, Erfahrungen und Probleme mit dem HDLR

Test-Messungen ergaben ein höchst befriedigendes Temperatur-Verhalten des Reaktionsrohres. Bei typischen Betriebsbedingungen (bis 300°) wurde ein mittlerer spezifischer Widerstand von 1.1 μΩm gemessen. Durch Einstellen und Korrigieren der Primärspannung konnte die Reaktor-Temperatur zwischen 100° und 400° leicht auf beliebigen Werten konstant eingestellt werden. Jedoch ist die Primärspannung-Temperaturfunktion nicht gut reproduzierbar, weil infolge der Montagen und Demontagen der Isolation die Wärmeverlust-Charakteristik der Steinwolle nicht genügend konstant gehalten werden kann. Durch Verschiebung der Temperatur-Messstelle auf der Reaktor-Oberfläche entlang des Mantels wurde ein Temperatur-Längs-Profil gemessen. Es zeigte bei 250° über mindestens 90% der Länge des Rohres eine Temperaturkonstanz von ± 5°.

Völlig unbefriedigend und unverständlich erschien uns erst das Druckverhalten des Reaktorinhaltes bei gewählter und bekannter Temperatur. Meist stieg der Druck entsprechend der Dampfdruck-Tabellen [4] mit der Temperatur an, um dann aber ab einer nicht vorhersehbaren Temperatur-Limite an entweder mehr oder weniger konstant zu bleiben, oder aber rasant anzusteigen. So wurden beispielsweise Temperaturen von 400° bei nur 150 bar Druck beobachtet, oder aber bei ca. 300° schon weit überkritische Drucke.

Diese grosse Diskrepanz zwischen dem beobachteten Druck-Temperatur-Verhalten von Wasser im diskontinuierlichen HDLR und der trivialen Vorstellung, der Siededruck des Wassers steige unterhalb

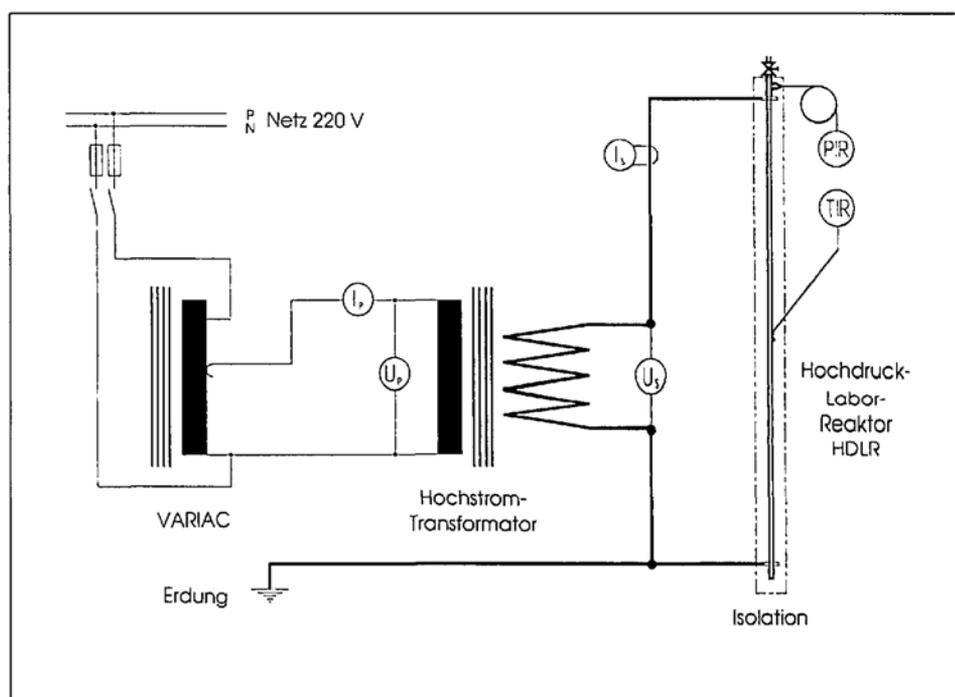


Fig. 1. Schematischer Aufbau des Hochdruck-Reaktors mit elektrischer Hochstrom-Heizung

des kritischen Zustandes gemäss der Dampfdruckfunktion mit der Temperatur an, liess uns erst an den Mess-Resultaten zweifeln. Eine sorgfältige Überprüfung der Mess-Systeme bestätigte uns aber schnell die Vertrauenswürdigkeit unserer Messdaten. Also hatten wir unsere (zu trivialen) Vorstellungen über das Zustandsverhalten des eingeschlossenen, isochor erwärmten Wassers grundlegend zu überdenken und zu revidieren.

