

## 4. Umsatzberechnung für isotherme Idealreaktoren

### 4.1 Einführung

### 4.2 Allgemeine Stoffbilanz

Grundsätzlich läßt sich das Reaktionsgeschehen in einem chemischen Reaktor durch die drei Differentialgleichungen,

- die Stoffbilanz,
- die Energiebilanz,
- die Impulsbilanz,

erfassen. Die Stoff-, Energie- und Impulsbilanz basieren auf den **Sätzen von der Erhaltung der Masse, der Energie und des Impulses**. Die Integration dieser Bilanzen mit den speziellen Randbedingungen des Einzelfalls liefert dann Aussagen zum Konzentrations-, Temperatur-, Druck- und Geschwindigkeitsverlauf im Reaktionssystem. **Das Auslegen eines chemischen Reaktors erfordert also das Aufstellen und die Integration dieser Bilanzgleichungen.**

**Stoff- und Energiebilanz sind durch die** in beiden Gleichungen auftretende, für chemische Reaktionen charakteristische, **Reaktionsgeschwindigkeit miteinander gekoppelt**. Auf die Energiebilanz wird in Kapitel 4.4 näher eingegangen. In der Impulsbilanz tritt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht explizit auf, so daß mit Ausnahme der Fälle, in denen wesentliche Druckgradienten im Reaktionsraum auftreten (z.B. Flammenreaktionen), die Impulsbilanz bei der Beschreibung des Reaktionsgeschehens vernachlässigt wird.

Der Satz von der Erhaltung der Masse gilt nicht nur für die Gesamtmasse, sondern ist auch auf die Massen der einzelnen Komponenten anwendbar. In der Regel genügt es jedoch, die gesamte Umsetzung durch die Konzentrationsänderung eines repräsentativen Reaktanden zu beschreiben.

Die **Bilanzgleichung** hat in **einphasigen Systemen** die allgemeine Form

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Zeitliche} & & \text{Änderung} & & \text{Änderung} & & \text{Änderung} \\ \text{Änderung} & = & \text{infolge} & + & \text{infolge} & + & \text{infolge} \\ \text{(lokal)} & & \text{Konvektion} & & \text{Diffusion} & & \text{Reaktion} \end{array}$$

und für **mehrphasige Systeme** wird angesetzt:

$$\begin{array}{ccccccccc} \text{Zeitliche} & & \text{Änderung} & & \text{Änderung} & & \text{Änderung} & & \text{Änderung} \\ \text{Änderung} & = & \text{infolge} & + & \text{infolge} & + & \text{infolge} & + & \text{infolge} \\ \text{(lokal)} & & \text{Konvektion} & & \text{Diffusion} & & \text{Übergang} & & \text{Reaktion} \end{array}$$

Die **Bilanzgröße** kann im allgemeinen Fall jede **intensive Größe** sein, jedoch im speziellen Fall der **Stoffbilanz** ist es die **Partialdichte** der Komponente  $i$  bzw. bei volumenbeständigen Reaktionen die **Konzentration**  $c_i$  der Komponente  $i$ .

Die in der Bilanzgleichung enthaltenen vier bzw. fünf Terme sind wie folgt zu verstehen:

## 1. Zeitliche Änderung (lokal)

Es wird ein bezüglich des Bilanzraumes (Volumenelement des Reaktionssystems, Reaktor, Katalysatorkorn) festes **Koordinatensystem** (Bezugssystem) gewählt. Damit muß die lokale zeitliche Änderung der Konzentration  $c_i$  oder bei einem differenziell kleinen Volumenelement die **lokale Ableitung der Konzentration nach der Zeit für dieses Volumenelement** berücksichtigt werden, so daß

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} dV_R \quad (4.1)$$

als partielle Ableitung geschrieben wird. Dieser Term der Bilanzgleichung wird in einigen Lehrbüchern als **Speicherung** oder **Akkumulation** einer extensiven, abzählbaren Größe (im Falle der Konzentration der Molzahl und in dem der Partialdichte der Masse) im betrachteten Volumenelement in der Zeiteinheit bezeichnet.

## 2. Änderung infolge Konvektion

Durch die Konvektion (Zu- und Ablauf, Rühren (erzwungene Konvektion) und Dichte- bzw. Temperaturdifferenz (freie Konvektion)) werden ganze Teilchenbereiche mit der **Lineargeschwindigkeit  $u$**  transportiert. Wird zunächst der Übersicht halber der konvektive Fluß in nur **einer** Richtung

$$u_x c_i \quad (\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}) \quad (4.2)$$

durch die Fläche  $\Delta y \Delta z$  des Volumenelementes  $\Delta V_R = \Delta x \Delta y \Delta z$  betrachtet.

so ergibt sich für die **Differenz zwischen ein- und austretendem Molstrom**

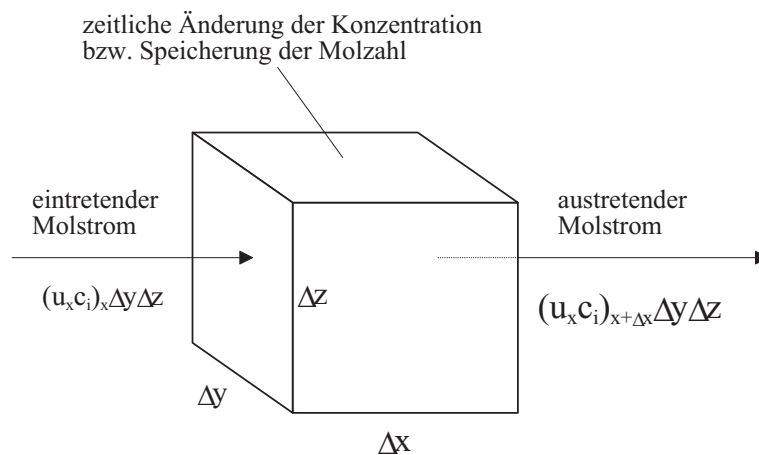


Abbildung 4.1.

$$[(u_x c_i)_x - (u_x c_i)_{x+\Delta x}] \Delta y \Delta z \quad (4.3)$$

und nach Division durch das Volumenelement  $\Delta V_R = \Delta x \Delta y \Delta z$

$$\frac{(u_x c_i)_x - (u_x c_i)_{x+\Delta x}}{\Delta x} = - \frac{\Delta (u_x c_i)}{\Delta x} \quad (4.4)$$

bzw. für  $x \rightarrow 0$  die **eindimensionale Kontinuitätsgleichung**

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{\partial (u_x c_i)}{\partial x} \quad (4.5)$$

In das Volumenelement treten jedoch auch in  $y$ - und  $z$ - Richtung Molströme ein, so daß geschrieben werden muß:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \left[ \frac{\partial}{\partial x} (u_x c_i) + \frac{\partial}{\partial y} (u_y c_i) + \frac{\partial}{\partial z} (u_z c_i) \right] \quad (4.6)$$

Nach Einführen des aus der Vektoranalysis bekannten Begriffs der **Divergenz**, der die durch Strömung (Konvektion) in einem bestimmten Bereich hervorgerufene Änderung charakterisiert, folgt

$$\frac{\text{einströmende Molzahl} - \text{ausströmende Molzahl}}{\text{Volumen} \cdot \text{Zeit}} = - \operatorname{div}(u c_i) \quad (4.7)$$

die **Kontinuitätsgleichung**

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \operatorname{div}(u c_i) \quad (4.8)$$

wenn die Konzentration  $c_i$  die Bilanzgröße ist oder

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \operatorname{div}(u \rho_i) \quad (4.9)$$

wenn die Partialdichte  $\rho_i$  die Bilanzgröße ist.

### 3. Änderung infolge Diffusion

Der Ausgleichsfluß der Komponente  $i$  ist dem Betrag des Konzentrationsgradienten proportional und ihm entgegengerichtet, so daß man den negativen Konzentrationsgradienten als Triebkraft des Diffusionsflusses ansetzen kann und das **1. Ficksche Gesetz** erhält

$$J_{x,\text{Diff}} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{eindimensional}) \quad (4.10)$$

oder

$$J_{\text{Diff}} = -D_i \operatorname{grad} c_i \quad (\text{dreidimensional}) \quad (4.11)$$

Für die lokale zeitliche Änderung ergibt sich das bekannte **2. Ficksche Gesetz**

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (\text{eindimensional}) \quad (4.12)$$

oder

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[ \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right] = \operatorname{div}(D_i \operatorname{grad} c_i) \quad (\text{dreidimensional}) \quad (4.13)$$

### 4. Änderung infolge Reaktion

Die Konzentration der Komponente  $i$  kann sich im Bilanzraum auch durch eine ablaufende chemischen Reaktion verändern. Entsprechend Gleichung (??, ??) gilt

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nu_i r \quad (4.14)$$

oder, wenn gleichzeitig  $j$  verschiedene, stöchiometrische unabhängige Reaktionen ablaufen,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (4.15)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann als intensive Größe auf die Volumeneinheit (homogene Reaktionen) oder auf die Oberflächeneinheit (heterogene Reaktionen) bezogen werden.

### 5. Änderung infolge Übergang

In **mehrphasigen Systemen**, wie sie beispielsweise im Kapitel 3.4.3 behandelt wurden, muß der Stofftransport durch die Phasengrenzfläche berücksichtigt werden. Während in homogenen Phasen alle Änderungen stetig sind, tritt an der Phasengrenzfläche ein **Konzentrationsprung** auf. Entsprechend den Gleichungen (??) bis (??) und (??) kann für die Änderung infolge Übergang angesetzt werden.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \beta a \Delta c_i \quad (4.16)$$

Aus der Addition der einzelnen Terme ergibt sich für die Konzentration  $c_i$  der Komponente  $i$  als Bilanzgröße die **1. Damköhler - Gleichung für homogene Systeme in der eindimensionalen Form**

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial (u_x c_i)}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (4.17)$$

oder **dreidimensional**

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(u c_i) + \operatorname{div}(D_i \operatorname{grad} c_i) + \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (4.18)$$

Diese Schreibweise der Damköhler - Gleichung (Stoffbilanz) hat den Vorteil, daß sie **unabhängig vom gewählten Koordinatensystem** gilt, also nicht nur wie abgeleitet im kartesischen Koordinatensystem, sondern ebenso für Kugelkoordinaten (z.B. für die Stoffbilanz im Katalysatorkorn (vergleiche 3.4.1) und Zylinderkoordinaten (Rohrreaktor, Katalysatorpore, Katalysatorkorn).

### 4.3 Isotherme Idealreaktoren

Aufgrund der **Betriebsweise** (Satz-, Fließ- und Teilfließbetrieb) und des **Grades der Rückvermischung** der Reaktionsmasse im Reaktionsraum ergeben sich für einphasige chemische Reaktionen **drei idealisierte Grenzfälle der Reaktionsführung**:

1. der Satzbetrieb mit vollständiger (idealer) Durchmischung der Reaktionsmasse,
2. der Fließbetrieb ohne Durchmischung der Reaktionsmasse,
3. der Fließbetrieb mit vollständiger Durchmischung der Reaktionsmasse.

Diesen drei Grenzfällen entsprechen **drei idealisierte Modellreaktoren**:

### 4.4 Idealer Rührkessel (Batch)

Der diskontinuierlich betriebene Rührkessel (Batch-Reaktor, Satzreaktor) hat häufig die in der Abbildung 4.2 gezeigte Bauart, wobei das Verhältnis der Reaktorhöhe zum Durchmesser des Reaktors, der Schlankheitsgrad, in der Regel gleich 1 ist (bei stark exothermen Reaktionen wegen der größeren spezifischen Oberfläche auch > 1). Rührerform und -durchmesser sind von der jeweiligen Mischaufgabe abhängig, so daß beispielsweise hochviskose Reaktionsmassen mit langsam drehenden wandgängigen Anker- oder Gitterrührern durchmischt werden, während mit kleinen schnell laufenden Turbinen- und Propellerrührern ein Zweiphasensystem gut dispergiert werden kann. Die Reaktionswärme wird, wie im Bild angegeben, über einen Doppelmantel oder über Rohrschlangen, die außen aufgeschweißt sind bzw. als Spiralen in die Reaktionsmasse eintauchen, ab- bzw. zugeführt. Das Reaktorvolumen kann vom kleinen Laborreaktor bis zum Großraumreaktor mit 200 m<sup>3</sup> Inhalt variieren.

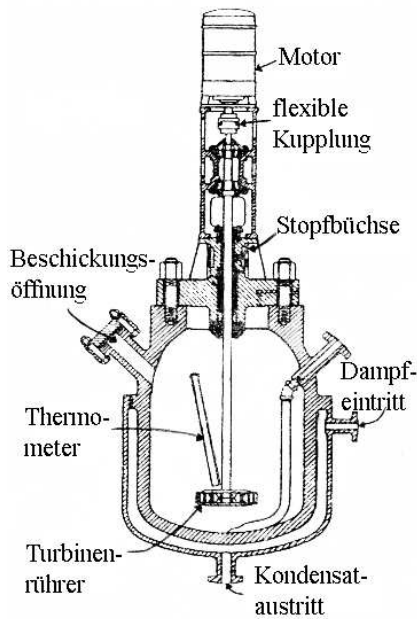


Abbildung 4.2.

Für die im folgenden durchzuführende **Reaktorberechnung** wird der diskontinuierlich betriebene Rührkessel als **ideal durchmischt** angesehen, so daß **weder Konzentrations- noch Temperaturgradienten in der Reaktionsmasse** auftreten (idealer Batch - Reaktor, DIK). Da beim Satzbetrieb weder Reaktionskomponenten zu- oder abgeführt werden, noch ein Stoffstrom aufgrund einer Konzentrationsdifferenz in der Reaktionsmasse fließt (vollständige Durchmischung), reduziert sich die allgemeine **Stoffbilanz** (??) zu

$$\begin{matrix} \text{Zeitliche} \\ \text{Änderung} \\ \text{(lokal)} \end{matrix} = \underbrace{\text{Änderung} \\ \text{infolge} \\ \text{Konvektion}}_{=0} + \underbrace{\text{Änderung} \\ \text{infolge} \\ \text{Diffusion}}_{=0} + \underbrace{\text{Änderung} \\ \text{infolge} \\ \text{Reaktion}}_{=0}$$

Da die Konzentration im ideal durchmischten Reaktor unabhängig vom Ort ist, kann auf die partiellen Differentiale der Gleichung (4.18) verzichtet werden, und es ergibt sich für die Konzentration der Komponente *i* bei **einer stöchiometrisch unabhängigen, volumenkonstanten Reaktion**

$$\frac{dc_i}{dt} = \nu_i r \tag{4.19}$$

bzw. Gleichung (??)

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = r$$

Diese Gleichung ist die **Stoffbilanz eines ideal durchmischten Satzreaktors** mit den genannten Einschränkungen. Damit ergibt sich für den Satzreaktor folgender **schematischer Konzentrationsverlauf** (Abbildung 4.3)

Wird eine zeitliche Veränderung des Reaktionsvolumens *V<sub>R</sub>* zugelassen, gilt mit *c<sub>i</sub>* = *n<sub>i</sub>*/*V<sub>R</sub>* (Gleichung ??1)

$$\frac{1}{\nu_i V_R} \frac{dn_i}{dt} = r$$

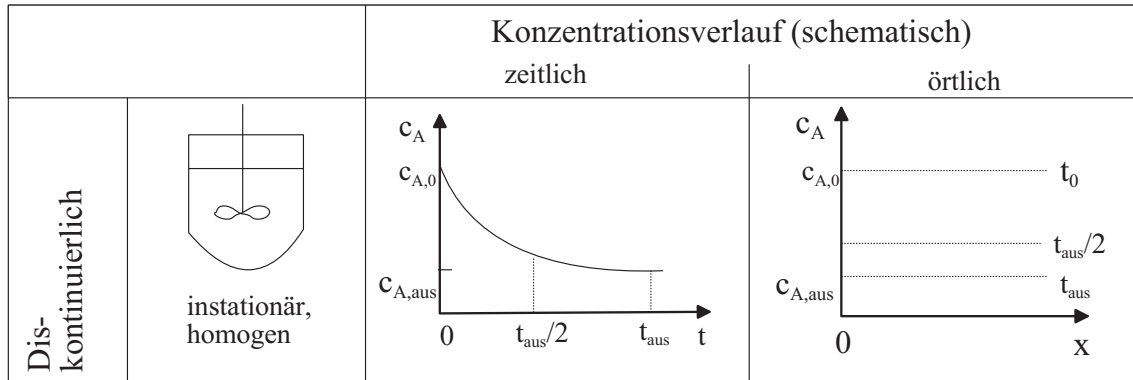


Abbildung 4.3.

Die Molzahl des Reaktanden  $i$  kann durch den Umsatz  $X_k$  des Eduktes  $k$  ausgedrückt werden (vergleiche hierzu Gleichung (??)):

$$dn_i = \frac{\nu_i}{|\nu_k|} n_{k,0} dX_k \tag{4.20}$$

Mit dem Massenerhaltungssatz  $V_{R\rho} = V_{R,0\rho_o}$  folgt:

$$\frac{1}{|\nu_k|} \frac{dX_k}{dt} = \frac{V_{R,0}}{n_{k,0}} \frac{\rho_o}{\rho} r = \frac{1}{c_{k,0}} \frac{\rho_o}{\rho} r \tag{4.21}$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von den Konzentrationen bzw. dem Umsatz, sondern auch von der Temperatur abhängig ist, wird die **Integration der Stoffbilanz** von der Art der Temperaturführung (isotherm, adiabatisch, polytrop), also **der Wärmebilanz, beeinflusst**.

Bei **isothermer Reaktionsführung** im ideal durchmischten Batch - Reaktor ist die Temperatur räumlich und zeitlich konstant, so daß die gesamte durch die Reaktion aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge über die Reaktorwand zu- bzw. abgeführt werden muß. Die Integration der Stoffbilanz liefert unter diesen Bedingungen den Ausdruck

$$t = \frac{c_{k,0}}{\rho_o} \int_0^{X_k} \rho \frac{dX_k}{r |\nu_k|} \tag{4.22}$$

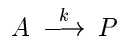
Ist  $\rho$  eine Funktion des Umsatzes, erfolgt die Lösung des Integrals meist graphisch. Für **volumenkonstante Reaktionen** vereinfacht sich das Integral zu

$$t = c_{k,0} \int_0^{X_k} \frac{dX_k}{r |\nu_k|} \tag{4.23}$$

oder für die Komponente  $i$

$$t = \int_{c_{i,0}}^{c_i} \frac{dc_i}{r_i} \tag{4.24}$$

Für **eine irreversible Reaktion 1. Ordnung** mit der stöchiometrischen Gleichung (vergleiche Kapitel 3.3.1)



ergibt sich mit

$$r = k c_A = k c_{A,0} (1 - X_A) \tag{4.25}$$

für die Reaktionszeit  $t$  analog Gleichung (??)

$$t = \frac{1}{k} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A) \tag{4.26}$$

oder nach dem Umsatz aufgelöst

$$X_A = 1 - e^{-kt}. \quad (4.27)$$

Mit Einführen der **1. Damköhler-Zahl**, dem **dimensionslosen** Quotienten

$$Da_I = \frac{\text{Reaktionszeit}}{\text{Zeitkonstante der Reaktion}}$$

$$\frac{t}{1/k c_{i,0}^{n-1}} = kt c_{i,0}^{n-1},$$

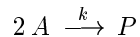
der für eine Reaktion 1. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und damit der Zeitkonstanten  $1/k$  dem Produkt

$$Da_I = kt \quad (4.28)$$

entspricht, ergibt sich der Umsatz zu

$$X_A = 1 - e^{-Da_I}. \quad (4.29)$$

In analoger Weise ergibt sich für **eine irreversible Reaktion 2. Ordnung** mit der stöchiometrischen Gleichung



für den Umsatz  $X_A$  unter Berücksichtigung von Gleichung (??) die Beziehung

$$X_A = \frac{Da_I}{Da_I + 1} \quad \text{mit } Da_I = 2kt c_{A,0}. \quad (4.30)$$

$$kt = \frac{X_A}{2 c_{A,0} (1 - X_A)}$$

In der folgenden Tabelle 4.4 sind die Reaktionszeiten als Funktion des Umsatzes für einige Zeitgesetze bei isothermer Reaktionsführung und für volumenbeständige Reaktionen angegeben.

Tabelle 4.4: Reaktionszeit in Abhängigkeit vom Umsatz für einige Zeitgesetze bei isothermer Reaktionsführung und  $V_R = \text{const.}$  (Gleichgewichtskonstante  $K_c = k_1/k_2$ )

Reaktion	$r =$	Reaktionszeit $t =$
1) $ \nu_A  A + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A$	$\frac{-1}{k \nu_A } \ln(1 - X_A)$
2) $ \nu_A  A + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A^n$ ( $n \neq 1$ )	$\frac{(1 - X_A)^{1-n} - 1}{k \nu_A  (c_{A,0})^{n-1} (n-1)}$
3) $ \nu_A  A + \dots \rightarrow \dots$	$k$ (nullte Ordnung)	$\frac{c_{A,0} X_A}{k \nu_A }$
4) $ \nu_A  A +  \nu_B  B + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A c_B$ ( $c_A \neq c_B$ )	$\frac{1}{k(c_{A,0} \nu_B  - c_{B,0} \nu_A )} \ln \frac{c_{B,0} \nu_A (1 - X_A)}{c_{B,0} \nu_A  - c_{A,0} \nu_B X_A}$
5) $ \nu_A  A +  \nu_B  B + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A^2 c_B$	$\frac{1}{k(c_{B,0} \nu_A  - c_{A,0} \nu_B )} \left( \frac{X_A}{c_{A,0}(1 - X_A)} + \frac{ \nu_B }{c_{A,0} \nu_B  - c_{B,0} \nu_A } \ln \frac{c_{B,0} \nu_A  - c_{A,0} \nu_B X_A}{c_{B,0} \nu_A (1 - X_A)} \right)$
6) $A + B + c \dots \rightarrow \dots$	$k c_A c_B c_c$	$\frac{1}{k} \left[ \frac{1}{(c_{A,0} - c_{B,0})(c_{A,0} - c_{c,0})} \ln \frac{1}{1 - X_A} + \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})(c_{B,0} - c_{c,0})} \cdot \ln \frac{c_{B,0}}{c_{B,0} - c_{A,0}X_A} + \frac{1}{(c_{c,0} - c_{A,0})(c_{c,0} - c_{B,0})} \ln \frac{c_{c,0}}{c_{c,0} - c_{A,0}X_A} \right]$
7) $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} P$	$k_1 c_A - k_2 c_P =$ $= k_1 \left( c_A - \frac{c_P}{K_c} \right)$	$\frac{K_c}{k_1(1 + K_c)} \ln \frac{K_c c_{A,0} - c_{P,0}}{K_c c_{A,0} - c_{P,0} - (1 + K_c) c_{A,0} X_A}$

In der folgenden Abbildung ist der Umsatz  $X_A$  für einfache Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung als Funktion der Damköhlerzahl dargestellt. Für die Reaktion 0. Ordnung gilt  $X_A = Da_I$ , so daß bei  $Da_I = 1$  vollständige Umsetzung erfolgt ist. Reaktionen mit einer Ordnung  $> 0$  führen erst nach unendlicher Zeit zum vollständigen Umsatz (vergleiche Abbildung ??, Seite ??).

