

Strömungszustände in Reaktoren – Verweilzeitverhalten –

1. Einleitung

Chemische Prozesse werden in der Technik entweder in kontinuierlich, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitenden Reaktoren durchgeführt. Bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung wird das Ausgangsgemisch zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Reaktor eingefüllt, nach Abschluss der Reaktion wird die gesamte Reaktionsmasse dem Behälter entnommen und aufgearbeitet. Die gesamte Reaktionsmasse unterliegt also der gleichen Reaktionsdauer. Dagegen unterscheidet sich im kontinuierlichen Betrieb die Aufenthaltsdauer der einzelnen Teilchen häufig sehr stark. Der kontinuierliche Betrieb (Fließbetrieb) ist dadurch gekennzeichnet, dass ständig ein konstanter Reaktandenstrom in den Reaktor eingespeist und ein adäquater Produktstrom abgeführt wird, so dass stationäre Bedingungen gewährleistet sind. Das heißt, es treten im bilanzierten Reaktionsvolumen keine zeitliche Akkumulationen auf. Innerhalb des Reaktors treten i. allg. Konzentrations-, Temperatur- und Druckgefälle (Konzentrationen bzw. Aktivitäten) auf, so dass (auf den Reaktionsraum bezogen) differentiell bilanziert werden muss.

Zur allgemeinen Charakterisierung der Aufenthaltsdauer in kontinuierlich arbeitenden Reaktoren wird die mittlere Verweilzeit als Quotient aus Reaktorvolumen und Volumenstrom

$$t = V_R / \dot{V} \quad (1)$$

eingeführt. Diese gibt einen Mittelwert der Verweilzeit aller Teilchen an, sagt aber über die Streuung der effektiven Verweilzeit der einzelnen Teilchen nichts aus. Die effektiven Verweilzeiten der einzelnen Teilchen, die gleichzeitig in den Reaktor eingespeist wurden, sind aufgrund von Vermischungseffekten (Rühren, hydrodynamische Strömungseffekte, Diffusion) über ein mehr oder weniger breites Zeitspektrum verteilt. Bei kontinuierlicher Prozessführung sind zwei Grenzfälle, die als ideale Strömungsverhältnisse bezeichnet werden, denkbar:

- a - eine vollkommene Vermischung der Reaktionsmasse im Reaktor (totale Rückvermischung)
- b - ein Durchströmen des Reaktors ohne axiale Vermischungseffekte (keine Rückvermischung)

Man bezeichnet die entsprechenden Reaktoren als ideal. Reaktoren mit totaler Rückvermischung werden als **Continuous Stirred-Tank Reactor** oder **Kontinuierlich betriebene Ideale RührKesselreaktoren** (CSTR oder KIK) und Reaktoren ohne Rückvermischung als **Plug Flow Reactor** oder **Kontinuierlich betriebene Ideale StrömungsRohrreaktoren** (PFR oder KIR) bezeichnet. Für diese idealen Reaktoren lassen sich die Verweilzeitverteilungen theoretisch herleiten. Reale Reaktoren zeigen aufgrund von ungenügender Vermischung, durch Totvolumina, „Kurzschlüsse“ sowie Dispersionseffekte oft starke Abweichungen vom idealen Verhalten. Die mathematische Beschreibung realer Reaktoren erfolgt über Modellvorstellungen. Dabei reicht es häufig aus, auf Modellvorstellungen zurückzugreifen, die mit nur einem Parameter den Grad der in den realen Reaktoren auftretenden (endlichen) Rückvermischung zu erfassen. Beispiele sind das Kaskadenmodell oder das Dispersionsmodell. Statistisch wird die Verteilung mit Hilfe der Momenten-Methode charakterisiert.