4. Physikalischer Zustand des eingeschlossenen, erwärmten Wassers

Zustandsgrössen-Tabellen [4] von Wasser und Dampf weisen darauf hin, dass das spezifische Volumen v von flüssigem Wasser beim Erwärmen von 20° auf die kritische Temperatur von 374.15° um den 3.17-fachen Wert ansteigt. Der Volumenanstieg ist insbesondere ab etwa 300° bis zur kritischen Temperatur sehr progressiv.

Wird flüssiges Wasser mit einer Restluftmenge in einem isochoren Volumen erhitzt, dehnt sich einerseits das Volumen der Flüssig-Phase mit steigender Temperatur stark aus; andererseits wird aber eben dieses Volumen durch die Dampfbildung im Phasengleichgewicht abnehmen. Daher ist der volumenmässige Anteil der Flüssig-Phase am Gesamtvolumen des Reaktors vor der Erwärmung zwar durch die Füllung gegeben, aber nach der Erwärmung auf Endtemperatur eine vorerst undurchsichtige Grösse und sicher einer genauen Abklärung wert.

Definition: Es sei der Füllgrad w der relative Volumenanteil der flüssigen Phase am Volumen des Reaktors.

Problem: Gesucht sei der Füllgrad des Reaktors $w = w(p, T)$ nach dem Erhitzen auf die Temperatur T nahe der des kritischen Punktes unter isochoren Bedingungen ab eines gegebenen Anfangsfüllgrades $w_0 = w_0(p_0, T_0)$ von Wasser und $(1 - w_0)$ von Luft bei Raumtemperatur T_0 und Labor-Atmosphärendruck p_0 .

Benutzt man zur Beschreibung der Volumenänderung das spezifische Volumen $v(p, T)$, so ergibt sich nach längerer, aber einfacher Herleitung der *Füllgrad an flüssiger Phase am Endzustand*

$$w = \frac{w_0 \cdot \frac{v}{v_0} + (1 - w_0) \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{v}{v_d}}{1 - \frac{v}{v_d}} \quad (1)$$

Zur Entwicklung dieser Formel wurde die Gleichgewichtseinstellung zwischen siedendem Wasser und gebildetem Satt-dampf, mit Luft verdünnt, vorausgesetzt. Dies bedeutet, dass der Druck p direkt über die Dampfdruckrelation von der Temperatur abhängig ist, dass für die Endtemperatur $T \in [100°; 374.15°]$ gelten muss, und dass im Reaktor noch Wasser in flüssiger Phase existiert. Die verwendeten spezifischen Volumina für kaltes Wasser v_0 im Anfangszustand, für siedendes Wasser v und für Satt-dampf v_d im Endzustand, und vor allem ihre Verhältnisse sind im Prinzip aus Zustandsgleichungen (z.B. nach *van der Waals*) berechenbar. Sicherer und präziser ist jedoch die Benützung von in

Druck		Temperatur		Spezifisches Volumen		etc.
p [bar]	T [°C]	Siedewasser v [m ³ /kg]	Sattdampf v_d [m ³ /kg]			
---	---	---	---			
100	310.96	0.0014521	0.01803			-
---	---	---	---			
200	365.71	0.00204	0.00585			-
---	---	---	---			
221.2	374.15	0.00317	0.00317			-

steigt also der Druck p im Rohr mit der Temperatur T gemäss den Dampfdrucktabellen relativ rasch an, bis die Temperatur erreicht wird, bei der $w_0 = w_{0,\min}(T)$ wird. Wegen der verschwindenden Flüssigphase wird dann die Gleichgewichtseinstellung nicht mehr möglich und der Druck wird beim weiteren Erwärmen nur noch schwach ansteigen (unterkritischer Dampf-Bereich).