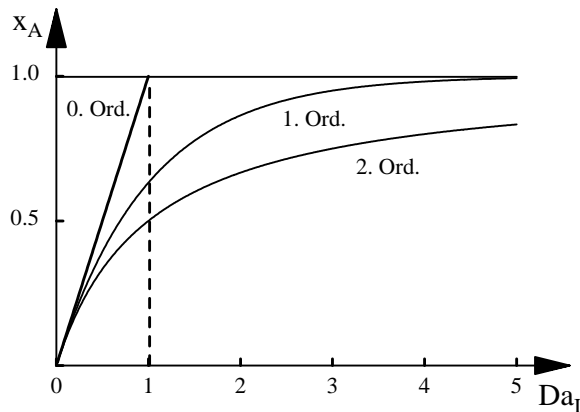


Abbildung 4.4.

Nachdem die **Reaktionsdauer**  $t$  zum Erreichen eines bestimmten Umsatzes und damit einer gewünschten Produktqualität ermittelt ist, besteht die weitere Aufgabe der Reaktorberechnung in der **Ermittlung des Reaktionsvolumens**  $V_R$ , das für die geforderte Produktionsleistung benötigt wird. Neben der oben berechneten Reaktionszeit  $h$  ist die Kenntnis der **Totzeit**  $T_{tot}$ , die zum Füllen,



Aufheizen, Abkühlen und Entleeren des Reaktors erforderlich ist, notwendig. Die Summe aus beiden Zeiten ist die **Betriebszeit des Reaktors**. Für die Produktionsleistung ergibt sich mit Gleichung (??)

$$\dot{n}_P = \frac{n_{P,\text{aus}} - n_{P,0}}{t + t_{\text{tot}}} \quad (4.31)$$

und mit  $n_{P,0} = 0$  und dem Umsatz der Schlüsselkomponente  $k$  sowie Einsetzen der Selektivität  $S_P$  (??)

$$\dot{n}_P = \frac{\nu_P}{|\nu_k|} \frac{n_{k,0} S_P X_k}{t + t_{\text{tot}}} = \frac{\nu_P}{|\nu_k|} \frac{c_{k,0} V_{R,0} S_P X_k}{t + t_{\text{tot}}} \quad (4.32)$$

$$S_P = \frac{n_P - n_{P,0}}{n_{R,0} - n_k} \frac{|\nu_k|}{\nu_P} \quad (4.33)$$

$$n_i = n_{i,0} - \frac{\nu_i}{\nu_k} n_{k,0} X_k \quad (4.34)$$

$$\dot{n}_P = \frac{\nu_P}{|\nu_k|} \frac{c_{k,0} V_R \rho S_P X_k}{\rho_o (t + t_{\text{tot}})} \quad (4.35)$$

wobei  $S_P$  die Selektivität in bezug auf das gewünschte Produkt  $P$  bei zusammengesetzten Reaktionen ist. Nach Umformen erhält man das Reaktionsvolumen

$$V_R = \dot{n}_P \frac{|\nu_k|}{\nu_P c_{k,0}} \frac{\rho(t + t_{\text{tot}})}{S_P X_k} \quad (4.36)$$

Für  $\rho$  ist der kleinste während der Reaktionszeit auftretende Wert einzusetzen, für Reaktionen mit Volumenkontraktion also  $\rho_o$ , so daß das Dichteverhältnis gleich 1 ist. Die Werte für  $t$ ,  $S_P$  und  $X_k$  können nicht unabhängig voneinander gewählt werden, sondern es müssen die sich aus der Integration der Stoffbilanz ergebenden zugehörigen Werte eingesetzt werden. Für nur eine stöchiometrisch unabhängige Reaktion ist  $S_P = 1$ . subsectionIdeales Strömungsrohr (PFTR) Unter einem **Strömungsrohr** (Rohrreaktor) versteht man einen **kontinuierlich betriebenen Reaktor**, dessen zylindrischer Reaktionsraum ein großes Verhältnis von Reaktorlänge zu -durchmesser aufweist. Das im folgenden behandelte **ideale Strömungsrohr** (Idealrohr, IR, PFTR) zeichnet sich im Gegensatz zum im vorherigen Kapitel besprochenen idealen Batchreaktor dadurch aus, daß sich die Reaktionsmasse mit einer **kolben- bzw. pfpfenartigen Strömung** (piston flow oder plug flow) durch das Rohr bewegt, so daß in radialer Richtung keine Konzentrations- und Temperaturgradienten auftreten und eine **axiale Rückvermischung ausgeschlossen** ist. Da ausschließlich Reaktionen in **homogener Phase** betrachtet werden, fließen die Reaktionspartner, Lösungsmittel usw. auf der einen Seite des Idealrohres zu, während die Reaktionsprodukte, nicht umgesetzte Reaktionspartner usw. auf der anderen Seite das Rohr verlassen. Das Idealrohr wird also im stofflichen Gleichstrom gefahren.

Zum Aufstellen der **Stoffbilanz** können für das ideale Strömungsrohr folgende Vereinfachungen vorgenommen werden:

1. die **Strömungsgeschwindigkeit hat nur eine axiale Komponente**, und alle Variablen sind nur von der Ortskoordinate  $z$  (längs der Rohrachse) abhängig;
2. es tritt keine **axiale Vermischung** auf, so daß der **axiale Diffusionskoeffizient** gleich Null ist ( $D_{ax} = 0$ );
3. analog tritt auch keine **axiale Wärmeleistung** auf ( $\lambda_{ax} = 0$ ).

Im Fall des **stationären Betriebszustandes** ist die Reaktandenkonzentration  $c_i$  ebenso wie alle anderen Variablen nicht mehr von der Zeit abhängig, sondern eine Funktion der Ortskoordinate.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Zeitliche} & & \text{Änderung} & & \text{Änderung} & & \text{Änderung} \\ \text{Änderung} & = & \text{infolge} & + & \text{infolge} & + & \text{infolge} \\ \text{(lokal)} & & \underbrace{\text{Konvektion}} & & \underbrace{\text{Diffusion}} & & \text{Reaktion} \\ & & = 0 & & = 0 & & \end{array}$$

Beim idealen Stömungsrohr wird zweckmäßig von der eindimensionalen Stoffbilanz (4.20) ausgegangen:

$$\frac{d(u_z c_i)}{dz} = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (4.37)$$

Wird die Lineargeschwindigkeit  $u_z$  durch den Volumenstrom  $\dot{v}$  ersetzt und entsprechend das Volu-

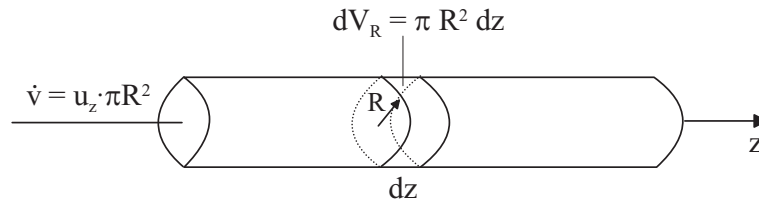


Abbildung 4.5.

menelement  $dV_R = \pi R dz$  eingeführt, ergibt sich für eine stöchiometrisch unabhängige Reaktion

$$\frac{d(c_i \dot{v})}{dV_R} = \nu_i r \quad (4.38)$$

$$\dot{v} = u_z \pi R^2 \quad (4.39)$$

$$dV_R = dz \pi R^2 \quad (4.40)$$

Da im stationären Zustand und für eine volumenkonstante Reaktion  $\dot{v} = \text{konst.}$  ist, gilt

$$\frac{\dot{v}}{\nu_i} \frac{dc_i}{dV_R} = r \quad (4.41)$$

$$\dot{v} = \text{konst.} \quad (4.42)$$

Nach Einführen der **mittleren Verweilzeit**  $\tau$

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{v}} \quad (\text{Dimension der Zeit}) \quad (4.43)$$

ergibt sich mit der Rohrlänge  $L$  und dem Zylindervolumen  $\pi R^2 L = V_R$  die **Stoffbilanz des Reaktanden i für das ideale Strömungsrohr im stationären Betrieb für eine stöchiometrisch unabhängige, volumenbeständige Reaktion**

$$\frac{L}{\tau} \frac{1}{|\nu_i|} \frac{dc_i}{dz} = r \quad (4.44)$$

Damit ergibt sich für das ideale Strömungsrohr folgender **schematischer Konzentrationsverlauf (Abb. 4.4)**.

Durch Einsetzen des Umsatzes der Schlüsselkomponente  $k$  in Gleichung (4.44) wird

$$\frac{L}{\tau} \frac{c_{k,0}}{|\nu_k|} \frac{dX_k}{dz} = r \quad (4.45)$$

Verläuft die betrachtete Reaktion unter Volumenänderung ab, so muß auch die durch den Differentialquotienten

$$\frac{d(c_i \dot{v})}{dV_R} \quad (4.46)$$

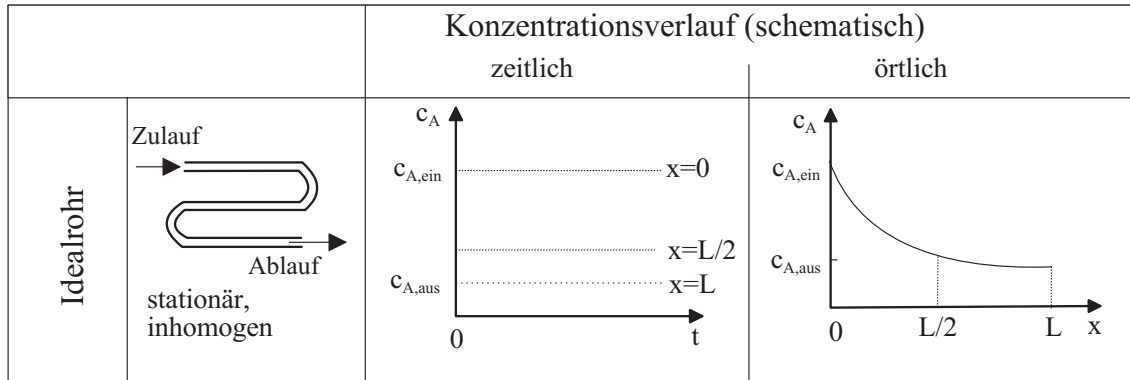


Abbildung 4.6.

ausgedrückte örtliche Änderung des Volumenstromes berücksichtigt werden, und es ergibt sich mit

$$d(c_i \dot{v}) = \frac{\nu_i}{|\nu_k|} c_{k,0} \dot{v}_o dX_k \quad (4.47)$$

die Stoffbilanz

$$\frac{c_{k,0} \dot{v}_o}{|\nu_k|} \frac{dX_k}{dV_R} = r \quad (4.48)$$

Die Integration der Stoffbilanz zusammen mit der Wärmebilanz ist wie beim idealen Satzreaktor von der Temperaturführung (isotherm, adiabatisch, polytrop) und von der Reaktion selbst (einfache, reversible, Parallel-, Folgereaktion) abhängig.

Im Fall der **isothermen Reaktionsführung** ist beim idealen Strömungsrohr sowohl die zeitliche als auch die örtliche Differentiation der Temperatur gleich Null, d.h. es treten **sowohl zeitlich als auch örtlich keine Temperaturgradienten** auf.

Zur **Berechnung des Reaktorvolumens** eines Idealrohres wird die Stoffbilanz in der Form

$$dV_R = c_{k,0} \dot{v}_o \frac{dX_k}{r|\nu_k|} \quad (4.49)$$

Über das gesamte Reaktorvolumen integriert. Dabei erhält man für eine volumenbeständige Reaktion mit  $\dot{v}_o = \dot{v} = \text{konst.}$

$$\frac{V_R}{\dot{v}} = \tau = c_{k,0} \int_0^{X_k} \frac{dX_k}{r|\nu_k|} \quad (4.50)$$

bzw. für die Konzentration der Komponente  $i$

$$\frac{V_R}{\dot{v}} = \tau = \int_{c_{i,0}}^{c_i} \frac{dc_i}{r_i} \quad (4.51)$$

eine Gleichung, auf deren rechter Seite **das gleiche Integral** auftritt, **wie beim ideal durchmischten Batchreaktor** (4.24). Damit gelten auch die in Tabelle (4.4) angegebenen Reaktionszeiten in Abhängigkeit vom Umsatz für verschiedene Zeitsetze bei isothermer Reaktionsführung und volumenbeständiger Reaktion, jedoch muß die **Reaktionszeit  $t$  des diskontinuierlichen Rührreaktors durch die Verweilzeit  $\tau$  des kontinuierlich betriebenen Strömungsrohres ersetzt werden.**

**Für eine volumenbeständige irreversible Reaktion 1. Ordnung** folgt wie bei idealen Batchreaktor mit der Damköhlerzahl 1. Art

$$Da_I = k \tau \quad (4.52)$$

für den Umsatz des Reaktanden  $A$

$$X_A = 1 - e^{-Da_I} \quad \text{für 1. Ordnung} \quad (4.53)$$

und entsprechend für **eine volumenbeständige irreversible Reaktion 2. Ordnung** mit

$$Da_I = 2 c_{A,0} k \tau \quad (4.54)$$

$$X_A = \frac{Da_I}{1 + Da_I} \quad \text{für 2. Ordnung} \quad (4.55)$$

Für Reaktionen, die mit Volumenänderung ablaufen, gelten die Analogien zwischen Batch und PFTR nicht mehr (siehe hierzu 0. Levenspiel Seite 22).

**Bei isothermer Reaktionsführung entspricht das zeitliche Nacheinander des Batchreaktors für volumenbeständige Reaktionen dem örtlichen Nacheinander des Idealrohres.** Dementsprechend lassen sich im diskontinuierlichen Batchreaktor (Laborversuch) erzielte experimentelle Ergebnisse auf die kontinuierliche Betriebsweise im Rohrreaktor übertragen.

#### 4.4.1 Idealer Durchflußrührkessel (CSTR)

Für einen kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessel (Idealkessel, CSTR, KIK) gilt in gleicher Weise wie für den idealen Satzreaktor, daß **keine Konzentrations- und Temperaturgradienten als Funktion des Ortes** auftreten. Damit unterscheidet sich der kontinuierlich betriebene Rührkessel mit vollständiger Rückvermischung vom ebenfalls kontinuierlich betriebenen idealen Strömungsrohr.

Für die Stoffbilanz des CSTR ergeben sich bezüglich der Ortsabhängigkeit der Variablen die gleichen Vereinfachungen, wie beim idealen Batchreaktor. Im stationären Betrieb ist die Reaktandenkonzentration nicht mehr von der Zeit abhängig, d.h. es erfolgt also keine Speicherung.

$$\underbrace{\text{Zeitliche Änderung (lokal)}}_{=0} = \underbrace{\text{Änderung infolge Konvektion}}_{=0} + \underbrace{\text{Änderung infolge Diffusion}}_{=0} + \text{Änderung infolge Reaktion}$$

Aufgrund der vollständigen Rückvermischung kann das gesamte Reaktionsvolumen als Bilanzraum herangezogen werden und entsprechend Gleichung (4.7) die Differenz zwischen ein- und austretendem Molstrom bezogen auf das Reaktionsvolumen als Term für die Änderung infolge Konvektion in die Stoffbilanz eingesetzt werden.

$$\frac{\dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,0}}{V_R} = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (4.56)$$

Werden anstatt der Molenströme die Konzentrationen des Reaktanden  $i$  für eine stöchiometrisch unabhängige Reaktion eingesetzt, ergibt sich

$$-\frac{c_{i,0} \dot{v}_o - c_{i,\text{aus}} \dot{v}_{\text{aus}}}{V_R} = \nu_i r \quad (4.57)$$

wobei  $\dot{v}_o$  bzw.  $\dot{v}_{\text{aus}}$  die Volumenströme des Zu- bzw. Ablaufs,  $c_{i,0}$  die Zulaufkonzentration des Reaktanden  $i$  und  $c_{i,\text{aus}}$  die Konzentration im Austragstrom sind. Wegen der vollständigen Rückvermischung der Reaktionsmasse ist  $c_{i,\text{aus}}$  auch die Konzentration im Idealkessel. Mit Einsetzen der mittleren Verweilzeit

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{v}_{\text{aus}}} \quad (4.58)$$

ergibt sich unter Berücksichtigung von  $\dot{v}_o \rho_o = \dot{v}_{\text{aus}} \rho_{\text{aus}}$

$$\frac{c_{i,\text{aus}}}{\tau} - \frac{c_{i,0}}{\tau} \frac{\rho_{\text{aus}}}{\rho_o} = \nu_i r \quad (4.59)$$

Für eine **stöchiometrisch unabhängige, volumenbeständige Reaktion** lautet damit die **Stoffbilanz des CSTR im stationären Betrieb**

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{c_{i,\text{aus}} - c_{i,0}}{\tau} = r \quad (4.60)$$

Für den CSTR ergibt sich der folgende **zeitliche und örtliche Konzentrationsverlauf** des Reaktanden  $A$  im Reaktionsvolumen.

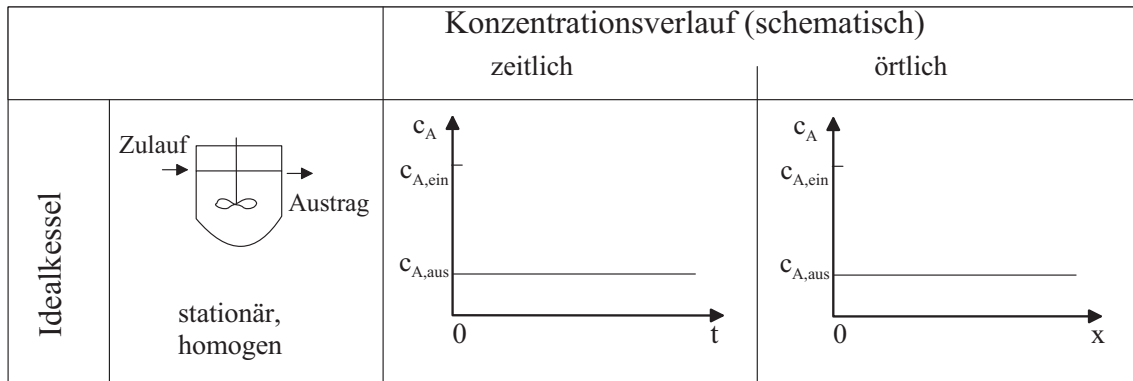


Abbildung 4.7.

Im stationären Zustand ergibt sich für **eine irreversible Reaktion 1. Ordnung** mit dem Zeitgesetz

$$r_A = -k c_{A,\text{aus}} \quad (4.61)$$

nach Einsetzen in die Stoffbilanz (4.60)

$$\frac{c_{A,\text{aus}}}{c_{A,0}} = \frac{1}{1 + k \tau} \quad (4.62)$$

und mit der Definition des Umsatzes (??) sowie nach Einführen der Damköhlerzahl (4.30)

$$X_A = \frac{Da_I}{1 + Da_I}$$

ein Ausdruck, der für eine irreversible Reaktion 2. Ordnung beim idealen Strömungsrohr bzw. idealen Satzreaktor erhaltenen Beziehung entspricht. Für **eine irreversible Reaktion 2. Ordnung** nach der Gleichung  $2A \rightarrow P$  ergibt sich

$$Da_I = \frac{X_A}{(1 - X_A)^2} \quad (4.63)$$

Abbildung 4.8 zeigt den Umsatz  $X_A$  als Funktion der Damköhlerzahl für Reaktionen 1. und 2. Ordnung im CSTR.