2 Definitionen

Gibt man zu einem bestimmten Zeitpunkt $t = 0$ eine bestimmte Menge von Molekülen (Markierungssubstanz, Tracer) in den zu untersuchenden Reaktor, so kann man am Ausgang des Reaktors die Konzentration des Spurstoffs in Abhängigkeit von der Zeit messen. Die relative Häufigkeit aller Moleküle gleicher effektiver Verweilzeit, dargestellt als Funktion der Zeit, wird als Verweilzeitsspektrum (Verweilzeitverteilung) bezeichnet. Man unterscheidet (siehe Abb. 1) zwischen der Verteilungsdichtefunktion $E(t)$ bzw. $E(\Theta)$ und der Verweilzeitssummenfunktion $F(t)$ bzw. $F(\Theta)$, wobei Θ die auf die mittlere Verweilzeit bezogene aktuelle Zeit darstellt:

$$\Theta = t / \bar{t} = t \cdot \dot{V} / V_R \quad (2)$$

Die Verteilungsdichtefunktion $E(\Theta)$ gibt den Bruchteil der ursprünglich bei $\Theta = 0$ eingebrachten Spurstoffmenge an, der die Prozesseinheit zwischen den Zeiten Θ und $\Theta + d\Theta$ verlässt. $E(\Theta)$ ist die Antwort eines Fließsystems auf die Dirac-Stoßfunktion $d(\Theta)$. Ein Dirac-Stoß wird dadurch erzeugt, dass einmalig zur Zeit $t = 0$ eine bestimmte Spurstoffmenge in die Strömung eingebracht wird*. Es gilt

$$\int_{\Theta_1}^{\infty} E(\Theta) \cdot d\Theta = 1 - \int_0^{\Theta_1} E(\Theta) \cdot d\Theta \quad (3)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{I_1} \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{I_2}$

I_1 gibt die zur Zeit Θ_1 noch im Reaktor vorhandene Spurstoffmenge an, während I_2 der Anteil ist, der den Reaktor zur Zeit Θ_1 bereits wieder verlassen hat.

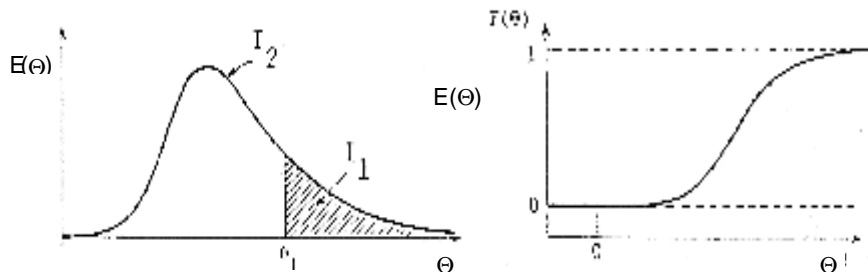


Abb. 1: Verteilungsdichtefunktion $E(\Theta)$ und Verteilungssummenfunktion $F(\Theta)$

Die Verteilungssummenfunktion stellt das Integral über $E(\Theta)$ dar, also

$$F(\Theta) = \int_0^{\Theta} E(\Theta) d\Theta \quad \text{beziehungsweise} \quad \frac{dF(\Theta)}{d\Theta} = E(\Theta) \quad (5)$$

$F(\Theta)$ wird häufig auch als Übergangsfunktion bezeichnet, da sie das Verhältnis von Eingangs- zu Ausgangsgrößen (z. B. c_A/c_{A0}) darstellt und den Übergang in einen neuen stationären Zustand beschreibt.

* Eine andere Testfunktion ist die Sprungfunktion. Bei der Sprungfunktion $U(\Theta)$ wird der Spurstoff ab $\Theta = 0$ stetig in die Strömung am Reaktoreingang eingespeist

3. Analyse idealer Reaktoren

Den Stoffstrom durch einen chemischen Reaktor kann man durch eine Massenbilanz erfassen. Im allgemeinen Fall lautet die Massenbilanz

$$\left| \begin{array}{l} \text{Akkumulation} \\ \text{im Bilanzraum} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} \text{Transport in} \\ \text{das System} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{l} \text{Transport aus} \\ \text{dem System} \end{array} \right| \pm \left| \begin{array}{l} \text{Quellen oder} \\ \text{Senken} \end{array} \right| \quad (6)$$

Das Glied „Quellen oder Senken“ berücksichtigt Änderungen durch chemische Reaktionen. Im stationären Zustand entfällt der Akkumulationsterm.