6. Maximaler Anfangsfüllgrad

Füllt man jedoch anfangs das Rohr mit flüssigem Wasser derart, dass beim Erreichen der gewünschten Endtemperatur T (mit Druckanstieg genau nach den Dampfdrucktabellen) die Flüssigphase infolge Flüssigvolumen-Dilatation den ganzen, von der komprimierten Luft nicht beanspruchten Raum im Rohr einnimmt, so bleibt kein Platz mehr für eine Dampfphase. Für Temperaturen über diesem Wert wird dann der Druckanstieg pro Temperatur-Einheit extrem gross entsprechend dem isochoren thermometrischen Druckgradienten einer fast inkompressiblen Flüssigkeit (überkritischer Flüssigkeitsbereich). Es ist klar, dass aus Sicherheitsgründen dieser Zustandsbereich gemieden werden muss, wenn man das Bersten des Druckrohres vermeiden will. Aus der Bedingung des Verschwindens der Dampfphase infolge der thermischen Dilatation der Flüssigkeit folgt aus 1) der maximale Anfangsfüllgrad

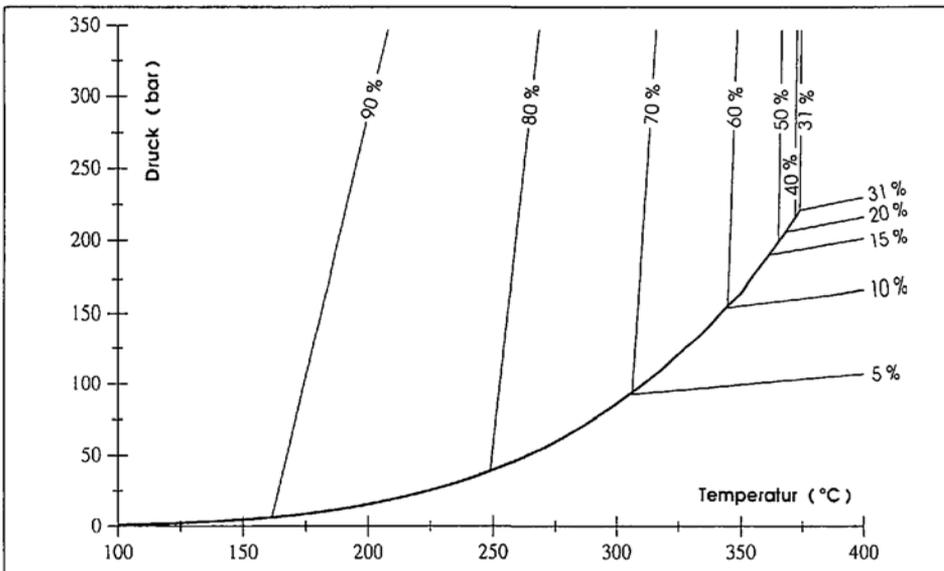


Fig. 2. Zustandsdiagramm von Wasser $p(T)$ in Funktion des Füllgrades w_0 [%] am Anfang

der Literatur tabellierten vgl. z.B. [4], experimentell kontrollierten Werten (Tab.).

Die Funktion (1) erlaubt uns, den Füllgrad w des Reaktors an Flüssigphase bei Endtemperatur T in Funktion des Anfangsfüllgrades w_0 zu berechnen, wobei zur Herleitung des Ausdruckes vorausgesetzt wurde, dass sich ein Phasengleichgewicht einstellen kann. Dies bedarf aber notwendigerweise der Präsenz sowohl von flüssiger, als auch von dampfförmiger Phase. Die flüssige Phase darf also, je nach Anfangsfüllgrad und Endtemperatur weder verschwinden, noch zuviel Volumen im Autoklaven beanspruchen. Dies führt direkt zur Existenz von Extremalwerten des Anfangsfüllgrades.