Zur **Berechnung des für eine bestimmte Produktionsleistung erforderlichen Reaktionsvolumens  $V_R$**  wird der Molenstrom des Reaktanden  $i$  in der Stoffbilanz durch den Umsatz der Schlüsselkomponente  $k$  ersetzt, und man erhält nach dem Reaktionsvolumen aufgelöst

$$V_R = \frac{\dot{n}_{k,0} X_k}{r |\nu_k|} = \frac{c_{k,0} \dot{v}_0 X_k}{r |\nu_k|} \quad (4.64)$$

Bei gegebenen Zulaufbedingungen und festgelegter Reaktionstemperatur kann das Reaktionsvolumen angegeben werden, das zum Erreichen eines bestimmten Umsatzes  $X_k$  erforderlich ist. Mit der Definition der Produktionsleistung ergibt sich für das **Reaktionsvolumen**

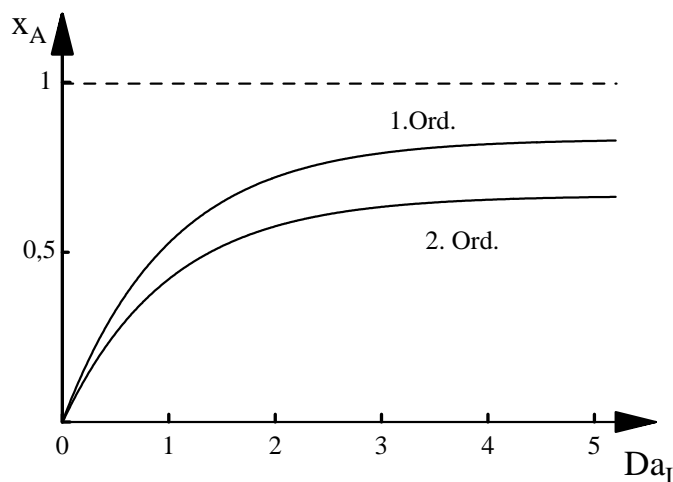


Abbildung 4.8.

$$V_R = \frac{\dot{n}_P}{r |\nu_P|} \tag{4.65}$$

Dieses Reaktionsvolumen ist der folgenden Tabelle für einige ausgewählte Reaktionen zu entnehmen (Tabelle 4.4.1)

Tabelle 4.4.1 Erforderliches Reaktionsvolumen  $V_R$  für einige Reaktionen im Idealkessel ( $K_c =$  Gleichgewichtskonstante)

Reaktion	$r$	Reaktionsvolumen $V_R$
1. $ \nu  A + \dots \rightarrow  \nu_P  + \dots$	$k c_A$	$\frac{\dot{n}_P, \text{aus}}{\nu_P k c_{A,0} (\rho_{\text{aus}}/\rho_0) (1-X_A)}$
2. $ \nu  A + \dots \rightarrow  \nu_P  + \dots$	$k c_A^n$	$\frac{\dot{n}_P, \text{aus}}{\nu_P k (c_{A,0})^n (\rho_{\text{aus}}/\rho_0)^n (1-X_A)^n}$
3. $ \nu  A +  \nu_B  B + \dots \rightarrow  \nu_P  + \dots$	$k c_A c_B$	$\frac{\dot{n}_P, \text{aus}}{\nu_P k c_{A,0} (\rho_{\text{aus}}/\rho_0)^2 [c_{B,0} - ( \nu_B / \nu_A ) c_{A,0} X_A] (1-X_A)}$
4. $A \rightleftharpoons P$	$k \left( c_A - \frac{c_P}{K_c} \right)$	$\frac{\dot{n}_P, \text{aus} K_c}{k (\rho_{\text{aus}}/\rho_0) [K_c c_{A,0} (-X_A) - c_{P,0} - c_{A,0} X_A]}$

#### 4.4.2 Kaskade (RB)

Häufig wird eine Reaktion nicht in einem einzigen Idealkessel, sondern in mehreren hintereinander geschalteten, kontinuierlich betriebenen Rührkesseln, einer Kaskade durchgeführt.

Der Austragsstrom des  $n$ -ten Kessels ist der Zulaufstrom des  $n + 1$ -ten Kessels der Kaskade. Die Reaktionsbedingungen in irgendeinem beliebigen Kessel werden nicht von den Vorgängen in den folgenden Kesseln beeinflusst.

Für die **Stoffbilanz** des Reaktanden  $i$  ergibt sich bei einer stöchiometrischen unabhängigen, volumenbeständigen Reaktion **für den  $n$ -ten Kessel** analog (4.60)

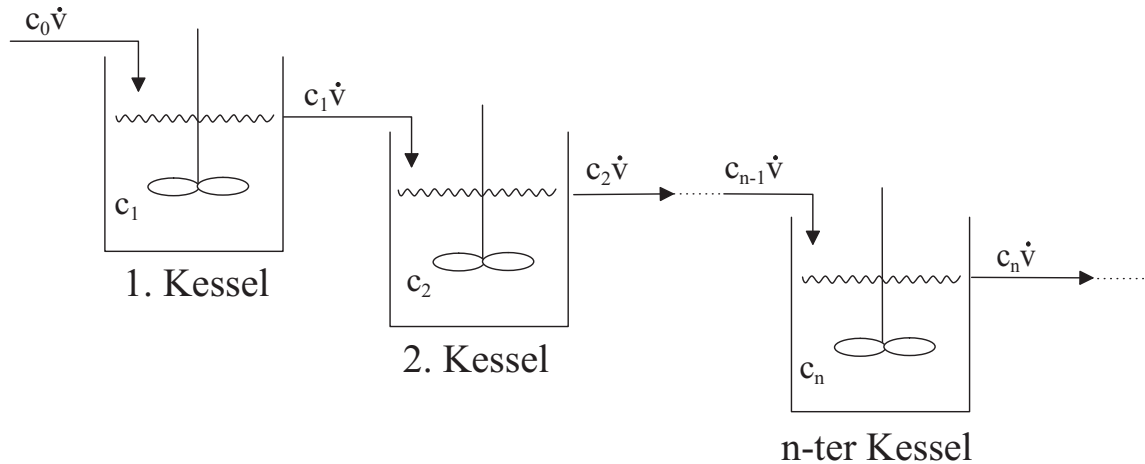


Abbildung 4.9.

$$\frac{c_{i,n} - c_{i,n,0}}{\tau_n} = \nu_i r \quad (4.66)$$

wobei wegen der vollständigen Rückvermischung im Reaktor  $c_{i,\text{aus}} = c_i$  gesetzt wurde. Der Ausstrom des  $n + 1$ -ten Kessels ist gleich dem Zulaufstrom des  $n$ -ten Kessels und damit

$$\frac{c_{i,n} - c_{i,n-1}}{\tau_n} = \nu_i r \quad (4.67)$$

Gleichung (4.67) ist die **Stoffbilanz des  $n$ -ten Kessels einer Kaskade im stationären Betrieb für eine volumenbeständige Reaktion**, wobei  $\tau_n$  die mittlere Verweilzeit im  $n$ -ten Kessel ist.

Für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung  $A \rightarrow P$  ergibt sich nach Einsetzen von (4.68)

$$\nu_i r = -k c_A \quad (4.68)$$

in (4.67)

$$\frac{c_{A,n}}{c_{A,n-1}} = \frac{1}{1 + k \tau_n} \quad (4.69)$$

Besteht die Kaskade aus  $N$  Kesseln, so folgt für den  $N$ -ten Kessel einer isothermen Kaskade

$$\frac{c_{A,N}}{c_{A,0}} = \frac{1}{\prod_{n=1}^{n=N} (1 + k \tau_n)} \quad (4.70)$$

Sind die mittleren Verweilzeiten in den einzelnen Kesseln gleich groß, d.h.  $\tau_n = \tau$ , so erhält man für den **Umsatz vom Eintritt in den ersten Kessel bis zum Austritt aus dem  $N$ -ten Kessel**

$$X_{A,N} = 1 - \frac{c_{A,N}}{c_{A,0}} = 1 - \frac{1}{(1 + k \tau)^N} \quad (4.71)$$

Aus dieser Gleichung kann man bei gegebener Geschwindigkeitskonstante, Verweilzeit und Kesselzahl den in der Kaskade erreichbaren Umsatz  $X_{A,N}$  berechnen. Ist ein **bestimmter Umsatz gefordert**, kann nach Logarithmieren die **notwendige Anzahl von Kesseln errechnet werden**.

$$N = \frac{-\log(1 - X_{A,N})}{\log(1 + k \tau)} \quad (4.72)$$

In vielen Fällen ist eine graphische Lösung zur Ermittlung des Umsatzes zweckmäßig

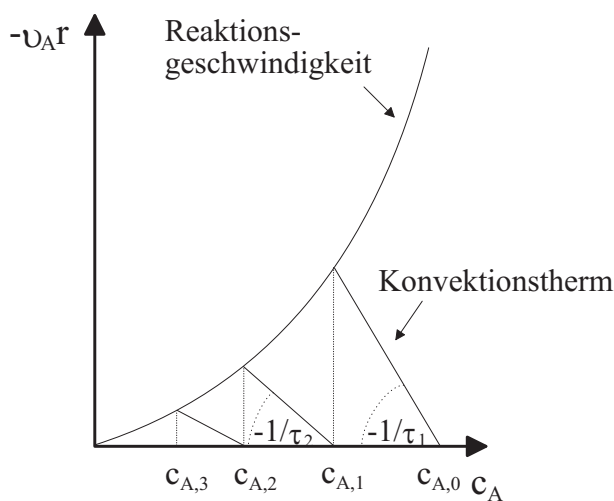


Abbildung 4.10.

Die in **Abbildung 10.10** schematisch dargestellte Lösungsmöglichkeit erlaubt die **Ermittlung des Umsatzes für isotherm und stationär betriebene Kaskaden**. Dabei ist es nicht erforderlich, daß alle Kessel gleich große Reaktionsvolumina haben. Ausgehend von der Stoffbilanz (4.67) wird die rechte Seite der Beziehung gegen die Konzentration der betrachteten Komponente aufgetragen (experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Reaktandenkonzentration)

$$-v_i r \text{ vs. } c_i$$

Werden entsprechend der linken Seite der Gleichung (4.67) Geraden mit der Steigung  $-1/\tau_n$  durch die Punkte  $c_{n-1}$  auf der Abszisse gezogen, so ergeben sich die Schnittpunkte mit der Reaktionsgeschwindigkeitskurve, die den Abszissenwert  $c_n$  haben. Bei diesem Verfahren wird mit der Eingangskonzentration  $c_{i,0}$  begonnen, un man erhält aus dem Verhältnis von Austragskonzentration  $c_{i,N}$  zu  $c_{i,0}$  den Gesamtumsatz der Kaskade.

### 4.4.3 Vergleich der Idealreaktoren

Die in den ersten drei Abschnitten dieses Kapitels angesprochenen idealisierten Reaktortypen idealer Satzreaktor (Batch), ideales Strömungsrohr (PFTR) und kontinuierlich betriebener Idealkessel (CSTR) sind die Grundtypen technischer Reaktoren und beinhalten gleichzeitig die Grenzfälle der Strömungsformen (keine oder vollständige Rückvermischung). In der folgenden Abbildung sind nochmals die zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverläufe eines Reaktionspartners  $A$  für eine isotherme Reaktionsführung und stationären Betrieb in den drei Modellreaktoren gegenübergestellt. Die **Stoffbilanzen für eine stöchiometrisch unabhängige, volumenbeständige Reaktion** lauten mit der Konzentration des Reaktionspartners  $A$  für

$$\frac{dc_A}{dt} = r_A \quad (\text{Batch}) \tag{4.73}$$

$$\frac{L}{\tau} \frac{dc_A}{dz} = r_A \quad (\text{PFTR}) \tag{4.74}$$

$$\frac{c_{A,\text{aus}} - c_{A,0}}{\tau} = r_A \quad (\text{CSTR}) \tag{4.75}$$



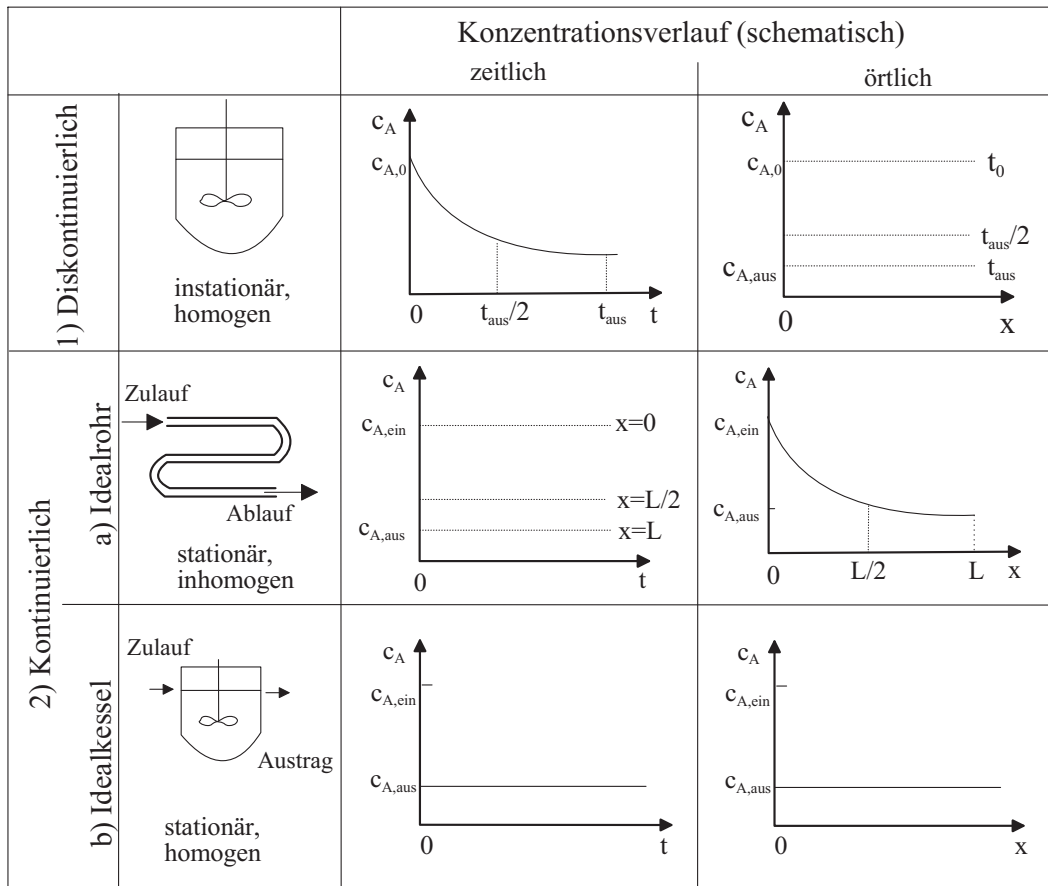
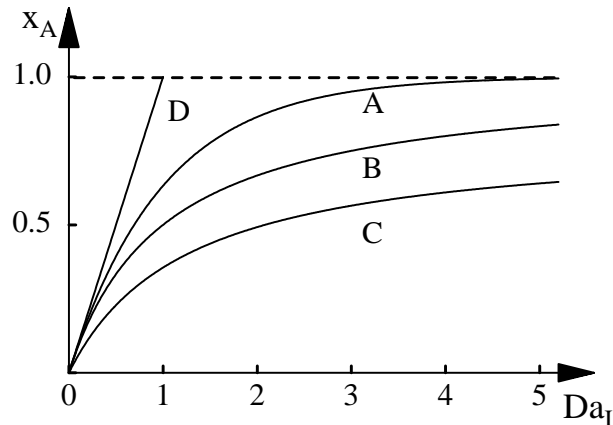


Abbildung 4.11.

Aus der obigen Abbildung und den Gleichungen (4.73) und (4.74) wird ersichtlich, daß **das zeitliche Nacheinander des idealen Satzreaktors dem örtlichen Nacheinander des idealen Strömungsrohres entspricht**. Wird im Batchreaktor eine Reaktandenkonzentration als Funktion der Reaktionszeit experimentell verfolgt, d.h. die Zeit-Konzentrations-Kurve bzw. gebräuchlicher die Zeit-Umsatz-Kurve aufgenommen, so ergibt sich die momentane Reaktionsgeschwindigkeit als Steigung in diesem Diagramm. Entsprechendes gilt für die Konzentration längs der Rohrachse im PFTR. **Die Integration der Stoffbilanzen führt für isotherme, volumenbeständige Reaktionen zu den gleichen Beziehungen für beide Reaktoren**, wobei der Reaktionszeit  $t$  des Batchreaktors die mittlere Verweilzeit  $\tau$  des PFTR entspricht (Tabelle 4.4).

Für die beiden kontinuierlich betriebenen Modellreaktoren ist aus der obigen Abbildung bzw. den Stoffbilanzen (4.74) und (4.75) zu entnehmen, daß im stationären Betrieb mit konstantem Volumenstrom die Konzentration des Reaktionspartners  $A$  zeitlich konstant ist. Das gleiche gilt auch für die Temperatur. Während beim CSTR die Zusammensetzung der Reaktionsmasse auch örtlich konstant bleibt, verändert sie sich längs der Achse des PFTR, so daß ein Produkt hier unter sich ständig ändernden Konzentrationsbedingungen - wie auch beim Batchreaktor - entsteht. Sofern die Qualität des Produktes von den Konzentrationsbedingungen bei dessen Bildung abhängt, wird man im Idealkessel ein gleichmäßigeres Produkt erhalten, als im Idealrohr bzw. Satzbetrieb (Ausnahme: Polymerisationen, da hier die mittlere Lebensdauer eines Radikals klein gegenüber der mittleren Verweilzeit ist). Eine weitere Folge der örtlich konstanten Konzentrationen im CSTR ist eine gegenüber dem PFTR kleinere mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bei Ablauf nur einer stöchiometrisch unabhängigen Reaktion, da die Reaktionsgeschwindigkeit, die proportional der Konzentration der Reaktionspartner ist, im gesamten Reaktor nur den Wert hat, der am Reaktorausgang vorliegt, während im idealen Strömungsrohr die

Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend dem Konzentrationsverlauf am Reaktoreingang hoch ist und zum Reaktorausgang abnimmt. Im folgenden Bild 4.12 ist, um dies zu verdeutlichen, der Umsatz als Funktion der 1. Damköhlerzahl für Reaktionen 1. ( $A \rightarrow P$ ) und 2. Ordnung ( $2A \rightarrow P$ ) aufgetragen, so daß unmittelbar ersichtlich wird, daß die **Rückvermischung bei gleicher mittlerer Verweilzeit den Umsatz vermindert**. Dies gilt allgemein für Reaktionen positiver Reaktionsordnung.



A	1. Ordnung	PFTR
B	2. Ordnung	PFTR
C	1. Ordnung	CSTR
D	2. Ordnung	CSTR
	0. Ordnung	PFTR, CSTR

Abbildung 4.12.

Damit ergibt sich für den CSTR das größere Reaktionsvolumen  $V_R$ , wenn in beiden Reaktoren gleiche Umsätze erzielt werden sollen. Im folgenden Bild 4.13, in einer Auftragung der reziproken Reaktionsgeschwindigkeit von  $A$  über dem Umsatz  $X_A$ , ist die kariert gezeichnete Fläche unter der Kurve entsprechend der Stoffbilanz (4.50) für das ideale Rohr

$$\frac{V_{R, \text{Rohr}}}{c_{A,0} \dot{v}} = \frac{\tau_R}{c_{A,0}} = - \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (4.76)$$

mit der mittleren Verweilzeit  $\tau_{\text{Rohr}}$  proportional dem Reaktionsvolumen  $c_{R, \text{Rohr}}$  des Rohres. Dementsprechend ergibt sich mit der Stoffbilanz des kontinuierlich betriebenen Idealkessels (4.64)

$$\frac{V_{R, \text{Kessel}}}{c_{A,0} \dot{v}} = \frac{\tau_k}{c_{A,0}} = - \frac{X_A}{r_A} \quad (4.77)$$

mit der mittleren Verweilzeit  $\tau_{\text{Kessel}}$  ein der größeren Rechteckfläche proportionales Reaktionsvolumen  $V_{R, \text{Kessel}}$ . Je größer der geforderte Umsatz  $X_A$  sein soll, je steiler also die eingezeichnete Kurve wird, desto größer wird auch die Differenz zwischen den benötigten Reaktionsvolumina.

Im folgenden Bild 4.14 ist, um dies zu verdeutlichen, das Verhältnis  $V_{R, \text{Kessel}}/V_{\text{Rohr}}$  als Funktion des Umsatzes für verschiedene Reaktionsordnungen aufgetragen.

Es wird ersichtlich, daß bei einer stöchiometrisch unabhängigen Reaktion das Volumen des CSTR um so größer sein muß, je höher der Umsatz und je höher die Reaktionsordnung sind.

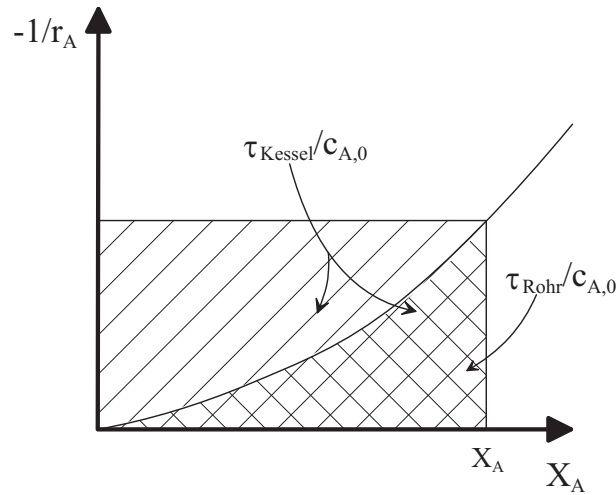


Abbildung 4.13.

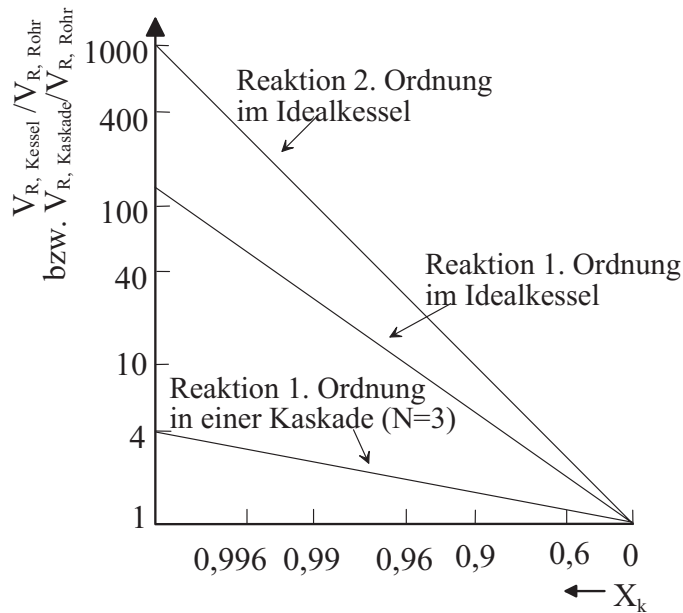


Abbildung 4.14.

Welche Überlegungen zur Wahl eines geeigneten Reaktors notwendig sind, wenn zusammengesetzte Reaktionen ablaufen und damit Selektivitätsprobleme auftreten, wird im letzten Kapitel 4.9 angesprochen.