Bei den kontinuierlichen Prozessen, die hier nur interessieren, unterscheidet man bekanntlich zwei ideale Grenzfälle, die zwei extremen Durchmischungszuständen entsprechen.

3.1 Der ideale Rührkessel (CSTR, KIK)

Innerhalb der Reaktionsmischung herrscht definitionsgemäß vollständige Durchmischung. Es treten keine Konzentrations- und Temperaturgradienten auf, so dass die Konzentration im Reaktor gleich der Auslaufkonzentration ist. Deshalb wird für den idealen Rührkessel die Bilanz über den gesamten Reaktor aufgestellt (integrale Bilanz entsprechend Abb. 2).

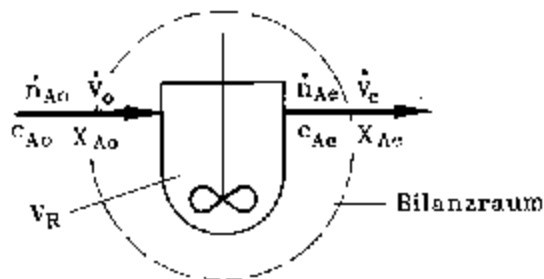


Abb. 2: Massenbilanz für einen Rührkessel

Allgemein lautet die auf das Reaktionsvolumen V_R bezogene Bilanzgleichung für eine Komponente i :

$$V_R \frac{dc_i}{dt} = c_{i,0} \cdot \dot{V}_0 - c_i \cdot \dot{V} + V_R \cdot r_i \quad (7)$$

Bei den Verweilzeitmessungen, bei denen ein nicht reagierender Tracer stoßartig eingegeben und am Ausgang des Reaktors als Funktion der Zeit detektiert wird, vereinfacht sich die Gleichung (7) und lautet nach Einführung der mittleren Verweilzeit:

$$t \cdot \frac{dc_i}{dt} = c_{i,0} - c_i \quad (8)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (2) und Trennung der Variablen erhält man:

$$\frac{dc_i}{d\Theta} = c_{i,0} - c_i \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dc_i}{c_{i,0} - c_i} = d\Theta \quad (9)$$

Durch Integration
$$\int_0^{c_i} \frac{dc_i}{c_{i,0} - c_i} = \int_0^{\Theta} d\Theta \quad (10)$$

folgt als Lösung:

$$-\ln(c_{i,0} - c_i) \Big|_0^{c_i} = +\Theta \quad \Leftrightarrow \quad \ln\left(1 - \frac{c_i}{c_{i,0}}\right) = -\Theta$$

$$\Leftrightarrow \frac{c_i}{c_{i,0}} = 1 - e^{-\Theta} = F(\Theta) \quad (11)$$

Das ist die Summenfunktion oder Übergangsfunktion für den idealen Rührkessel. Durch Differenzieren von Gleichung (11) nach der Zeit erhält man die Dichte der Exponentialverteilung, die das Verweilzeitspektrum beschreibt (Gleichung 12). Abb. 3 zeigt die graphische Darstellung der entsprechenden Kurvenverläufe.

$$\frac{dF}{d\Theta} = \frac{1}{c_{i,0}} \frac{dc_i}{d\Theta} = \frac{d(1 - e^{-\Theta})}{d\Theta} = e^{-\Theta} = E(\Theta) \quad (12)$$