5. Minimaler Anfangsfüllgrad

Es gibt offensichtlich einen minimalen Anfangsfüllgrad $w_{0,\min}$, mit dem die Flüssigphase im Reaktionsrohr bei Erreichen der Endtemperatur T gerade verschwin-

det. Unterhalb dieser Temperatur existiert noch ein Rest von Flüssigkeit und daher auch Phasengleichgewicht. Aber für Temperaturen oberhalb T findet man im Rohr nur mehr Dampf und Luft, also kein Gleichgewicht mehr; die Zustandsänderung der Füllung beim Erwärmen wird dann zu derjenigen eines Ein-Phasen-Gasgemisches (schwacher thermometrischer Druckgradient).

Aus der Bedingung $w_{0,\min} = w_0(w(p,T) = 0)$ folgt aus (1) ohne weiteres: der minimale Anfangsfüllgrad

$$w_{0,\min} = \frac{1 - \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}}{\frac{v_d}{v_0} - \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}} \quad (2)$$

Beispielsweise braucht es zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes von 100 bar bei 311° einen Anfangsfüllgrad von mindestens 5.44% und zum Erreichen des kritischen Punktes mindestens 31.3% flüssiges Wasser. Beim Erwärmen einer bestimmten Anfangsquantität w_0 Wasser

$$w_{0,\max} = \frac{1 - \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}}{\frac{v}{v_0} - \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}} \quad (3)$$

Beispielsweise wird der Inhalt eines isochor erwärmten Autoklaven mit anfänglich 68.4% Füllgrad bei 100 bar und 311° überkritisch, also gefährlich. Weiter darf zum korrekten Erreichen des kritischen Zustandes der Anfangsfüllgrad von 31.3% nicht überschritten werden.

7. Zustandsdiagramm [5]

Der oben dargelegte Zusammenhang zwischen dem Druckanstieg p infolge isochorem Heizen auf die Temperatur T ist in Fig. 2 mit dem Anfangsfüllgrad als Parameter graphisch dargestellt. Für alle Zustände mit $w_0 \in [w_{0,\min}(T); w_{0,\max}(T)]$ folgt der Druck gemäss dem Siedegleichgewicht der Temperatur T . Die Zustandslinien des unterkritischen Verhaltens nach Verschwinden der Flüssigphase wurden aus isochoren Kompressibilitätsfaktoren

des überhitzten Wasserdampfes berechnet [6]. Die Linien des extremen Druckanstieges im überkritischen Bereich basieren auf isochoren Kompressibilitätskoeffizienten von heissem Wasser in flüssiger Form [6].

Beim Experimentieren unter Phasengleichgewichtsbedingungen im HDLR ist also für jede gewünschte Temperatur $T \leq T_{\text{crit}}$ nur ein Anfangsfüllgrad im Intervall $w_0 \in [w_{0,\text{min}}(T); w_{0,\text{max}}(T)]$ zulässig. Mit steigender Temperatur nimmt die Breite dieses Intervalles rapide ab und wird für die maximale Gleichgewichtstemperatur am kritischen Punkt zu Null. Die ist eine Folge der gleichen Werte der spezifischen Volumina von Satttdampf und Siedewasser am kritischen Druck und damit als Konsequenz auch die Gleichheit der Werte $w_{0,\text{min}}(T_{\text{crit}}) = w_{0,\text{max}}(T_{\text{crit}})$.

Also auch in dieser Art des Experimentierens, beim Erhitzen von Wasser im isochoren, diskontinuierlichen Reaktor, zeichnet sich der kritische Zustand speziell aus; er ist nur erreichbar, wenn der Anfangsfüllgrad präzise 31.3% beträgt.

8. Abweichungen vom ideal-isochoren Verhalten

Die oben präsentierten Rechnungen und Schlussfolgerungen basieren auf idealisierten Voraussetzungen, die den Rechnungsgang zwar wesentlich vereinfachen,