Abschließend ist noch darauf hinzuweisen, daß die drei idealisierten Reaktortypen häufig reale Reaktoren hinreichend genau genug beschreiben. Sollten komplexere Strömungsformen in realen Reaktoren auftreten, so können diese durch Schaltungen von Idealtypen modelliert werden. Häufig sind auch Schaltungen von Realreaktoren technisch verwirklicht (Kaskade, Horde, Bündel). Im Abschnitt 4.7.1 werden einige dieser Schaltungen von Realreaktoren noch angesprochen.

### 4.5 Verweilzeitverhalten idealer Reaktoren

Der Umsatz in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor hängt von der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{eff}$  und der individuellen Aufenthaltsdauer, der **Verweilzeit**, der Volumenelemente des Fluids ab.

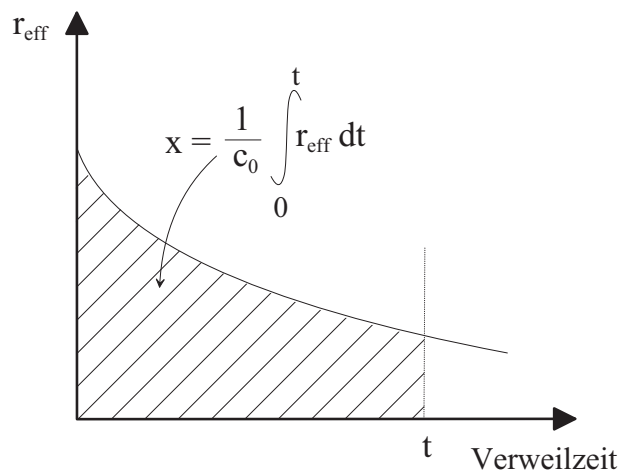


Abbildung 4.15.

Für eine exakte Reaktorbeschreibung ist **nicht nur die Kenntnis der mittleren Verweilzeit** notwendig, sondern darüber hinaus sind Angaben über die individuellen Verweilzeiten der Fluidelemente, die untereinander oft stark differieren, also Angaben über das **Verweilzeitspektrum**, erforderlich. Bei zu kurzer Verweilzeit ist möglicherweise der Umsatz noch zu gering oder das Gleichgewicht noch nicht eingestellt, und zu lange Verweilzeiten können unerwünschte Folgereaktionen begünstigen.

In den vorangegangenen Abschnitten wurden als Grenzfälle der kontinuierlich betriebenen Reaktoren der Idealkessel mit vollständiger Rückvermischung und das ideale Strömungsrohr, das durch das Fehlen einer axialen Rückvermischung und eine kolbenartige Strömung zu charakterisieren ist, vorgestellt. Im **Idealrohr** sind **die individuellen Verweilzeiten der Fluidelemente und die mittlere Verweilzeit  $\tau$**  des Fluids, das mit konstantem Volumenstrom  $\dot{v}$  durch das Reaktionsvolumen  $V_R$  strömt, **gleich groß**. Bei allen anderen Reaktoren, d.h. sowohl beim Idealkessel als auch bei allen Realreaktoren, sind die individuellen Verweilzeiten der Fluidelemente über ein Verweilzeitspektrum (Verweilzeitdichteverteilung) verteilt.

Zur experimentellen Untersuchung des Verweilzeitverhaltens eines Reaktors wird dem Stoffstrom in der Regel am Reaktoreingang eine **Markierungssubstanz** (Farbstoff, Elektrolyt, radioaktiver Stoff) zugesetzt (Eingangssignal, Markierung) und deren Konzentration stromabwärts, in der Regel am Reaktorausgang, als **Antwortsignal** (Ausgangssignal) erfasst (Extinktion, elektrische Leitfähigkeit, Strahlungsintensität). Das **Eingangssignal**  $c_{i,0}(t)$  kann als Funktion der Zeit auf verschiedene Weise aufgegeben werden. Die gebräuchlichsten Eingangssignale sind die **Sprungmarkierung** (Sprungfunktion, Verdrängungsmarkierung), bei der die Konzentration zum Zeitpunkt  $t = 0$  vom Wert Null auf den Wert  $c_{i,0}$  springt und diesen Wert für alle Zeiten  $t > 0$  beibehält, und der **Dirac Stoß** (Stoßmarkierung, Nadelfunktion), der durch den stoßartigen Zulauf der Markierungssubstanz zum Zeitpunkt  $t = 0$  bzw. in einem differentiell kleinen Zeitintervall zu charakterisieren ist. Der Vorteil der Stoßmarkierung liegt in der geringen Störung des Systems, da nur wenige  $cm^3$  der Markierungssubstanz zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens ausreichen. Der Nachteil liegt in der geringen Konzentration, die sich bei starker Rückvermischung einstellt, und der damit verbundenen Analysengenauigkeit. Die **Stoßmarkierung liefert als Antwortsignal das Verweilzeitspektrum** (Verweilzeitdichteverteilung,

gelegentlich auch Verweilzeitverteilung) des Reaktors während man bei einer **Sprungmarkierung die Verweilzeitsummenkurve** (Verweilzeitfunktion, Übergangsfunktion), das Integral des Verweilzeitpektrums, erhält.

Als weitere Markierungsart ist die **Frequenzmarkierung** zu nennen, bei der der Stoffstrom mit sich sinusförmig ändernder Konzentration markiert wird. Sind die Eingangssignale nicht exakt genug aufzugeben, werden an zwei oder mehr verschiedenen Meßstellen stromabwärts die Antwortsignale aufgezeichnet und aus ihrem Vergleich auf das Verweilzeitverhalten des Reaktors geschlossen.

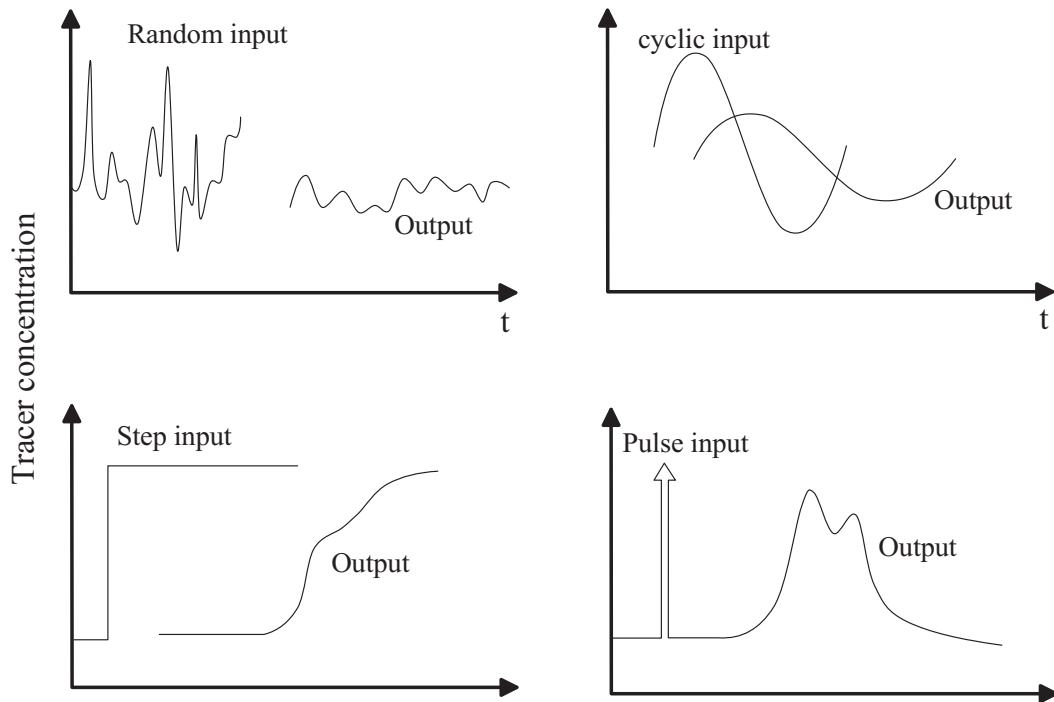


Abbildung 4.16. Arten der Markierungstechnik zur Verweilzeit-Bestimmung

#### 4.5.1 Idealer Durchflußrührkessel (CSTR)

Ausgehend von der Stoffbilanz des CSTR, die bereits oben abgeleitet wurde (Gleichung (4.59), sowie unter Berücksichtigung des **instationären Betriebs** durch den ersten Term der allgemeinen Stoffbilanz (4.18), die die zeitliche Veränderung der Konzentration (**Speicherung**) beschreibt,

$$\frac{d c_{i,\text{aus}}}{d t} = \frac{c_{i,0}}{\tau} \frac{\rho_{\text{aus}}}{\rho_0} - \frac{c_{i,\text{aus}}}{\tau} + \sum_j r_j \nu_{i,j} \quad (4.78)$$

kann der letzte, die chemische Reaktion berücksichtigende Summand der rechten Seite außer acht gelassen werden, da er für die Beschreibung der Verweilzeit eines Fluidelementes, also seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Reaktor, keinen Beitrag leistet. Unter isothermen Bedingungen kann dann vereinfachend

$$\rho_o = \rho_{\text{aus}} \quad (4.79)$$

gesetzt werden, und es ergibt sich die **instationäre Stoffbilanz des CSTR ohne chemische Reaktion**

$$6\tau \frac{dc_{i,\text{aus}}}{dt} = c_{i,0} - c_{i,\text{aus}} \quad (4.80)$$

Nach der Variablentrennung

$$\frac{dc_{i,\text{aus}}}{c_{i,0} - c_{i,\text{aus}}} = \frac{dt}{\tau} \quad (4.81)$$

ergibt die Integration zwischen  $t = 0$  und  $t = T$  mit den Anfangsbedingungen  $c_{i,\text{aus}} = 0$  zur Zeit  $t = 0$

$$\frac{c_{i,\text{aus}}}{c_{i,0}} = 1 - e^{-t/\tau} \quad (4.82)$$

und nach dem Einführen der **dimensionslosen Zeit  $\theta$  (reduzierte Verweilzeit)**

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (4.83)$$

ergibt die **Verweilzeitverteilungsfunktion  $F(\theta)$**  (Verweilzeitsummenfunktion, Übergangsfunktion)

$$\frac{c_{i,\text{aus}}}{c_{i,0}} = F(\theta) = 1 - e^{-\theta} \quad (4.84)$$

Durch Differentiation der Summenfunktion  $F(\theta)$  erhält man das **Verweilzeitspektrum  $E(\theta)$**  (Verweilzeitdichtefunktion, -dichteverteilung)

$$E(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta} = e^{-\theta} \quad (4.85)$$

Die Funktionen  $E(\theta)$  und  $F(\theta)$  charakterisieren das Verweilzeitverhalten des Idealkessels.

#### 4.5.2 Kaskade (RB)

Für den Einzelkessel in einer Reihenschaltung von idealen Rührkesseln, einer Rührkesselkaskade, mit  $N$  **gleich großen** Kesseln ergibt sich die Stoffbilanz im instationären Betrieb ohne chemische Reaktion analog zur oben angegebenen Beziehung für den Idealkessel

$$\tau_n \frac{dc_{i,n}}{dt} = c_{i,n-1} - c_{i,n} \quad (4.86)$$

wobei  $\tau_n$  die Verweilzeit des  $n$ -ten Kessels ist. Mit Einführen der Verweilzeit der gesamten Kaskade folgt

$$\tau = N \tau_n \quad (4.87)$$

und damit

$$\frac{dc_{i,n}}{dt} = \frac{N}{\tau} c_{i,n-1} - \frac{N}{\tau} c_{i,n} \quad (4.88)$$

Nach Einsetzen der reduzierten Verweilzeit  $\theta$  liefert die Integration für den ersten Kessel die bekannte Beziehung

$$\frac{c_{i,1}}{c_{i,0}} = 1 - e^{-N\theta} \quad \text{1. Kessel} \quad (4.89)$$

In analoger Weise folgt für den zweiten Kessel

$$\frac{c_{i,2}}{c_{i,0}} = 1 - e^{-N\theta}(1 - N\theta) \quad \text{2. Kessel} \quad (4.90)$$

Für die **gesamte Kaskade** erhält man dann die **Verweilzeitsummenfunktion**

$$\frac{c_{i,N}}{c_{i,0}} = F(\theta) = 1 - e^{-N\theta} \left( 1 - N\theta + \frac{1}{2!}(N\theta)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!}(N\theta)^{N-1} \right) \quad (4.91)$$

Die differentielle Verweilzeitfunktion  $E(\theta)$  stellt eine Poissonverteilung dar.

$$E(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{1}{(N-1)!} e^{-N\theta} (N\theta)^{N-1} \tag{4.92}$$

Die folgende Abbildung 4.17 zeigt die Verweilzeitspektren eines Idealkessels und Kaskaden verschiedener Kesselzahlen. Im linken Teil des Bildes ist die reduzierte Verweilzeit der **gesamten** Kaskade auf der Abszisse aufgetragen, und man sieht ein Verschieben des Maximums der Verweilzeitdichteverteilung in Richtung des Wertes  $\theta = 1$  mit wachsender Kesselzahl. Im rechten Bildteil ist die reduzierte Verweilzeit der **Einzelkessel** aufgetragen, so daß der jeweilige der Kesselzahl entsprechende  $\theta$ -Wert das Maximum des Verweilzeitspektrums charakterisiert.

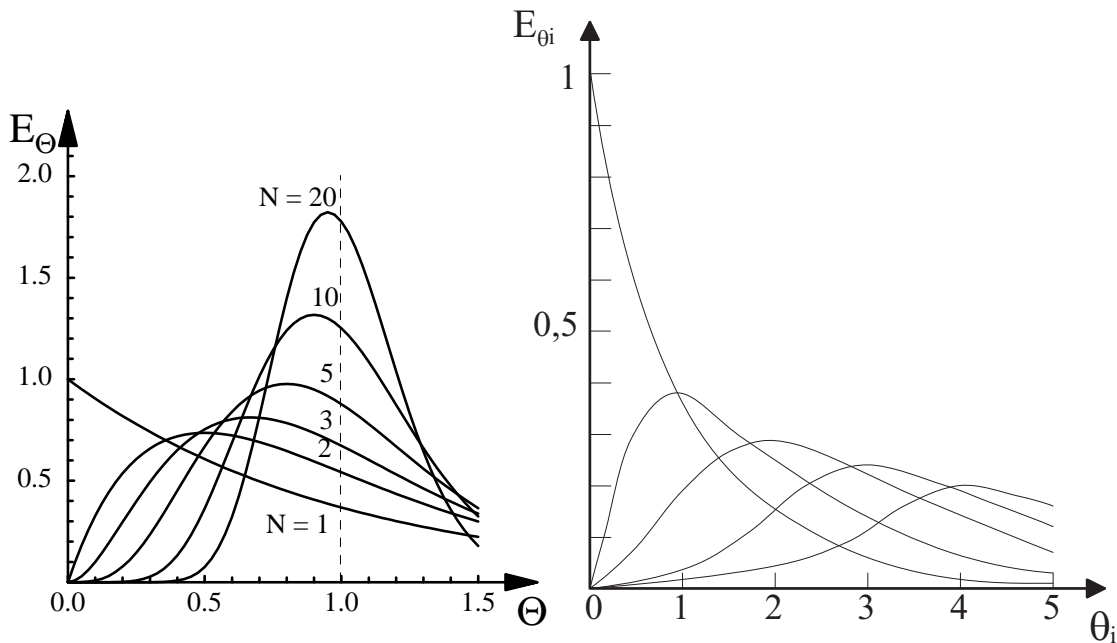


Abbildung 4.17.

Abbildung 4.18.

### 4.5.3 Ideales Strömungsröhr (PFTR)

Für das ideale Strömungsröhr ergibt sich das Verweilzeitverhalten aus seiner Definition. Zum einen ist ein Stoffaustausch in axialer Richtung ausgeschlossen, zum anderen ist eine kolbenartige Strömung vorausgesetzt. Dies hat zur Folge, daß ein am Eingang des Reaktors aufgegebenes Signal unverändert den Reaktor verläßt. Für das ideale Strömungsröhr können  $F(\theta)$  und  $E(\theta)$  daher ohne Rechnung angegeben werden:

$$\begin{aligned} F(\theta) &= 0 \text{ für } t < \tau \text{ bzw. } \theta < 1 \\ F(\theta) &= 1 \text{ für } t > \tau \text{ bzw. } \theta > 1 \end{aligned} \tag{4.93}$$

$$\begin{aligned} E(\theta) &= \infty \text{ für } t = \tau \text{ bzw. } \theta = 1 \\ E(\theta) &= 0 \text{ für } t \neq \tau \text{ bzw. } \theta \neq 1 \end{aligned} \tag{4.94}$$

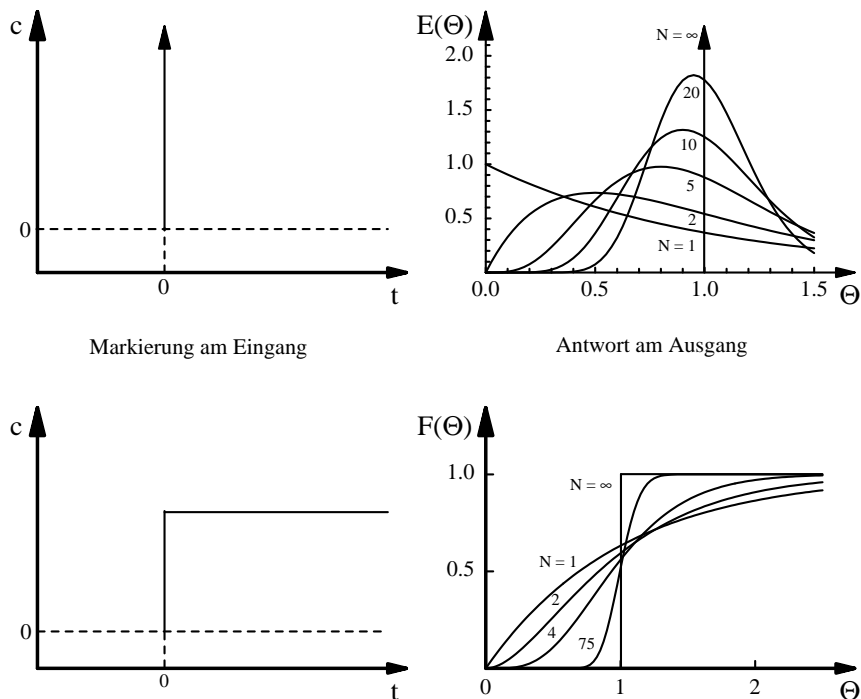


Abbildung 4.19.

In vorhergehender Abbildung sind die Verweilzeitkurven der idealen Grenzfälle, des Idealkessels und des idealen Strömungsrohres sowie der Kaskade idealer gleich großer Kessel, als Antwortsignale auf die beiden gebräuchlichsten Markierungsarten zusammengefaßt. Als Antwort auf die Stoßmarkierung (Dirac-Stoß, Delta-Funktion) erhält man für den Idealkessel den exponentiellen Abfall ausgehend von der maximalen Konzentration. Für eine Kaskade ergibt sich mit wachsender Kesselzahl ein immer engeres Verweilzeitpektrum, und das Maximum verschiebt sich näher an der Wert  $\theta = 1$ . **Die Fläche unter jeder Kurve hat den Wert Eins.** Der Grenzwert einer Kaskade unendlich vieler Kessel entspricht in seinem Verweilzeitverhalten dem idealen Strömungsrohr.

Für die Antwort auf eine Sprungmarkierung als Eingangssignal gilt entsprechendes. Mit wachsender Kesselzahl schmiegt sich auch hier die Verweilzeitsummenkurve an die des idealen Strömungsrohres an. Die Fläche, die von der Verweilzeitsummenkurve, der Ordinate und der Parallelen zur Abszisse  $F(\theta) = 1$  begrenzt wird, hat den Wert Eins. Trägt man anstatt der reduzierten Verweilzeit  $\theta$  die Zeit  $t$  auf der Abszisse auf, so hat die entsprechende Fläche den Wert der mittleren Verweilzeit  $\tau$ . Damit besteht die Möglichkeit ohne Kenntnis des Volumenstromes und des Reaktorvolumens  $V_R$  **die mittlere Verweilzeit auf einfache Weise experimentell zu ermitteln.**



## 4.6 Verweilzeitverhalten realer Reaktoren

Während die Bedingungen für die angesprochenen idealen Granzfälle bei homogenen Gasreaktionen meist hinreichend erfüllt sind, treten bei Flüssigphasenreaktionen oft **stärkere Abweichungen** auf.

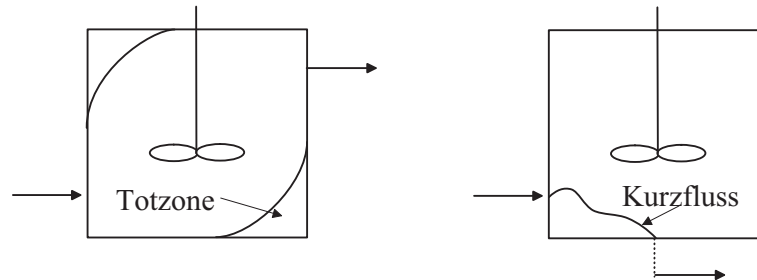


Abbildung 4.20.

In **Rührkesselreaktoren** treten, wie es die obige Abbildung schematisch darstellt, als Folge **hoher Viskosität** des Mediums und **geringer Rührintensität** **Totzonen** (Totwasser, stagnante Zonen) und **Kurzfluß** (Bypass) auf. Totwasserzonen und Kurzfluß treten notwendigerweise immer gemeinsam auf und bewirken eine **Verbreiterung des Verweilzeitpektrums**, da durch Kurzfluß gewisse Teile des strömenden Mediums den Reaktorausgang frühzeitig erreichen, während die in Totwasserzonen stagnierenden Fluidelemente den Ausgang erst nach sehr langen Verweilzeiten passieren, so daß im Verweilzeitpektrum ein „langer Schwanz“, das sogenannte „tailing“ erscheint.