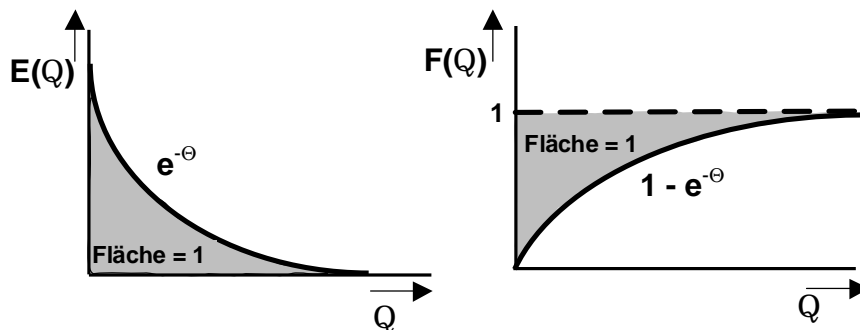


Abb. 3: VWZ-Verhalten des idealen Rührkessels

3.2 Das ideale Strömungsrohr (PFR, KIR)

Das ideale Strömungsrohr zeichnet sich dadurch aus, dass aufgrund der sehr schnellen Strömung keinerlei Rückvermischung möglich ist. Turbulenzen können sich nur in radialer Richtung ausbilden und sind dabei derart intensiv, dass in radialer Richtung keine Konzentrations- und Temperaturgradienten auftreten. Ein derartiges Strömungsverhalten wird als pfropfenartig (plug flow) bezeichnet und lässt sich bei hohen *Reynoldts*-Zahlen sowohl in einem zylindrischen Rohrreaktor als auch in einem Festbettreaktor mit hoher Strömungsgeschwindigkeit des Fluids im Zwischenkornvolumen erzielen. Da die axiale Rückvermischung ausgeschlossen ist, wird ein am Eingang aufgebrachtes Störsignal (Diracstoß) am Reaktorausgang mit einer Zeitverzögerung von $t = \tau$ bzw. $\Theta = 1$ exakt reproduziert. Es gilt:

$$E(\Theta) = 0 \quad \text{für} \quad \Theta \neq 1$$

$$E(\Theta) = \infty \quad \text{für} \quad \Theta = 1$$

$$F(\Theta) = 0 \quad \text{für} \quad \Theta < 1$$

$$F(\Theta) = 1 \quad \text{für} \quad \Theta \geq 1$$

Aufgabe: Stellen Sie das Verweilzeitverhalten des idealen Strömungsrohrs graphisch dar!

4. Modelle zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens realer Reaktoren

Reale Reaktoren weichen in ihrem Verweilzeitverhalten oft stark von dem der idealisierten Reaktormodelle ab. Die VWZ-Verteilung liegt i. allg. zwischen den Extremfällen der vollständigen Vermischung (CSTR, KIK) und gar keiner axialen Durchmischung (PFR, KIR). Zur Erfassung realer Reaktoren wurden zahlreiche Modellvorstellungen erstellt. Sehr verbreitet sind das Kaskadenmodell und das Dispersionsmodell, die jeweils nur einen Modellparameter benötigen. Bevor diese Modelle vorgestellt werden, soll die (statistische) Momentenmethode erläutert werden, die zur Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens geeignet ist.

4.1 Momentenmethode

Ein nützliches Hilfsmittel zur Interpretation und Charakterisierung von Verteilungen stellen die Momente dar. Bei den Momenten handelt es sich um Zahlenwerte, die nach der Statistik wie folgt definiert sind:

Wenn die Dichte der Verteilungsfunktion $f(t)$ ist, dann heißt $M_k^* = \frac{\int_0^{\infty} t^k c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt}$ das k -te Moment.

Die Momente werden unter Berücksichtigung eines Bezugswertes berechnet. Als Bezugswerte dienen der Koordinatenursprung (bei der Berechnung der **Anfangsmomente**[#]) oder der Erwartungs- bzw. der Mittelwert (bei der Berechnung der **Zentralmomente**). Die Werte von k geben an, ob (bei $k = 1$) die Entfernung des Erwartungs- oder Mittelwertes (m) vom Bezugswert, die Streuung um den Bezugswert (bei $k = 2$) oder die Schiefe und Wölbung berechnet werden. Ist die Zeit der Laufparameter, stellt das erste Anfangsmoment die mittlere Verweilzeit dar:

$$k = 1 \quad \curvearrowright \quad M_1^* = m = \text{mittlere Verweilzeit } (\tau).$$