die aber mit einer realen Konstruktion streng genommen unvereinbar sind, oder nur näherungsweise erfüllt sein können. Das reale Verhalten eines rohrförmigen Stahlautoklaven während dem Erwärmen ist natürlich nicht ideal isochor. Infolge der Temperatur-Zunahme und infolge des Druckanstieges dehnt sich das Innenvolumen etwas aus. Solange diese Reaktionsvolumenzunahme gegenüber dem Anfangsvolumen vernachlässigbar bleibt, folgen die realen Zustandsänderungen (quasi-isochor) wenigstens approximativ denen unter idealen Bedingungen. Weiter ist aus konstruktiven Gründen zusätzlich zum genannten Reaktionsvolumen ein nicht vollständig beheizbares, wenn auch kleines Totvolumen in Rechnung zu setzen, welches den Rauminhalt der Messleitung und des Manometers quantifiziert. Durch die Wahl von Messleitungen mit sehr kleinem Innendurchmesser und von Totvolumen-armen piezoelektrischen Druckmessgebern lässt sich diese notwendige Rechnerkorrektur vernachlässigen. Beide genannten Nicht-Idealitäten äussern sich aber gleichermassen in einer leichten Vergrößerung des disponiblen realen Reaktor-Volumens im Vergleich zum idealen. Somit zeigt der Rechnungsgang des Druckes im idealen Reaktor bei gewählter Temperatur und bekanntem Anfangsfüllgrad einen approximativen Wert als obere Grenze des Druckes unter realen Bedingungen.

9. Schlussfolgerung

Mit der Einführung des Anfangsfüllgrades als experimenteller Parameter wurde es uns möglich, unsere erst scheinbar unverständlichen Messungen theoretisch zu begründen. Damit wurde uns das Geschehen im Innern des HDLR, verfolgbar durch die Druck- und Temperaturmessung, transparent. Wir besitzen nun zum Experimentieren einen einfachen, leicht zu heizenden Hochdruck-Laborreaktor, der uns nebst etlichen Stunden Bastelarbeit keine tausend Franken Material kostete.

Eingegangen am 6. Juli 1994

- [1] F. Goudriaan, D. Peferoen, *Chem. Eng. Sci.* **1990**, *45*, 2729.
- [2] A. Marzano, 'Traitement de la lignine par le processus HTU', Diplomarbeit 1993, Ingenieurschule Freiburg.
- [3] J.M. Seydoux, 'Construction d'un réacteur tubulaire à haute pression', Semesterarbeit 1993, Ingenieurschule Freiburg.
- [4] W. Berties, 'Übungsbeispiele aus der Wärmelehre', Vieweg, Braunschweig, 1979, S. 286.
- [5] B. Veuthey, 'Diagramme d'état de l'eau liquide', Semesterarbeit 1994, Ingenieurschule Freiburg.
- [6] Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München, 1967, Vol. 18, S. 407.

Chimia 48 (1994) 409–412
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Analyse d'un chromatogramme

Olivier Naef*

Abstract. A program for peak detection in chromatograms has been developed using Labview 3.0 which is a modern object oriented graphical programming language that can be operated on many different platforms. The peak detection is based on the calculation of the first derivative. To determine the limits of this peak detection, computer-simulated chromatograms have been used which is less time consuming than using experimental data.

1. Introduction

La création d'un logiciel pour la détection des pics nécessite l'analyse d'un chromatogramme. En simulant celui-ci, il est possible de générer très rapidement les différents pics que l'on obtient dans la réalité.

La simulation permet également de déterminer, de manière plus aisée, les limites de détection. Le langage de programmation utilisé est Labview 3.0 pour Windows. Ce langage de programmation graphique est un outil moderne orienté objet. Il fonctionne sur différentes plates-formes.

2. Etude théorique d'un chromatogramme

2.1. Introduction

Un chromatogramme réel, comporte différents paramètres que l'on cherche à modéliser. Ces principaux paramètres sont illustrés dans la *fig. 1*.

Le chromatogramme se compose de trois éléments: la ligne de base, le bruit de fond et les pics. Pour chaque pic, on détermine sa résolution par rapport au pic précédent et au pic suivant, son temps de rétention, ses temps de départ et de fin, sa hauteur et sa surface. On peut également calculer sa demi-hauteur ainsi que le rapport entre son signal et le bruit de fond. Son asymétrie peut éventuellement être calculée.

*Correspondance: Prof. Ing. O. Naef
Ecole d'Ingénieurs de Fribourg
Rue du Musée 4
CH-1705 Fribourg