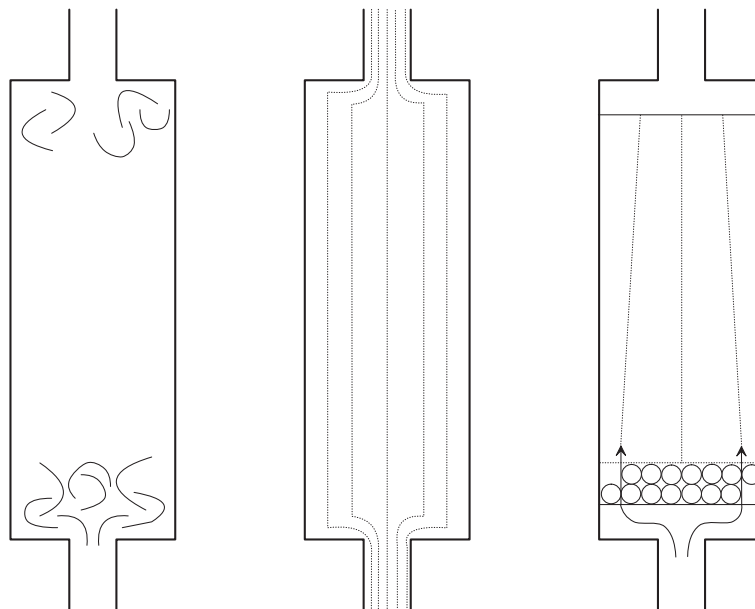


Abbildung 4.21.

Im **realen Strömungsrohr** können, wie im Bild gezeigt, durch Verwirbelungen und Diffusion **Rückvermischungen in axialer Richtung** erfolgen. Es treten bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten

laminar durchströmte Bereiche mit geringer radialer Vermischung auf. In Fließ- und Festbetten bilden sich **Kanäle** aus, und es entsteht so ein **Bypass**. In allen Fällen kommt es auch hier zu einer Verbreiterung des Verweilzeitspektrums. Liegt eine **Kanalbildung** vor, wird dies im Verweilzeitspektrum oft durch das Erscheinen eines Vormaximums angezeigt (Vorpeak).

Gelegentlich bilden sich in realen Reaktoren **Rückführungskreisläufe** (Recycles) aus. Man spricht auch von **innerer Rückführung**. Aus den Verweilzeitkurven ist ein derartiges Verweilzeitverhalten ersichtlich, wenn im Verweilzeitspektrum mehrere Peaks auftreten bzw. die Summenkurve treppenförmig ausgebildet ist.

Technische Rohrreaktoren werden in der Regel turbulent durchströmt, so daß die komplexen Strömungsverhältnisse nicht mehr eindeutig als Funktion der Ortskoordinate dargestellt werden können. Es wurden deshalb **Modellvorstellungen** entwickelt, die das tatsächliche Geschehen zwar nur angenähert beschreiben, jedoch zu Formeln und Kennzahlen führen, die Berechnungen zulassen.

#### 4.6.1 Dispersionsmodell (Diffusionsmodell)

Bei **technischen Rohrreaktoren** tragen die folgenden Effekte zur **axialen Vermischung** bei:

1. konvektive Vermischung in Strömungsrichtung, hervorgerufen durch Wirbelbildung (eddy) und Turbulenz
2. unterschiedliche Verweilzeiten von Fluidelementen, welche sich entlang verschiedener Stromlinien bewegen, verursacht durch eine ungleichförmige Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten über dem Rohrquerschnitt
3. molekulare Diffusion

Obwohl die molekulare Diffusion in den meisten Fällen nur eine untergeordnete Rolle spielt, wird zur Beschreibung der axialen Vermischung ein dem 2. Fickschen Gesetz (4.12)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

analoger Ausdruck in die Stoffbilanzgleichung für das Strömungsrohr im instationären Betrieb ohne chemische Reaktion eingeführt (Vergleiche Kapitel 4.2) Gleichung 4.17)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (4.95)$$

wobei  $u_{ax}$  die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung und  $D_{ax}$  der **axiale Mischkoeffizient (Dispersionskoeffizient, Vermischungskoeffizient)** sind. Der Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  hat zwar die gleiche Dimension ( $m^2/s$ ) wie der molekulare Diffusionskoeffizient, hat jedoch im allgemeinen einen **um einige Größenordnungen größeren Wert** als jener. Während der molekulare Diffusionskoeffizient eine isotrope Größe ist, stellt der **Dispersionskoeffizient eine gerichtete Größe** dar, so daß im kartesischen Koordinatensystem die drei Dispersionskoeffizienten  $d_x, D_y, D_z$  verschiedene Werte annehmen können. Bei den gewählten Zylinder-Koordinaten (Rohrströmung) tritt deshalb neben dem axialen auch ein **radialer Mischkoeffizient**  $D_r$  auf, dessen Einfluß aber in der obigen Stoffbilanzgleichung vernachlässigt wurde, da bei turbulenter Strömung die Vermischung in radialer Richtung wesentlich kleiner ist, als in axialer Richtung ( $D_r \ll D_{ax}$ ). Man spricht deshalb auch von „dispergierter Pfropfenströmung.“

Mit Einsetzen der reduzierten Verweilzeit  $\theta$  und der dimensionslosen Länge  $Z = z/L$  in die obige Stoffbilanz und nach Einführen der **Bodensteinschen Kennzahl Bo als Maß für das Verhältnis zwischen konvektivem Stofftransport und axialer Vermischung**

$$Bo = \frac{u_{ax} L}{D_{ax}} \quad (4.96)$$

ergibt sich

$$\frac{\partial c_i}{\partial \theta} = -\frac{\partial c_i}{\partial Z} + \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 c_i}{\partial Z^2} \tag{4.97}$$

Für große Bodensteinzahlen (kleine axiale Dispersionskoeffizienten, geringe Rückvermischung) wurde von **Danckwerts** eine Lösung dieser Differentialgleichung für einen **beidseitig unendlichen Reaktor** und den Randbedingungen einer Verweilzeitsummenkurve (Sprungmarkierung) angegeben:

$$\frac{c_{i,aus}}{c_{i,0}} = F(\theta) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{1 - \theta}{2\sqrt{\theta/Bo}} \right) \right] \tag{4.98}$$

Werte für die „errorfunktion“ erf(y), die auch als Wahrscheinlichkeitsintegral

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx \tag{4.99}$$

bezeichnet wird, sind im Mathematikbüchern tabelliert.

In der folgenden Abbildung sind Verweilzeitsummenkurven für verschiedene Bodensteinzahlen als Funktion der dimensionslosen Zeit  $\theta$  dargestellt.

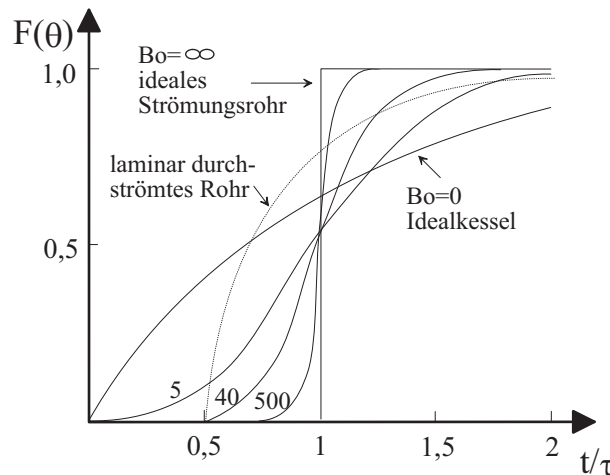


Abbildung 4.22.

Das Verweilzeitpektrum  $E(\theta)$  ist im folgenden bild für den Rohrreaktor nach dem Dispersionsmodell für verschiedene Bodensteinzahlen dargestellt.

Die in Bild 4.22 gezeigten Verweilzeitpektren können experimentell durch Stoßmarkierung hervorgeufen werden oder nach der folgenden Formel berechnet werden

$$E(\theta) = \sqrt{\frac{Bo}{4\pi\theta}} e^{-Bo/4\theta(\theta-1)^2} \tag{4.100}$$

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Schiefe der Verteilung mit wachsender Bodensteinzahl abnimmt und **für sehr große Bodensteinzahlen die Verweilzeitpektren in symmetrische Gauß-Verteilungen um  $\theta = 1$  übergehen.**

Die Ermittlung der Bodensteinzahl  $Bo$  kann auf zwei Arten erfolgen:

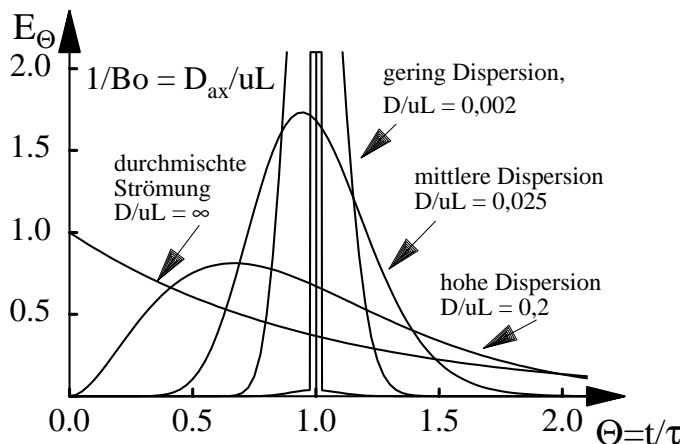


Abbildung 4.23.

- Bo - Zahl aus experimentellen Verweilzeitsummenkurven  
Für große Bodensteinzahlen ergibt sich die Steigung der Verweilzeitsummenkurve an der Stelle  $\theta = 1$  nach Danckwerts zu

$$\frac{dF(\theta)}{d\theta}(\theta = 1) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} \tag{4.101}$$

so daß die Bodensteinzahl aus dieser Teigung einer experimentellen Verweilzeitsummenkurve im Punkte  $t/\tau = 1$  bestimmt werden kann.

- Bo - Zahl aus experimentellen Verweilzeitspektren  
Aus den experimentellen Verweilzeitspektren kann die Bodensteinzahl über die **Varianz**  $\sigma^2$  je nach der Begrenzung des Systems (beidseitig geschlossener Reaktor, beidseitig offener Reaktor, geschlossen-offener Reaktor) unterschiedlich ist. Es gilt:

$$\text{geschlossen} \quad \sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} (1 - e^{-Bo}) \tag{4.102}$$

$$\text{offen} \quad \sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2} \tag{4.103}$$

$$\text{geschlossen-offen} \quad \sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Bo} + \frac{3}{Bo^2} \tag{4.104}$$

**Die Varianz ist in allen Gleichungen auf das Quadrat des Mittelwertes der Verweilzeitfunktion, also das Quadrat der mittleren Verweilzeit, bezogen.**

Bei geringer Abweichung von der Kolbenströmung, d.h. symmetrischen, engen Verteilungskurven, ist die **Bodensteinzahl groß**, und es gilt für alle drei Fälle die **Näherung**

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Bo} \tag{4.105}$$

mit

$$\sigma_{\theta} = \frac{\sigma_t}{\tau} \tag{4.106}$$

Ist das Aufgeben eines exakten Eingangssignals nicht möglich, muß die Bodensteinzahl aus dem Vergleich zweier an verschiedenen Stellen des Reaktors aufgenommener Verweilzeitspektren bestimmt werden. Als Näherung kann dafür wiederum in allen Fällen die analoge Beziehung

$$\Delta\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Bo} \tag{4.107}$$

angegeben werden.

Ist eine gute Anpassung an eine experimentelle Verweilzeitsummenkurve nicht mit einer einzigen Modellkurve des Dispersionsmodells möglich, so kann eine abschnittsweise Anpassung erfolgen, wie sie im folgenden Bild 4.23 gezeigt ist.

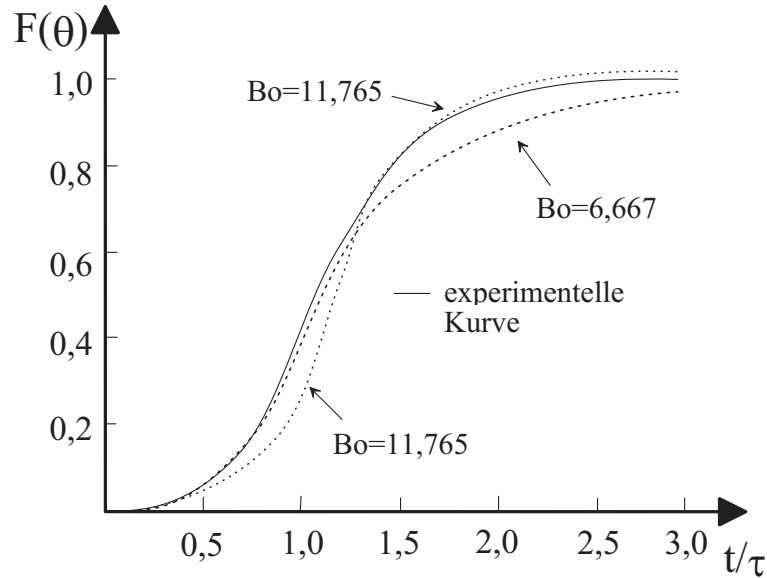


Abbildung 4.24.

## 4.7 Zellen- oder Kaskadenmodell

Als Alternative zum Dispersionsmodell ist das **Zellen- oder Kaskadenmodell** zu nennen, bei dem man sich den Reaktor bezüglich seines Verweilzeitverhaltens als Kaskade idealer Rückesseleinheiten (den Zellen) vorstellt. Die Verweilzeitsummenkurve hat dann die auf Seite 19 angegebene Form (4.91)

$$\frac{c_{i,N}}{c_{i,0}} = F(\theta) = 1 - \sum_N \left[ \frac{1}{(N-1)!} (N\theta)^{N-1} \right] e^{-N\theta} \quad (4.108)$$

und für das Verweilzeitpektrum erhält man die **Poissonverteilung** (4.92)

$$E(\theta) = \frac{N}{(N-1)!} (N\theta)^{N-1} e^{-N\theta}$$

Zum **Vergleich des Zellenmodells mit dem Dispersionsmodell** wird die Verweilzeitsummenfunktion an der Stelle  $\theta = 1$  differenziert, und es ergibt sich

$$\frac{dF(\theta)}{d\theta}(\theta = 1) = \frac{N^N e^{-N}}{(N-1)!} \quad (4.109)$$

und nach Reihenentwicklung der Fakultät mit Hilfe der Stirlingschen Formel folgt für eine hinreichend große Zahl der Zellen

$$\frac{dF(\theta)}{d\theta}(\theta = 1) = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \quad (4.110)$$

Wird der auf Seite 22 erhaltene Ausdruck aus dem Dispersionsmodell herangezogen, so resultiert aus dem Gleichsetzen der Beziehungen (4.101) und (4.110)

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \quad (4.111)$$

und damit

$$Bo = 2N \quad (4.112)$$

Dies heißt, daß ein realer Reaktor hinsichtlich seines Verweilzeitverhaltens bei einer Bodensteinzahl von z.B. 40 durch Hintereinanderschalten von 20 Rührkesseln simuliert werden kann. Um dies zu verdeutlichen, ist die gleiche experimentelle Verweilzeitsummenkurve wie im Beispiel auf Seite ?? (Abbildung ??) im folgenden Bild ?? zusammen mit Verweilzeitsummenkurven für Kaskaden von gleich großen Idealkesseln dargestellt.

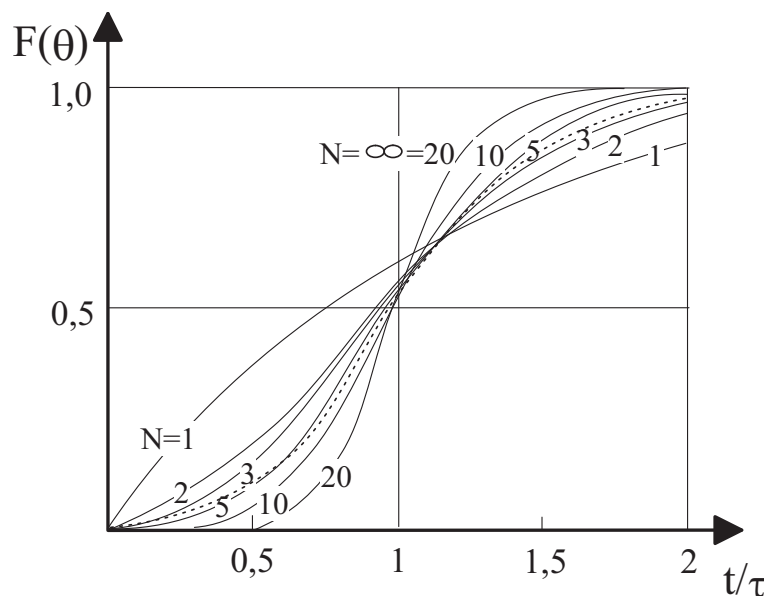


Abbildung 4.25.

Trotz der angesprochenen formalen Vergleichsmöglichkeiten der beiden Verweilzeitmodelle bleiben **entscheidene Unterschiede** bestehen. Das Zellenmodell ist ein Stufenmodell, das insbesondere bei kleiner Zellenanzahl, also großer Rückvermischung, nur eine grobe Näherung zuläßt, denn das Modell beinhaltet im Gegensatz zum Dispersionsmodell **keinen Stofftransport entgegen der Strömungsrichtung**, also vom n-ten Kessel zurück in den n-1-ten Kessel. **Das Kaskadenmodell kennt keine Rückvermischung.**

rm

Das Zellenmodell eignet sich gut zur Simulation des Verweilzeitverhaltens von Festbettreaktoren, d.h. Koranschüttungen ohne Totwasser und Kanalbildung, da hier eine Verknüpfung der Kesselzahl mit dem Korndurchmesser möglich ist.

### 4.7.1 Mischmodelle

**Das Dispersion- und Kaskadenmodell sind Einparameter-Modelle.** Freier Parameter ist der axiale Mischkoeffizient  $D_{ax}$  bzw. die Kesselzahl  $N$  oder aufgrund des oben angesprochenen Vergleichs (4.112) für beide Modelle die Bodensteinzahl

$$\frac{u_{ax} L}{D_{ax}} = Bo = 2N \quad (4.113)$$

Beide Modelle eignen sich zur formelmäßigen Beschreibung der Vermischung bei turbulenter Strömung durch rohrartige Reaktoren, während sie Störungen im Verweilzeitverhalten, die auf Totzonen, Kurzfluß oder interne Rückführung zurückzuführen sind, nicht erfassen.

Um derartige Unregelmäßigkeiten des Verweilzeitverhaltens realer Reaktoren quantitativ beschreiben zu können, muß man zu **Mehrparameter-Modellen** greifen, den sogenannten **Mischmodellen**, die sich dadurch auszeichnen, daß das **Reaktionsvolumen in verschieden große Zonen mit verschiedenen Strömungszuständen aufgeteilt** wird und **diese Zonen in unterschiedlicher Weise miteinander verbunden** sind. Als Elemente dieser **baukastenartig zusammengesetzten Mischmodelle** werden verwendet:

1. der ideale Rührkessel (vollständige Vermischung),
2. das ideale Strömungrohr (keine Vermischung),
3. die Totwasserzone (stagnierende Zone).

Zwei oder mehrere Elemente können durch

1. Kurzfluß (Bypass),
2. Rückfluß (Recycle),
3. Kreuzstrom (Cross-flow)

zu Reaktorschaltungen miteinander verbunden werden.

Die Aufgabe, das Verweilzeitverhalten eines realen Reaktors formelmäßig zu erfassen, besteht darin, für die experimentell ermittelten Verweilzeitkurven die geeignete Reaktorschaltung zu finden und die Volumina der einzelnen Zonen sowie die Volumenströme durch die Zonen festzulegen.

1. Totwasserzonen

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, bewirken Totzonen (Totwasser, stagnierende Zonen) eine **Verbreiterung des Verweilzeitspektrums**. Verweilzeitsummenkurve und -dichteverteilung sind zu kleinen Verweilzeiten hin verschoben, und die Verweilzeitsummenkurve konvergiert nur sehr langsam gegen den Wert  $F(\theta) = 1$  („tailing“), was in der folgenden Abbildung 4.25 noch einmal verdeutlicht werden soll.

Als einfache Näherung zur Beschreibung der dargestellten Kurvenverläufe sind die beiden folgenden einfachen Modelle geeignet:

Abbildung ?? : Kolbenströmung und Totwasser

Abbildung ?? : vollständig rückvermischte Zone und Totwasser

Es gelten die folgenden Beziehungen: Abbildung ??

$$V_R = V_p + V_d \quad (4.114)$$

$$\tau' = \frac{V_p}{\dot{v}} = \frac{V_R - V_d}{\dot{v}} \quad (4.115)$$

$$\theta' = \frac{V_p}{V_R} \quad (4.116)$$

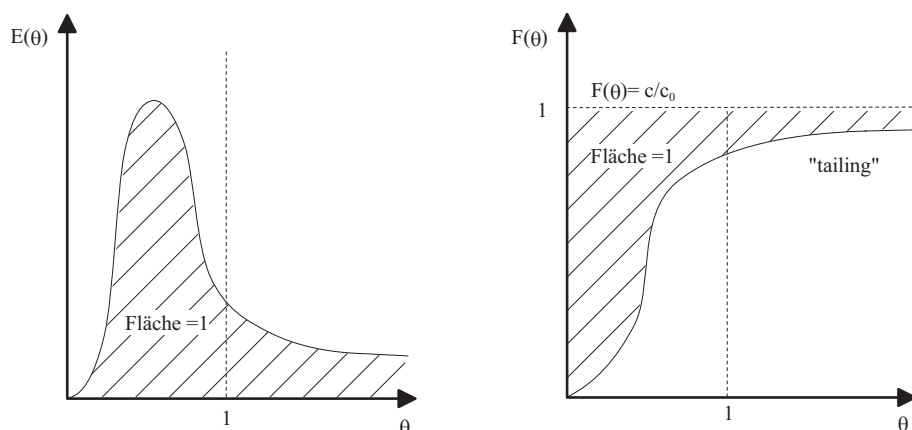


Abbildung 4.26.

Abbildung ??

$$V_R = V_m + V_d \quad (4.117)$$

$$\tau' = \frac{V_m}{\dot{v}} = \frac{V_R - V_d}{\dot{v}} \quad (4.118)$$

$$\theta' = \frac{V_m}{V_R} \quad (4.119)$$

wobei  $V_p$  das Reaktionsvolumen mit Kolbenströmung,  $V_d$  das Volumen der Totwasserzone und  $V_m$  das vollständig rückvermischte Volumen sind.

Für die Verweilzeitverteilung des Idealkessels mit Totwasserzone ergibt sich

$$F(\theta) = 1 - e^{-\theta'} = 1 - e^{-(V_R/V_m)\theta} \quad (4.120)$$

und für das Verweilzeitspektrum

$$E(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{V_R}{V_m} e^{-(V_R/V_m)\theta} \quad (4.121)$$

Die in Abbildung ??/?? dargestellten Verweilzeitverteilungskurven zeigen, daß die gewählten Modelle **nur grobe Näherung** sind, wobei das Verweilzeitverhalten des realen Reaktors zwischen diesen beiden extremen Modellen zu suchen ist. Trotz der Vereinfachung wird jedoch deutlich, daß die Verschiebung der Verweilzeitkurven zu kleineren Werten von  $\theta'$  umso ausgeprägter ist, je größer das Totvolumen bei vorgegebenem Gesamtvolumen  $V_R$  ist.

Für beide Modelle gilt

$$\theta' = \frac{V_R - V_d}{V_R} = 1 - \frac{V_d}{V_R} \quad (4.122)$$

Zur richtigen Volumenaufteilung im Modell, d.h. zur Bestimmung des Totvolumens  $V_D$ , wird versucht, aus experimentellen Verweilzeitkurven die mittlere Verweilzeit  $\tau'$  zu ermitteln und in die obige Gleichung einzusetzen.

## 2. Kanalbildung

Bei einer Kanalbildung weist das Verweilzeitspektrum vor dem regulären Maximum noch einen Peak auf. Das Hauptmaximum ist zu größeren Verweilzeiten verschoben. Entsprechend steigt die Summenkurve bei  $\tau = 0$  rasch an und zeigt zwei „Treppenstufen“.

Als einfache Modelle zur näherungsweise Beschreibung der Verweilzeitkurven werden verwendet:



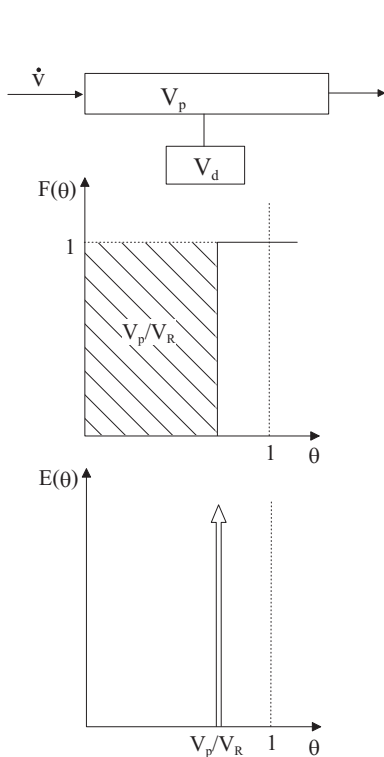


Abbildung 4.27.

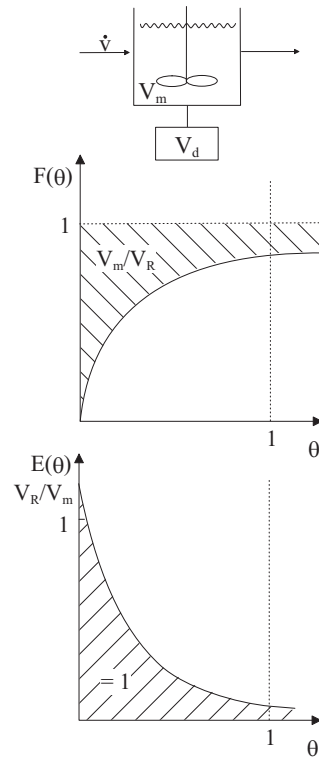


Abbildung 4.28.

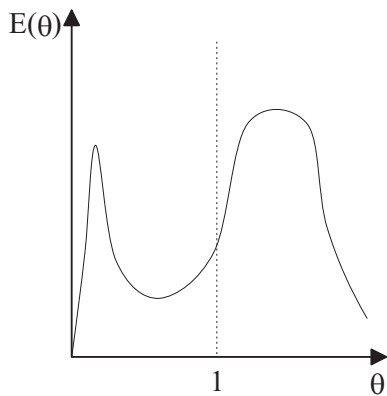


Abbildung 4.29.

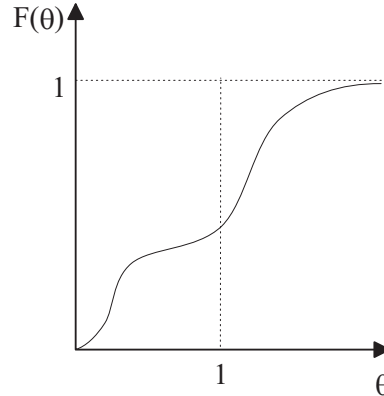


Abbildung 4.30.

- Abbildung ?? : Kolbenströmung mit Kurzfluß
- Abbildung ?? : vollständig rückvermischte Zone mit Kurzfluß

Das Volumen des Kurzflusses wird vernachlässigt, so daß hier nicht die Volumenaufteilung, sondern die Aufteilung der Volumenströme von Bedeutung ist.

Die Verschiebung des Hauptmaximums zu größeren Verweilzeiten ist durch die Beziehung

$$\theta' = \frac{\dot{v}}{\dot{v}_1} \tag{4.123}$$

für beide Modelle gegeben, wobei  $\dot{v}_1$  der Volumenstrom durch das Rohr bzw. den Rührkessel und  $\dot{v}_2$  der Volumenstrom des Bypasses sind. Dementsprechend folgt für die Verweilzeitfunktion des

Rührkessels mit Kurzfluß

$$F(\theta) = 1 - \frac{\dot{v}_1}{\dot{v}} e^{-(\dot{v}_1/\dot{v})\theta} \tag{4.124}$$

und für die Verweilzeitdichtefunktion

$$E(\theta) = \left(\frac{\dot{v}_1}{\dot{v}}\right)^2 e^{-(\dot{v}_1/\dot{v})\theta} \tag{4.125}$$

Wird für das Verhältnis der Volumenströme  $\dot{v}_1 / \dot{v}_2 = \varepsilon$  eingeführt, folgt für die mittlere Verweilzeit  $\tau'$

$$\tau' = V_R \frac{1 + \varepsilon}{\dot{v}} \tag{4.126}$$

Zur Aufteilung der Volumenströme wird aus den experimentellen Verweilzeitkurven die mittlere Verweilzeit  $\tau'$  bestimmt und in die obige Gleichung (4.126) eingesetzt.

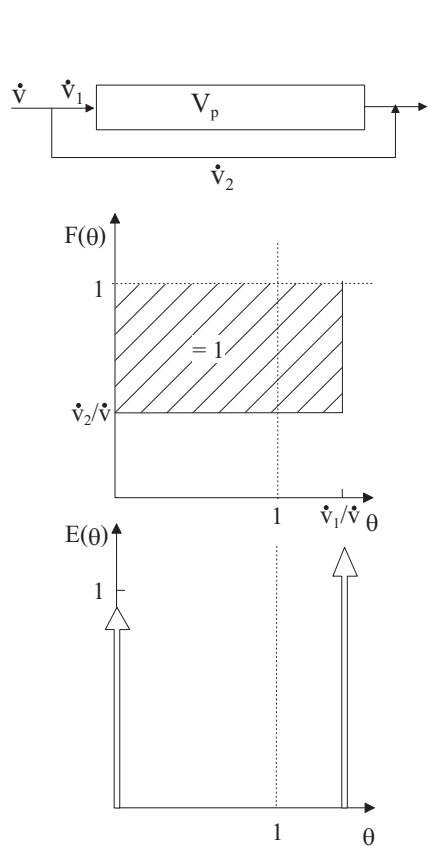


Abbildung 4.31.

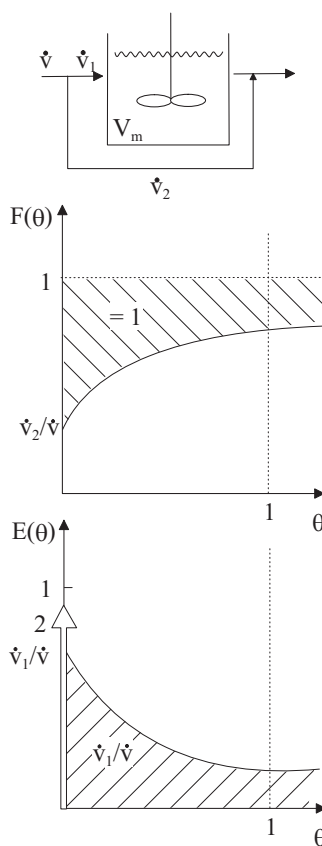


Abbildung 4.32.

### 3. Interne Rückführung

Die interne Rückführung ist im Verweilzeitspektrum am Auftreten mehrerer Peaks und einer **treppenartig ausgebildeten Summenkurve** erkennbar. Als einfaches Modell dient hier ein Strömungsrohr mit genau definiertem Rückfluß. Wird das Verhältnis des Volumenstromes im Rückfluß  $\dot{v}_{\text{rück}}$  zum Eingangsvolumenstrom  $\dot{v}$  mit  $R$  bezeichnet, gilt

$$\dot{v}_{\text{Rohr}} = (1 + R) \dot{v} \tag{4.127}$$

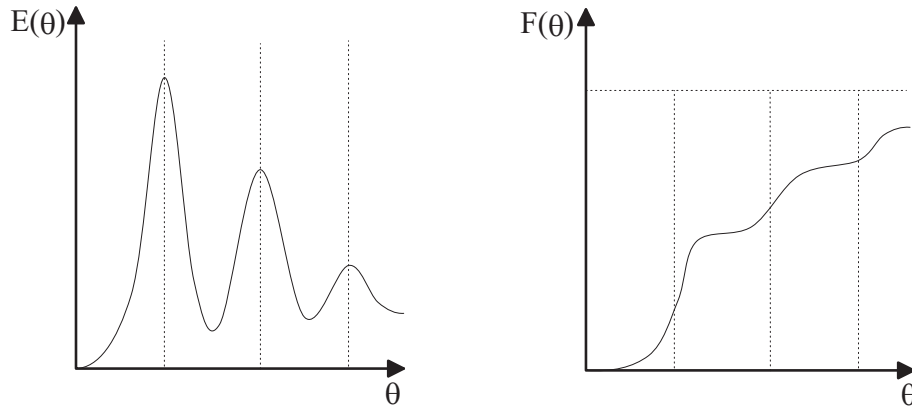


Abbildung 4.33.

$R$  kann, wie es im folgenden Bild 3 dargestellt ist, aus der Höhe der Treppenstufen der experimentellen Verweilzeitsummenkurve bzw. dem Abstand der Peaks in der Verweilzeitdichteverteilung ermittelt werden.

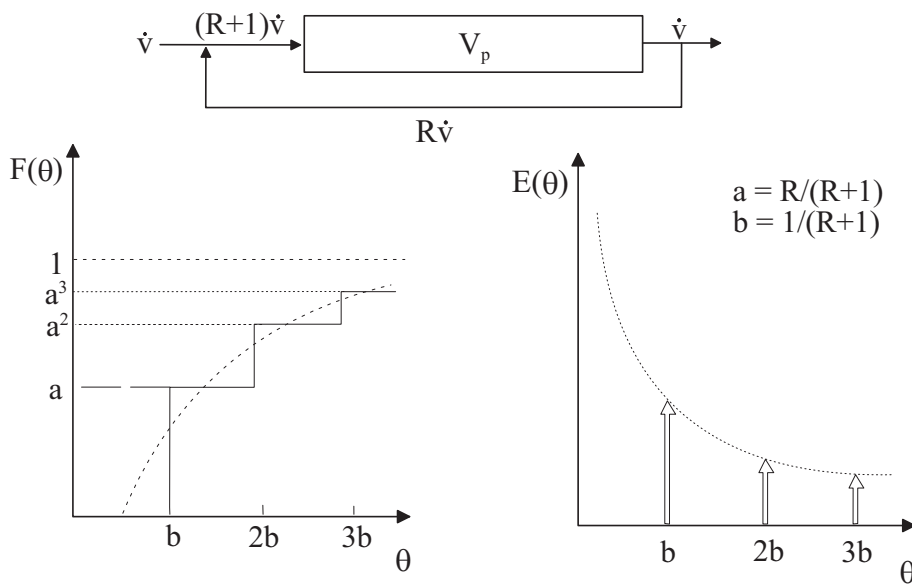


Abbildung 4.34.

#### 4. Realer Rührkesselreaktor

Am Beispiel des auf Seite ?? angesprochenen realen Rührkessels soll die Anwendung des Mischmodells auf technische Reaktoren gezeigt werden.

Die Vermischung in einem technischen Rührreaktor hängt von einer Reihe von Parametern ab, die sich unter drei Stichworten ordnen lassen:

- Stoffwerte des gerührten Fluids** (Viskosität, Dichte, Grenzflächenspannung bei Mehrphasensystemen usw.)
- Betriebsgrößen** (Rührerdrehzahl, Temperatur usw.)
- Geometrie der Apparatur** (Reaktorabmessungen, Rührerabmessungen, Rührerart, Stromstörer usw.)

Ist die Vermischung nicht ideal, wie beispielsweise beim Rühren viskoser Medien mit unzureichender Rührintensität, so bilden sich in Wandnähe oder hinter Stormbrechern Totzonen aus. Andererseits werden Fluidelemente nur unzureichend eingemischt und verlassen den Reaktor frühzeitig, so daß ein Kurzfluß entsteht.

Ein einfaches Modell zur Annäherung an das experimentelle Verweilzeitverhalten des realen Rührkessels, das eine ideal durchmischte Zone, eine Totwasserzone und einen Kurzfluß beinhaltet, ist im folgenden Bild 4 dargestellt.

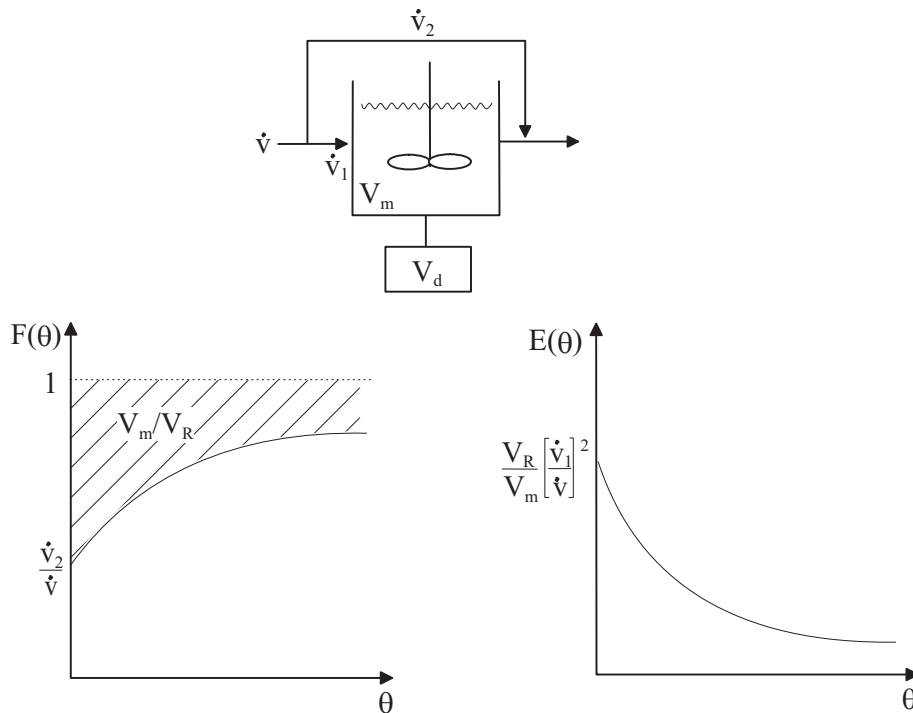


Abbildung 4.35.

Die Verweilzeitkurven dieses Modells ergeben sich durch Addition der Verweilzeitkurven eines Idealkessels mit dem Volumen  $V_m$ , der vom Volumendurchsatz  $\dot{v}_1$  durchströmt wird, und eines idealen Strömungsrohres, das kein Volumen und den Volumendurchsatz  $\dot{v}_2$  besitzt. Das Reaktionsvolumen und der Eingangsvolumenstrom werden wie folgt aufgeteilt:

$$\dot{v} = \dot{v}_1 + \dot{v}_2 \quad (4.128)$$

$$V_R = V_m + V_d \quad (4.129)$$

Für die Verweilzeitsummenkurve ergibt sich die Beziehung

$$F(\theta) = 1 - \frac{\dot{v}_1}{\dot{v}} e^{-\dot{v}_1 V_R \theta / \dot{v} V_m} \quad (4.130)$$

und für die Verweilzeitdichteverteilung folgt

$$E(\theta) = \frac{V_R}{V_m} \left( \frac{\dot{v}_1}{\dot{v}} \right)^2 e^{-\dot{v}_1 V_R \theta / \dot{v} V_m} \quad (4.131)$$

Der durch den Bypass strömende Anteil des Fluids wird in der Verweilzeitsummenkurve durch den Sprung bei  $\theta = 0$  der Höhe  $\dot{v}_2 / \dot{v}$  bzw. den Peak in der Verweilzeitdichteverteilung bei  $\theta = 0$  charakterisiert. Den Anteil des Totwassers kann man am langsamen Konvergieren der Summenverteilung gegen den Wert Eins erkennen. Aus der Fläche zwischen der Summenkurve und der Ordinate, die den Wert  $V_m/V_R$  besitzt, kann die Aufteilung der Volumina vorgenommen werden.

Wenn die freien Parameter  $\dot{v}_2$  und  $V_m$  aus dem Ordinatenabschnitt bzw. der Fläche zwischen der experimentellen Verweilzeitsummenkurve und der Ordinate annähernd bestimmt werden können, lassen sich mit ihren Schätzwerten Verweilzeitkurven berechnen, da dann bei vorgegebenem Gesamtvolumenstrom und Gesamtvolumen alle Parameter festgelegt sind.  $\dot{v}_2$  und  $V_m$  können darüber hinaus mit geringer Schrittweite solange variiert werden, bis eine optimale Anpassung an das experimentelle Verweilzeitverhalten erreicht ist.

## 4.8 Berechnung des Umsatzes in realen Reaktoren

### 4.8.1 Segregationsmodell

Wie eingangs des Kapitels 4.5 bereits angedeutet, ist die Kenntnis des Verweilzeitverhaltens eines realen Reaktors zur **Umsatzberechnung** erforderlich. Mit Ausnahme des idealen Strömungsrohres, in dem alle Fluidelemente die gleiche Verweilzeit haben, ist bei allen anderen kontinuierlich betriebenen Reaktoren der **Umsatz auch noch von der Vermischung des Fluids im molekularen Bereich abhängig**.

Man unterscheidet als Grenzfälle eine Vermischung des Fluids bis in den molekularen Bereich (individuelle Moleküle), die sogenannte **Mikrovermischung**, von einer Vermischung im makroskopischen Bereich, bei der Molekülverbände oder -aggregate, gleichsam kleine geschlossene Batchreaktoren, erhalten bleiben und die als **Makrovermischung** bezeichnet wird. **Aus dem Verweilzeitpektrum eines Reaktors ist keine Information über den Vermischungsgrad des Fluids zu erhalten.**

**Daß der Umsatz vom Segregationsgrad**, also dem Vermischungsgrad des Fluids, der zwischen dem Zustand des mikrovermischten und des vollständig segregierten Fluids liegt, abhängig ist, wird anschaulich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß beispielsweise ein in einem Rührkessel eintretendes Fluidelement im Fall der Mikrovermischung einen sofortigen Konzentrationsausgleich erfährt, während es sich im Fall der segregierten Strömung wie ein Batchreaktor verhält und nach seiner individuellen Verweilzeit den Rührkessel wieder verläßt.

Der mittlere Umsatz ist unter der Voraussetzung, daß **vollkommene Segregation** vorliegt, durch die Kinetik der ablaufenden Reaktion und das Verweilzeitverhalten des Reaktors eindeutig bestimmt. Es gilt für den mittleren Umsatz des Reaktionspartners A

$$\overline{X_A} = \int_{F=0}^{F=1} X_A(t) dF(t) = \int_{t=0}^{t=\infty} X_A(t) E(t) dt \quad (4.132)$$

wobei  $X_A(t)$  die Zeit-Umsatz-Kurve der Reaktion darstellt. **Hofmann und Schoenemann** geben ein graphisches Verfahren zur Lösung des Integrals an. Abbildung ??

Abb. 10.36: Bestimmung des Umsatzes aus einer experimentell ermittelten Verweilzeit-Summenkurve

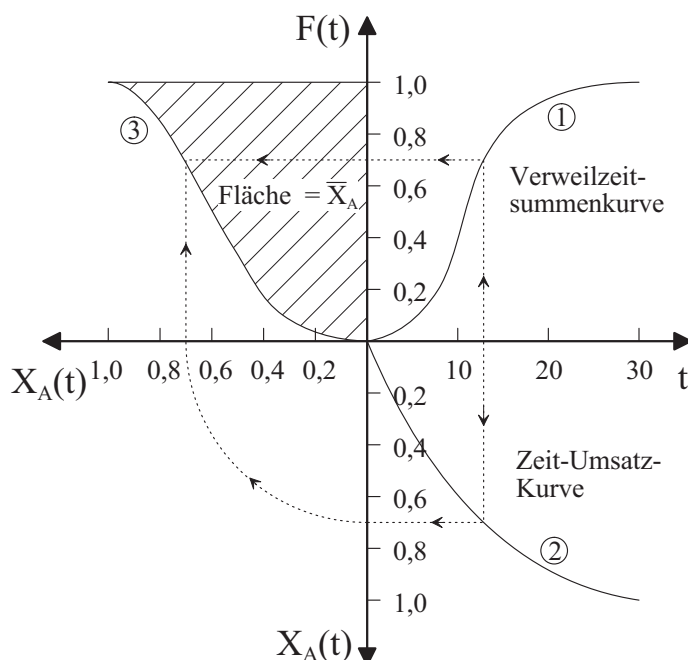


Abbildung 4.36.

$F(t)$  und der experimentell oder rechnerisch bestimmten Umsatz/Zeit-Beziehung.

Wird davon ausgegangen, daß in zwei gleich großen Volumenelementen des Reaktionsvolumens die verschiedenen Konzentrationen  $c_{A,1}$  und  $c_{A,2}$  des Reaktionspartners  $A$  bei Ablaufen einer **volumenbeständigen einfachen Reaktion n-ter Ordnung** vorliegen, so stellt sich bei **Mikrovermischung** die mittlere Konzentration

$$c_{A,\text{Mikro}} = \frac{c_{A,1} + c_{A,2}}{2} \quad (4.133)$$

in beiden Volumenelementen ein, und es folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_{\text{Mikro}} = k \frac{(c_{A,1} + c_{A,2})^n}{2^n}. \quad (4.134)$$

Bleiben die beiden Volumenelemente jedoch **vollständig segregiert**, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_{\text{Segr.}} = k \frac{[c_{A,1}^n + c_{A,2}^n]}{2}. \quad (4.135)$$

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten ist demnach

$$\frac{r_{\text{Segr.}}}{r_{\text{Mikro}}} = \frac{[c_{A,1}^n + c_{A,2}^n] 2^{n-1}}{(c_{A,1} + c_{A,2})^n} \quad (4.136)$$

Für Reaktionen erster Ordnung ist es gleichgültig für die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch für den Umsatz, ob Volumenelemente mit verschiedener Konzentration segregiert bleiben, oder eine Mikrovermischung stattfindet. Für Ordnungen größer 1 gilt  $r_{\text{Segr.}} > r_{\text{Mikro}}$ , d.h. es wird bei gleicher mittlerer Verweilzeit und vollständiger Segregation ein höherer Umsatz erreicht. Ist die Reaktionsordnung kleiner als 1, liefert das mikrovermischte Reaktionsvolumen den größeren Umsatz.

$$n = 1 : r_{\text{Segr.}}/r_{\text{Mikro}} = 1 \quad (4.137)$$

$$n > 1 : r_{\text{Segr.}}/r_{\text{Mikro}} > 1 \quad (4.138)$$

$$0 < n < 1 : r_{\text{Segr.}}/r_{\text{Mikro}} < 1 \quad (4.139)$$

Abbildung ?? zeigt den Umsatz  $X_A$  als Funktion der 1. Damköhlerzahl für eine Reaktion 0. Ordnung im mikrovermischten (Kurve A) und im segregierten Durchflußrührkessel (Kurve B). Zum Vergleich ist für eine Reaktion 1. Ordnung Kurve C eingetragen.

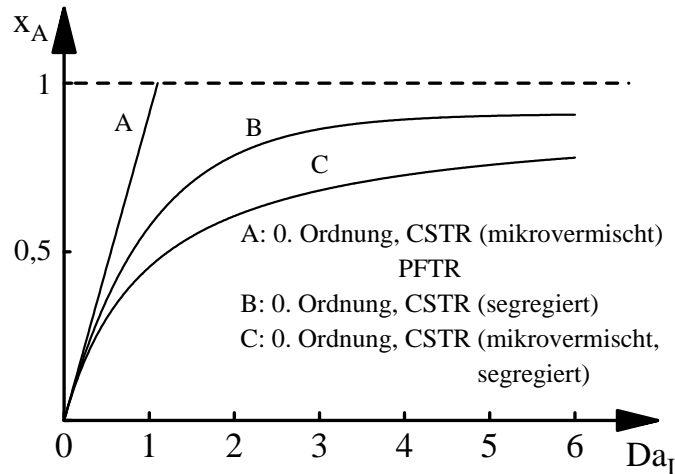


Abbildung 4.37.

Für eine Reaktion 2. Ordnung sind die Auswirkungen von Mikro- bzw. Makrovermischung auf den Umsatz wiedergegeben und die Beziehung (4.138) anschaulich dargestellt. Die Unterschiede zwischen mikrovermischten und vollständig segregiertem Reaktionsvolumen sind hierbei im Vergleich zur Reaktion 0. Ordnung bei kleinen Damköhlerzahlen nicht so gravierend.

In der folgenden Tabelle 10.3 sind Beziehungen für die Umsatzberechnung in einem Idealkessel bei vollständiger Segregation bzw. Mikrovermischung für verschiedene Reaktionsgruppen angegeben.

#### 4.8.2 Kaskadenmodell

Kann die experimentelle Verweilzeitverteilung des untersuchten Reaktors entsprechend dem Kaskadenmodell (4.7, 24) durch die Verweilzeitverteilung einer N-stufigen Kaskade angenähert werden, so erfolgt die Umsatzberechnung in der in ?? (Seite ??) geschilderten Weise.

In den folgenden Abbildungen ?? bzw. ?? ist für volumenbeständige einfache Reaktionen 1. bzw. 2. Ordnung das Verhältnis der mittleren Verweilzeit in der Kaskade zur mittleren Verweilzeit im idealen Strömungsrohr, das für konstante Zulaufbedingungen gleich dem Verhältnis der Reaktionsvolumina der beiden Reaktortypen ist, über dem Konzentrationsverhältnis  $c_A/c_{A,0}$  aufgetragen.

Soll z.B. eine Reaktion 2. Ordnung in einem Reaktor durchgeführt werden, dessen Verweilzeitverhalten einer 4-stufigen Kaskade entspricht ( $N=4$ ), so kann der erreichbare Umsatz  $X_A$  als Funktion der 1. Damköhlerzahl, die in Abbildung ?? als Parameter der gestrichelten Kurven enthalten ist, angegeben werden. Beispielsweise ergibt sich dann für  $Da_I = 20$  das Konzentrationsverhältnis  $c_A/c_{A,0} = 0.88$  und damit ein Umsatz von  $X_A = 92\%$ . Gleichzeitig erhält man für das genannte Beispiel die Information, daß das Reaktionsvolumen eines idealen Strömungsrohres um den Faktor  $1/1.8 = 0.56$  kleiner zu sein braucht, als das des angesprochenen realen Reaktors.

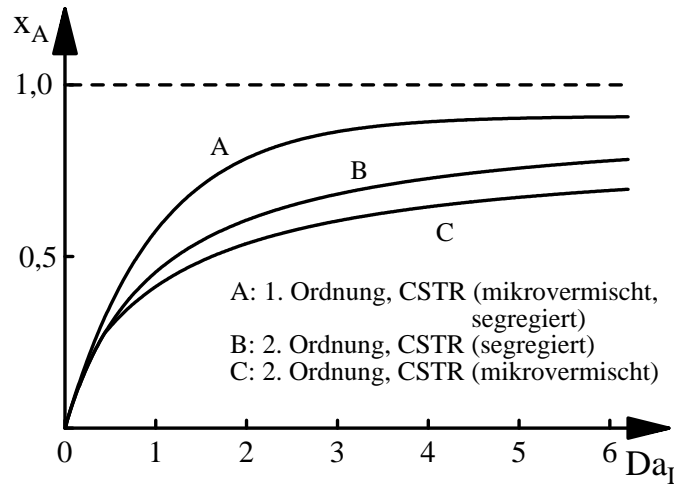


Abbildung 4.38.

### 4.8.3 Dispersionsmodell

Zur Berechnung des Umsatzes in technischen Rohrreaktoren, bei denen, wie im Kapitel 4.6.1 (Seite 21) bereits angesprochen, konvektive Vermischung in Strömungsrichtung, hervorgerufen durch Wirbelbildung und Turbulenz, unterschiedliche Verweilzeiten von Fluidelementen, verursacht durch eine ungleichförmige Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten über den Rohrquerschnitt, und die molekulare Diffusion zur axialen Vermischung beitragen, wird die Stoffbilanz des idealen Strömungsrohres (4.44)

$$\frac{L}{\tau} \frac{d c_i}{d z} = \nu_i r$$

ein Term für die axiale Dispersion entsprechend Gleichung (4.95) eingeführt:

$$-\frac{L}{\tau} \frac{d c_i}{d z} + D_{ax} \frac{d^2 c_i}{d z^2} + \nu_i r = 0 \quad (4.140)$$

Nach Einführen der dimensionslosen Länge  $Z = z/L$  ergibt sich für den Reaktionspartner  $A$  einer volumenbeständigen einfachen Reaktion  $n$ -ter Ordnung mit  $u_{ax} = L/\tau$

$$-\frac{d c_A}{d Z} + \frac{D_{ax}}{u_{ax} L} \frac{d^2 c_A}{d Z^2} = k \tau c_A^n \quad (4.141)$$

Berücksichtigt man (4.100)  $Bo = u_{ax} L/D_{ax}$ , so folgt

$$-\frac{d c_A}{d Z} + \frac{1}{Bo} \frac{d^2 c_A}{d Z^2} = k \tau c_A^n \quad (4.142)$$

und weiter nach Einsetzen des Umsatzes  $X_A$

$$\frac{d c_A}{d Z} - \frac{1}{Bo} \frac{d^2 c_A}{d Z^2} = k \tau c_{A,0}^{n-1} (1 - X_A)^n \quad (4.143)$$

Wird die 1. Damköhlerzahl eingesetzt, so erhält man die **Stoffbilanz für einen Rohrreaktor mit Axialdispersion (Rückvermischung) im stationären Betrieb für eine volumenbeständige einfache Reaktion  $n$ -ter Ordnung in dimensionsloser Form**



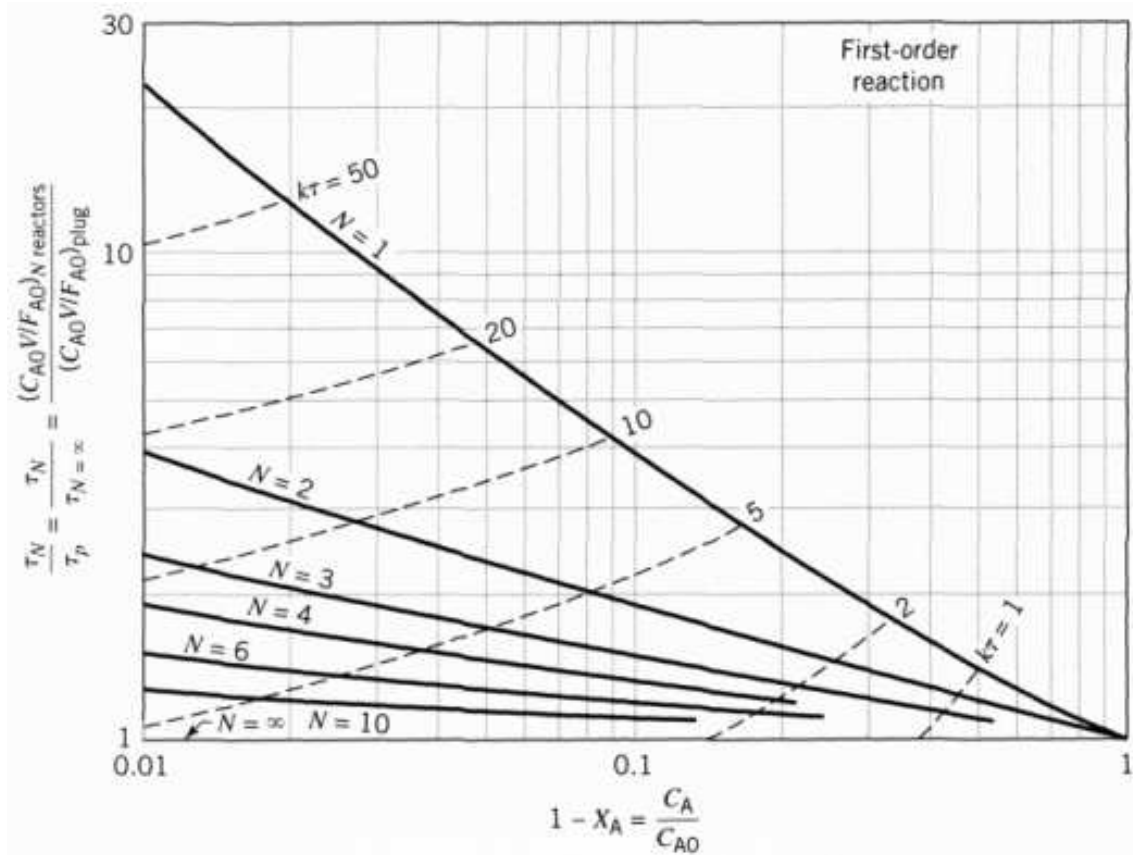


Abbildung 4.39.

$$\frac{dc_A}{dZ} - \frac{1}{Bo} \frac{d^2 c_A}{dZ^2} = Da_I (1 - X_A)^n \tag{4.144}$$

Für eine Reaktion 1. Ordnung geben **Wehner** und **Wilhelm** die Lösung dieser Differentialgleichung an

$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = 1 - X_A = \frac{4a e^{b/a}}{(1+a)^2 e^b - (1-a)^2 e^{-b}} \tag{4.145}$$

mit  $a = 1 + 4 \frac{Da_I}{Bo}$  und  $b = \frac{a Bo}{2}$

In den folgenden Abbildungen ?? bzw. ?? ist analog zu den Abbildungen ??/?? das Volumenverhältnis des realen zum idealen Strömungsrohr als Funktion des Konzentrationsverhältnisses  $c_A/c_{A,0}$  für Reaktionen 1. bzw. 2. Ordnung aufgetragen. Anstatt der Kesselzahl  $N$  ist hier  $1/Bo$  der Parameter der ausgezogenen Kurve.

Für große Bodensteinzahlen bzw. kleine Werte von  $Da_{ax}/uL$ , also geringe Rückvermischung, kann (4.145) vereinfacht werden:

$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = 1 - X_A = \exp\left(-k\tau + (k\tau)^2 \frac{1}{Bo}\right) \tag{4.146}$$

und mit (4.106)

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma_t}{\tau}$$

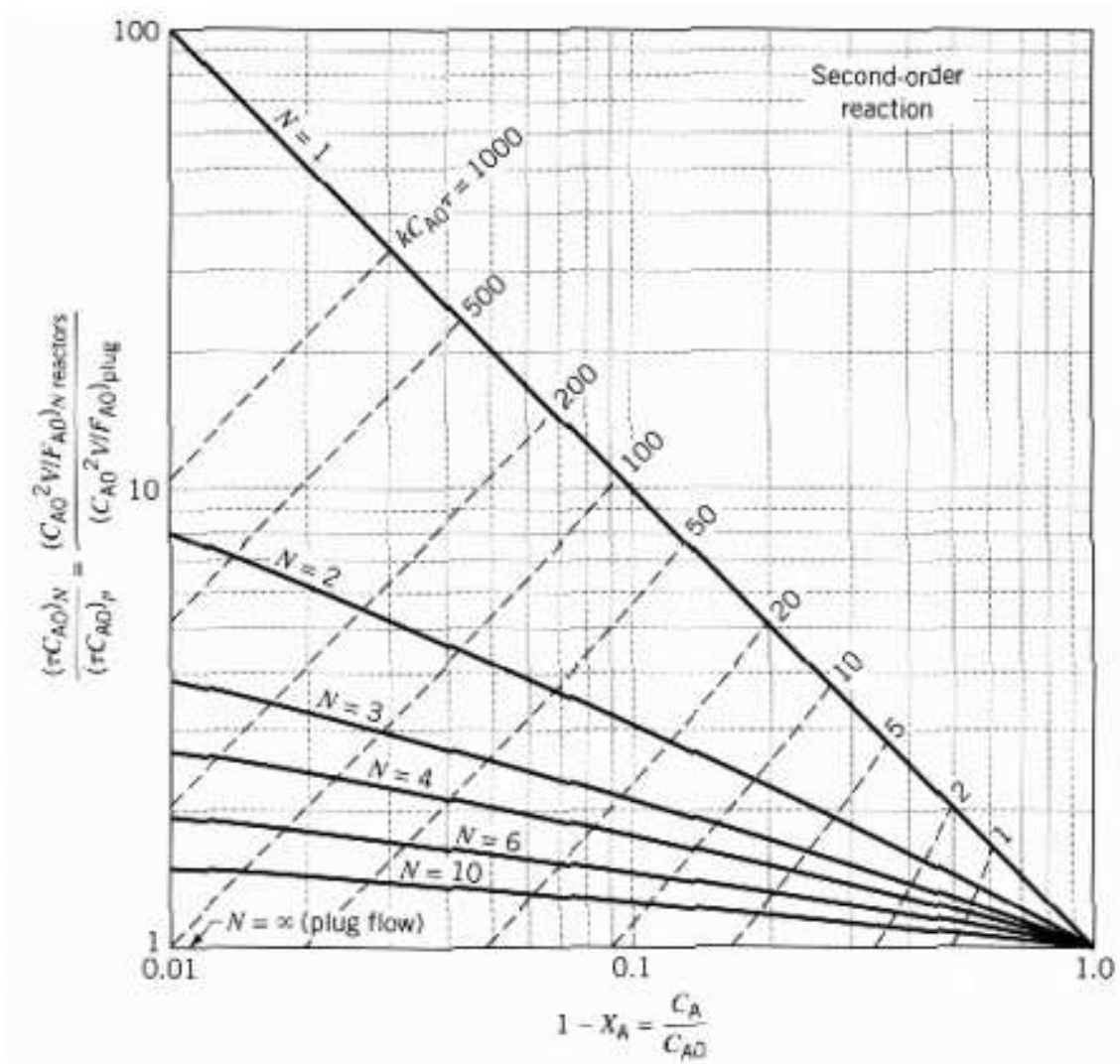


Abbildung 4.40.

und (4.105)

$$X_A = 1 - \exp\left(-k\tau + \frac{k^2\sigma_\theta^2}{2}\right) \tag{4.147}$$

Wird in der auf der Seite 22 beschriebenen Weise die Varianz  $\sigma^2$  aus den experimentellen Verweilzeitverteilungen des realen Reaktors bestimmt, so kann für eine einfache, volumenbeständige Reaktion 1. Ordnung der Umsatz  $X_A$  mit Hilfe der einfachen Beziehung (4.147) unmittelbar angegeben werden.

Die angegebene Näherung für Reaktionen erster Ordnung hat größere praktische Bedeutung. Axiale Vermischungseffekte spielen eine relativ große Rolle, wenn ein nahezu vollständiger Umsatz erwünscht ist, so daß der letzte Term in Gleichung (4.140), der die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt, klein wird. Im allgemeinen liegen die Reaktionspartner nicht in exakt stöchiometrischen Mengen vor. Wenn der Umsatz gegen 1 geht, ist daher die Konzentration der einen Komponente im Verhältnis zu den Konzentrationen der anderen Komponenten sehr klein. In vielen Fällen wird die **scheinbare** Reaktionsordnung unter diesen Bedingungen gleich 1, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration derjenigen Komponente proportional, deren Konzentration der begrenzende Faktor ist. Für solche Fälle ist Gleichung (4.145) bzw. (4.147) anwendbar.

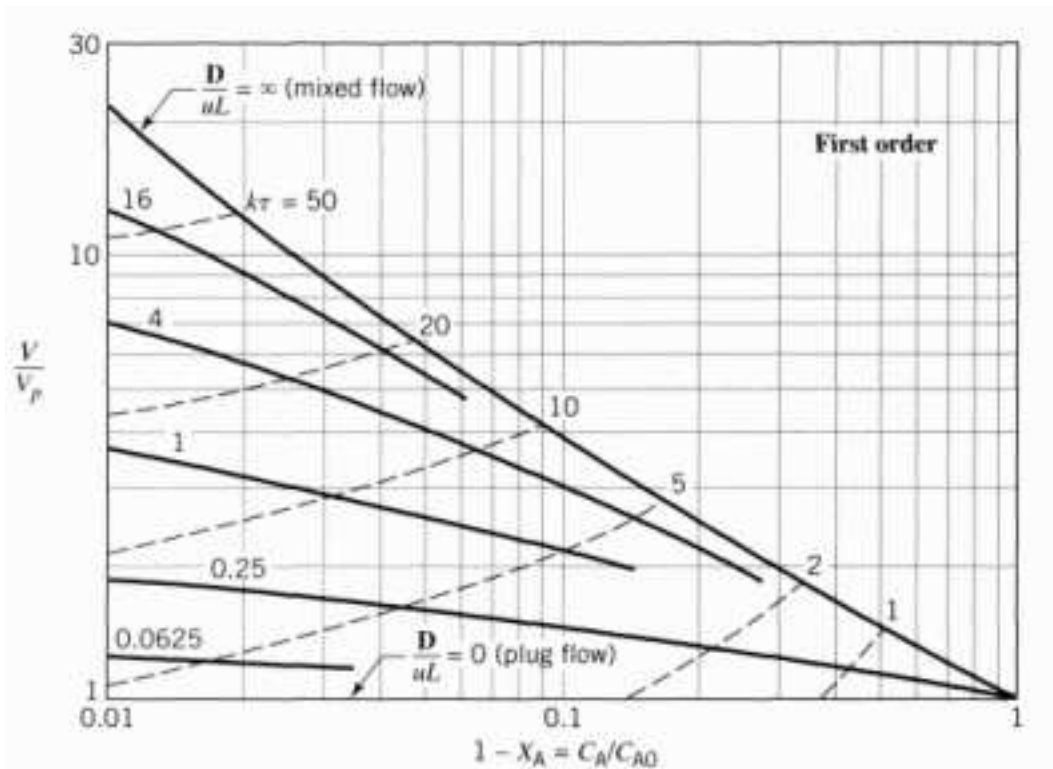


Abbildung 4.41.

## 4.9 Selektivitätsprobleme

Wenn zwei oder mehr Reaktionen nebeneinander ablaufen, was in der Praxis der technischen Umsetzungen die Regel ist, entsteht das **Problem der Selektivität**. Selektivität bedeutet, daß man die Ausbeute eines gewünschten Produktes relativ zu einem unerwünschten durch Wahl der Reaktionsbedingungen beeinflussen kann. Gelegentlich sind auch mehrere Produkte erwünscht (z.B. beim Cracken von Leichtbenzin zu Äthylen und Propylen), man möchte aber in der Lage sein, die relative Ausbeute dieser Produkte entsprechend der Nachfrage einzustellen. In anderen Fällen besteht das Problem einfach darin, die **Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden**.

**Die Selektivität ist nicht allein eine Frage der Reaktionskinetik**, - Selektivitätsprobleme wurden bei der Behandlung von Parallelreaktionen bereits angesprochen (vergleiche ??, Seite ??) - sondern **das Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier Reaktionen kann von den Strömungsbedingungen, dem Grad der Rückvermischung, dem Grad der Segregation usw. abhängen**.

Um die Selektivität hinsichtlich des gewünschten Produktes zu erhöhen, können unter bestimmten Voraussetzungen folgende Maßnahmen ergriffen werden:

1. gezielte Veränderung der Reaktandenkonzentration in der Reaktionsmasse,
2. Entfernen des gewünschten Produktes aus dem Reaktionsvolumen,
3. gezielte Änderung der Temperatur während der Umsetzung,
4. Einsetzen bestimmter Katalysatoren.

Im folgenden sollen nur Selektivitätsprobleme angesprochen werden, die bei **isothermer Reaktionsführung in homogener Phase** auftreten.

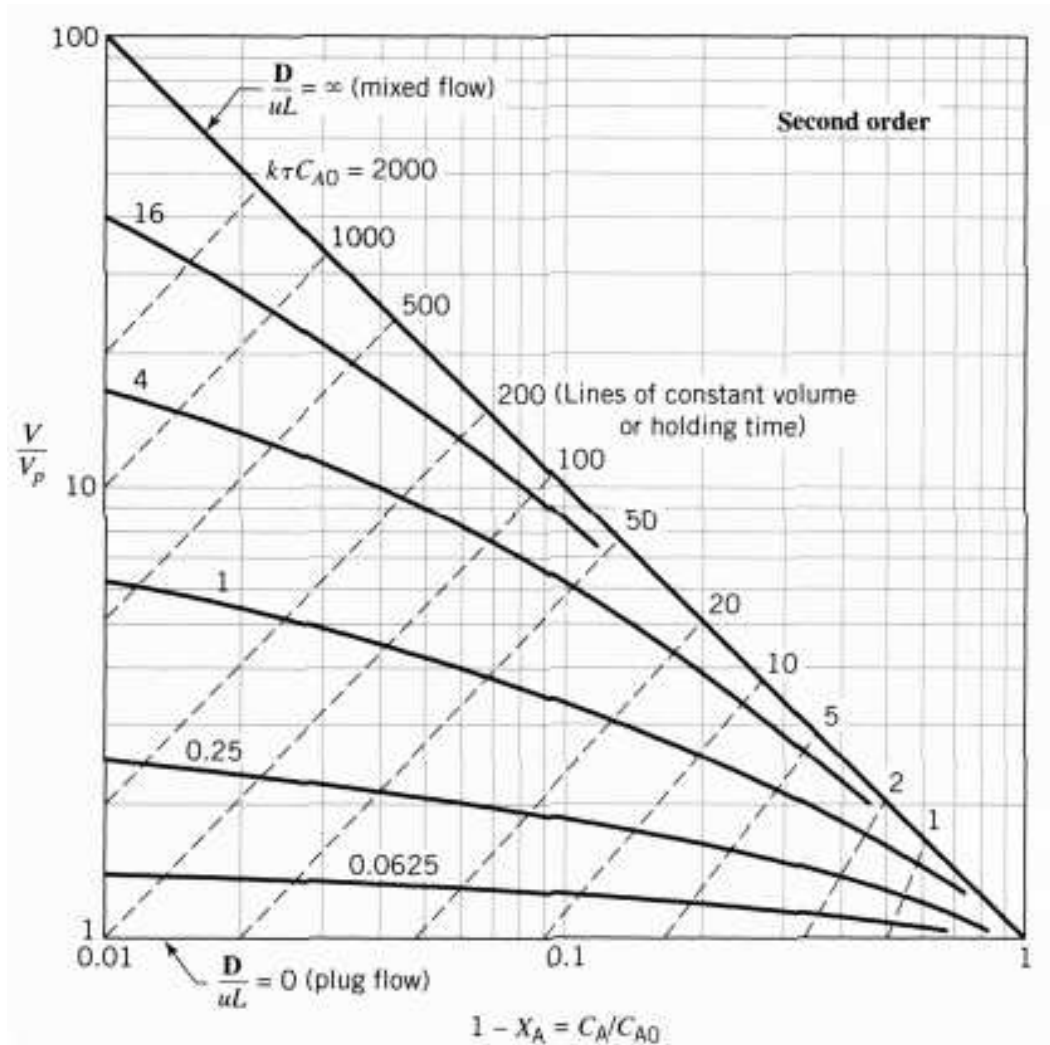


Abbildung 4.42.

Die Selektivität  $S_P$  wurde auf Seite ?? als Verhältnis der gebildeten Menge des gewünschten Produktes  $P$  zur umgesetzten Menge der Schlüssel- oder Unterschlußkomponente  $k$  definiert

$$S_P = \frac{|\nu_k|}{\nu_P} \frac{n_P - n_{P,0}}{n_{k,0} - n_k} = \frac{\nu_k}{\nu_P} \frac{n_P - n_{P,0}}{n_k - n_{k,0}} \quad (\text{Satzbetrieb})$$

$$S_P = \frac{|\nu_k|}{\nu_P} \frac{\dot{n}_P - \dot{n}_{P,0}}{\dot{n}_{k,0} - \dot{n}_k} = \frac{\nu_k}{\nu_P} \frac{\dot{n}_P - \dot{n}_{P,0}}{\dot{n}_k - \dot{n}_{k,0}} \quad (\text{Fließbetrieb})$$

$S_P$  ist die **gesamte oder integrale Selektivität** hinsichtlich des Produktes  $P$ . Wird die Umsetzung im Batchreaktor bzw. im idealen Strömungsrohr durchgeführt, ändert sich die Selektivität zeitlich bzw. örtlich, und es ist die Definition einer **augenblicklichen oder momentanen Selektivität** erforderlich:

$$\gamma_P = \frac{\nu_k \frac{dc_P}{dt}}{\nu_P \frac{dc_k}{dt}} = \frac{\nu_k dc_P}{\nu_P dc_k} \quad (\text{volumenbeständige Reaktion}) \quad (4.148)$$

Die integrale Selektivität ist das Mittel der über das gesamte Reaktionsvolumen integrierten momentanen Selektivität.

Für den kontinuierlich betriebenen Idealkessel, CSTR, ergibt sich wegen der örtlich und zeitlich konstanten Reaktandenkonzentration

$$S_{P,\text{CSTR}} = \gamma_{P,\text{CSTR}} \quad (4.149)$$

Für den **Satzbetrieb** und das **ideale Strömungsrohr** ist wegen der zeitlichen bzw. örtlichen Konzentrationsänderung anzusetzen:

$$\nu_k \int_{c_{P,0}}^{c_P} d c_P = \nu_P \int_{c_{k,0}}^{c_k} \gamma_P d c_k \quad (4.150)$$

Nach Lösen des Integrals auf der linken Seite der Gleichung und Einsetzen in ?? ergibt sich für **eine volumenbeständige Reaktion**

$$S_P = \frac{1}{c_k - c_{k,0}} \int_{c_{k,0}}^{c_k} \gamma_P d c_k \quad (4.151)$$

#### 4.9.1 Parallelreaktionen

Mit Hilfe eines einfachen Beispiels soll die Auswirkung der Wahl des Reaktortyps auf die Selektivität hinsichtlich des gewünschten Produktes  $P$  für folgende Parallelreaktionen erläutert werden



$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \text{ l/mol s}, c_{A,0} = 2 \text{ mol/l} \quad (4.154)$$

Es gelten die folgenden Zeitgesetze für volumenbeständige Reaktionen

$$\frac{d c_P}{d t} = k_1 c_A \quad (4.155)$$

$$-\frac{d c_A}{d t} = k_1 c_A + 2 k_2 c_A^2 \quad (4.156)$$

Daraus ergibt sich für die momentane Selektivität nach (4.148)

$$\gamma_P = -\frac{d c_P}{d c_A} = \frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + 2 k_2 c_A^2} = \frac{1}{1 + \frac{2 k_2}{k_1} c_A} \quad (4.157)$$

nach (4.149) ist dieser Ausdruck gleich der integralen Selektivität im kontinuierlich betriebenen Kessel

$$S_{P,\text{CSTR}} = \frac{1}{1 + \frac{2 k_2}{K_1} c_A} \quad (4.158)$$

Für das ideale Strömungsrohr ergibt sich nach Einsetzen in (4.151)

$$S_{P,\text{PFTR}} = \frac{1}{c_{A,0} - c_A} \int_{c_A}^{c_{A,0}} \frac{d c_A}{1 + \frac{2 k_2}{k_1} c_A} \quad (4.159)$$

und weiter nach Lösen des Integrals

$$S_{P,\text{PFTR}} = \frac{1}{c_{A,0} - c_A} \frac{k_1}{2 k_2} \ln \left[ \frac{1 + \frac{2 k_2}{k_1} c_{A,0}}{1 + \frac{2 k_2}{k_1} c_A} \right] \quad (4.160)$$

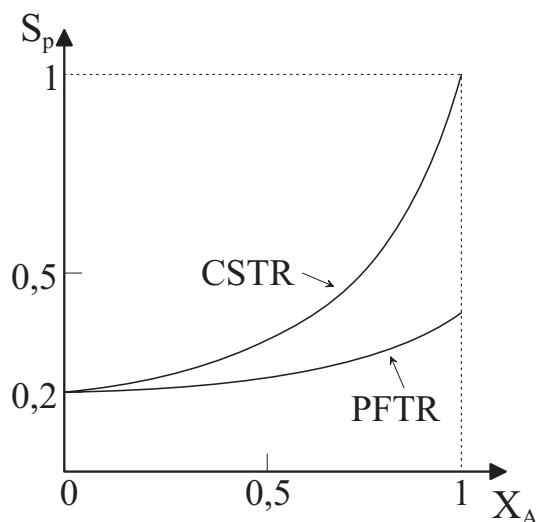


Abbildung 4.43.

Nach Einsetzen der Werte aus (??) kann die integrale Selektivität  $S_P$  als Funktion des Umsatzes  $X_A$  dargestellt werden (Abbildung ??).

Für das gewählte Beispiel, bei dem die Reaktionsordnung der gewünschten Reaktion geringer ist, als die der unerwünschten Reaktion, ist die Selektivität im Idealkessel für alle Umsätze größer, als im Idealrohr. Für den Umsatz 1 ist die Selektivität ebenfalls gleich 1.

**Die Selektivität im idealen Strömungsrohr entspricht einem integralen Mittel der momentanen Selektivität und ist deshalb bei niedrigerer Ordnung der erwünschten gegenüber der unerwünschten Reaktion für alle Umsätze geringer als im CSTR.**

In Abbildung ?? ist dieser Sachverhalt nochmals verdeutlicht. Entsprechend der Beziehung ??

$$\phi_P = S_P X_A$$

ergibt sich für einen bestimmten Umsatz  $X_A$  im CSTR die Selektivität  $S_P$  und damit die Ausbeute  $\phi_P$  als Fläche des karierten Rechtecks in der Zeichnung. Die Ausbeute  $\phi_P$  im PFTR entspricht der schraffierten Fläche unter der Selektivitätskurve (Integral in den Grenzen von 0 bis  $X_A$ ).

Soll umgekehrt im gewählten Beispiel  $P$  unerwünscht und die Nebenprodukte erwünscht sein, so ergibt sich der in der Abbildung ?? gezeigte Verlauf der Selektivität  $\gamma_{\text{Nebenprodukte}}$  als Funktion des Umsatzes. Während sich im Idealkessel die gleiche Ausbeute (karierte Fläche) einstellt, liegt die Ausbeute im PFTR (schraffierte Fläche) bei einer höheren Ordnung der erwünschten gegenüber der unerwünschten Reaktion höher als im CSTR. Für den Umsatz 1 hat die Selektivität im CSTR den Wert Null.

Allgemein läßt sich hieraus die Aussage ableiten:

**Bei isothermen Parallelreaktionen erhöht Rückvermischen die relative Ausbeute der Reaktion mit der niedrigsten Reaktionsordnung.**

#### 4.9.2 Folgereaktionen

Für eine offene Folgereaktion 1. Ordnung, wie sie in Kapitel ?? Seite ?? beschrieben ist, ??

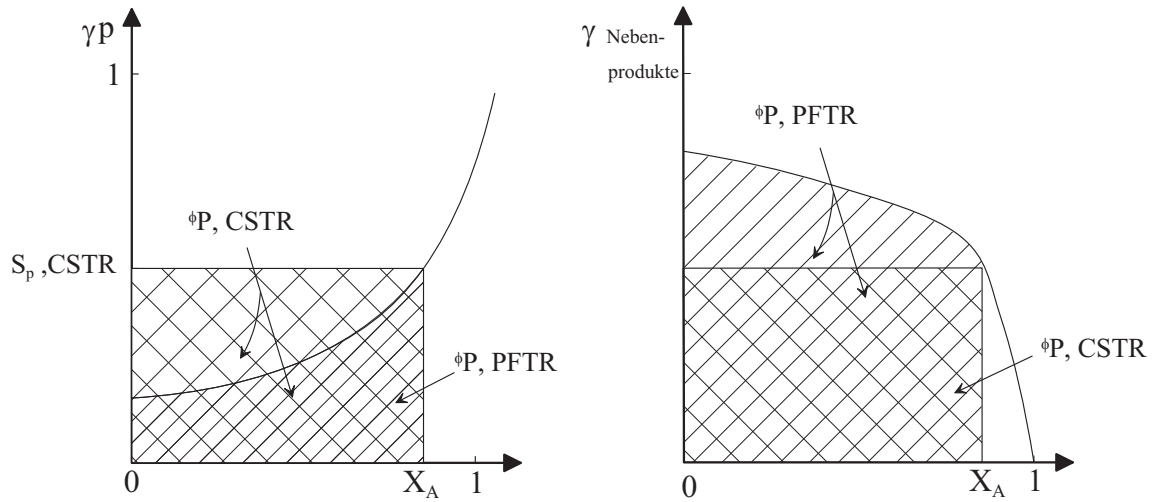
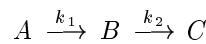


Abbildung 4.44.



ergeben sich im Satzbetrieb und im idealen Strömungrohr für die Konzentrationen  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  nach der Reaktionszeit  $t$  bzw. der mittleren Verweilzeit  $\tau$  die Beziehungen (??), (??) und (??). Für die auf die Anfangskonzentration  $c_{A,0}$  bezogene Konzentration des erwünschten Produktes  $B$  folgt nach (??)

$$\frac{c_B}{c_{A,0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \tag{4.161}$$

Als Bedingung für die höchste Ausbeute an  $B$  wird die Ableitung dieser Beziehung nach der Zeit gleich Null gesetzt:

$$\frac{d(c_B/c_{A,0})}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 \tau} + k_2 e^{-k_2 \tau}) \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.162}$$

Nach Umformen ergibt sich für die optimale mittlere Verweilzeit, bei der die höchste Ausbeute an  $B$  erreicht wird, analog (??)

$$\tau_{\text{opt,PFTR}} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_2 - k_1} \quad \text{für } k_1 \neq k_2 \tag{4.163}$$

und weiter nach Einsetzen von (4.163) in (4.161)

$$\frac{c_{B,\text{max,PFTR}}}{c_{A,0}} = \left[ \frac{k_1}{k_2} \right]^{k_2/(k_2 - k_1)} \tag{4.164}$$

für die maximale Ausbeute an  $B$ .

Aus der Stoffbilanz des stationären Idealkessels (CSTR) (4.60) folgt analog (4.62) für die Konzentration  $c_A$

$$c_A = c_{A,0} \frac{1}{1 + k_1 \tau} \tag{4.165}$$

Wird die Stoffbilanz in der gleichen Weise für das gewünschte Produkt  $B$  aufgestellt, so resultiert mit  $c_{B,0} = 0$

$$-\frac{c_{B,0}}{\tau} = -k_1 c_A + k_2 c_B \tag{4.166}$$

und nach Einsetzen von (4.165) ergibt sich

$$c_B = c_{A,0} \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (4.167)$$

Entsprechend (4.162) ist die Bedingung für die maximale Ausbeute an  $B$

$$\frac{d(c_B/c_{A,0})}{dt} \stackrel{!}{=} 0. \quad (4.168)$$

Nach dem Ausführen der Differentiation nach der Quotientenregel erhält man

$$1 - k_1 k_2 \tau_{opt}^2 = 0 \quad (4.169)$$

und damit

$$\tau_{opt,CSTR} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad \text{und} \quad \frac{c_{B,max,CSTR}}{c_{A,0}} = \frac{1}{\left[1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}\right]^2} \quad (4.170)$$

Der Vergleich zwischen den optimalen Verweilzeiten im PFTR (4.163) und CSTR (4.170) ergibt für das ideale Strömungsrohr die geringere optimale Verweilzeit

$$\tau_{opt,PFTR} < \tau_{opt,CSTR} \quad (4.171)$$

Die folgende Abbildung ?? zeigt das Verhältnis der maximalen Ausbeuten  $\Phi_B$  im Idealkessel zu der im idealen Strömungsrohr als Funktion des Logarithmus des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  zu  $k_1$  aufgetragen. Sind beide Geschwindigkeitskonstanten von gleicher Größenordnung, so beträgt die im CSTR maximal zu erzielende Ausbeute  $\Phi_{B,max}$  nur etwa  $2/3$  der im PFTR erreichbaren Ausbeute an  $B$ . Andererseits ergeben sich **nur geringe Selektivitätsunterschiede in den beiden Reaktortypen, wenn die Geschwindigkeitskonstanten um mehrere Größenordnungen auseinanderliegen.**

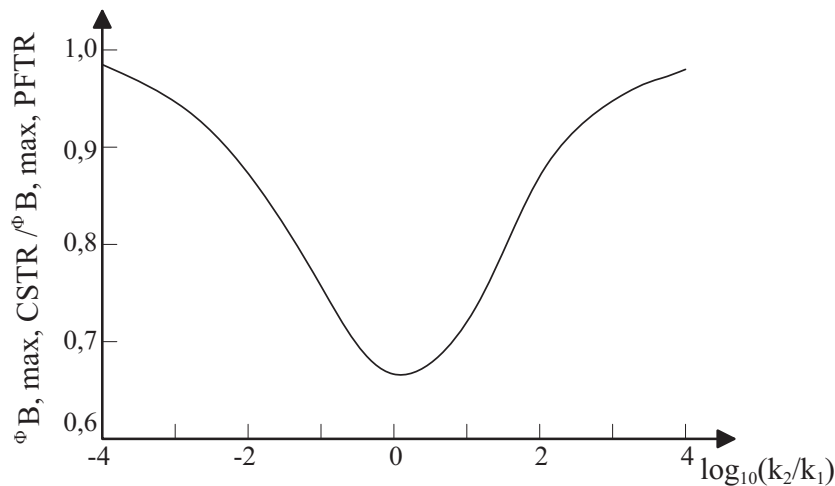


Abbildung 4.45.

Beim Vergleich zwischen Idealrohr und Idealkessel hinsichtlich der Selektivität ergeben sich für Folgereaktionen 1. Ordnung in beiden Reaktortypen die folgenden Schlussfolgerungen (Abb. ??):

$$\begin{aligned} &\text{für } X_A \rightarrow 0 \text{ bzw. } k_2/k_1 \rightarrow 0 \text{ folgt } S_B \rightarrow 1 \\ &\text{für } X_A \rightarrow 1 \text{ bzw. } k_2/k_1 \rightarrow \infty \text{ folgt } S_B \rightarrow 0 \end{aligned}$$



Für die zwischen den Grenzwerten liegenden Umsätze und Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten ist die Selektivität im idealen Strömungsrohr für alle Umsätze größer als im Idealkessel, wenn jeweils gleiche Werte für  $X_A$  und  $k_2/k_1$  verglichen werden. In der folgenden Abbildung ?? ist die Selektivität als Funktion des Umsatzes  $X_A$  für verschiedene Werte des Quotienten  $k_2/k_1$  aufgetragen.

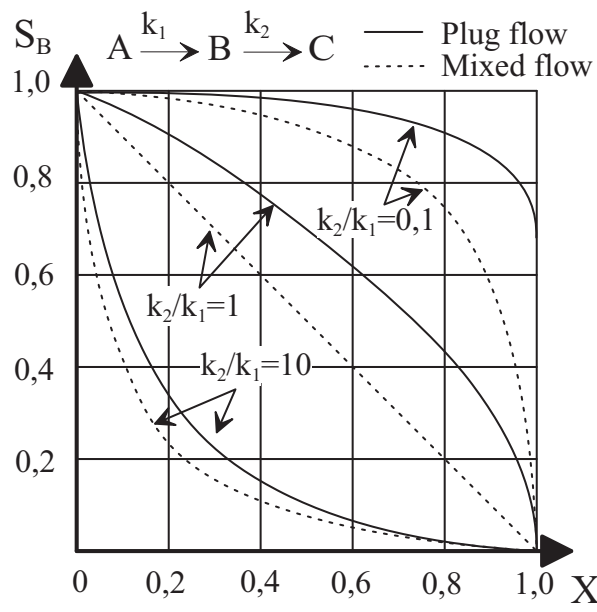


Abbildung 4.46.

Ist der erste Schritt, die Bildung des erwünschten Produktes  $B$ , der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktionsfolge, resultiert ein großer  $k_2/k_1$ -Wert und ein schneller Selektivitätsabfall mit wachsendem Umsatz. Im entgegengesetzten Fall des langsamen Produktverbrauches unter Bildung des unerwünschten Folgeproduktes  $C$  bleibt ein hoher Selektivitätswert bis zu hohen Umsätzen erhalten.

Allgemein gilt der Satz:

Rückvermischen setzt die Selektivität bei Folgereaktionen herab.