Zentralmomente werden auf das 1. Anfangsmoment $M_1^* = \mu$ bezogen:

$$M_k = \frac{\int_0^{\infty} (t - m)^k c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (13)$$

Wichtig ist insbesondere das 2. Zentralmoment. Es ist ein Maß für die Streuung um den Mittelwert und wird als Varianz s^2 bezeichnet ($M_2 = s^2$). Auch höhere Zentralmomente werden zu Charakterisierungen von Verteilungen herangezogen (M_3 ist Schiefe, $M_4 =$ Wölbung).

Im Falle einer diskreten Verteilung ist

$$m = \frac{\sum [t_i c(t_i) \Delta t_i]}{\sum [c(t_i) \Delta t_i]} \quad \text{bzw.} \quad s^2 = \frac{\sum [(t_i - m)^2 c(t_i) \Delta t_i]}{\sum [c(t_i) \Delta t_i]} \quad (14)$$

[#] Anfangsmomente werden durch ein hochgestelltes * gekennzeichnet. M_1^* bezeichnet das erste Anfangsmoment.

Bei äquidistanten Stützstellen ($\Delta t = \text{const.}$) gilt:

$$m = \frac{\sum [t_i c(t_i)]}{\sum c(t_i)} \quad \text{bzw.} \quad s^2 = \frac{\sum [t_i^2 c(t_i)]}{\sum c(t_i)} - m^2 \quad (15)$$

Mit Hilfe der experimentell bestimmten Werte für die Momente lassen sich reale Reaktoren bezüglich des Verweilzeitverhaltens charakterisieren. Dabei gilt für die idealen Reaktoren:

$$s_{\Theta}^2(\text{CSTR})=1 \quad \text{und} \quad s_{\Theta}^2(\text{PFR})=0$$

wobei s_{Θ}^2 die auf Θ (siehe Gleichung 2) bezogene Varianz darstellt und es gilt:

$$s_{\Theta}^2 = \frac{S^2}{t^2} \quad (16)$$

4.2 Kaskadenmodell

Eine Kaskade besteht aus N volumengleichen Kesseln, die ideal durchgemischt sind (s. Abb. 4). Der Strom fließt (entsprechend der Reihenschaltung) durch die hintereinander geschalteten Kessel. Ein Rückfluss zwischen den Kesseln ist ausgeschlossen!

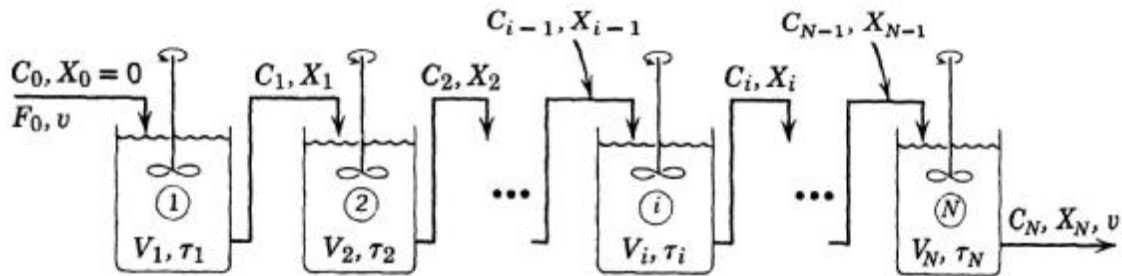


Abb. 4: Kaskade

N ist der Modellparameter des Kaskadenmodells und kann zwischen 1 und ∞ variieren, darf dabei allerdings nur ganze Zahlenwerte annehmen. Bei $N = 1$ liegt vollständige Rückvermischung in nur einem Kessel vor. Dies entspricht dem idealen Rührkessel. Bei $N = \infty$ wird das Reaktorvolumen in unendlich viele Einzelkessel, zwischen denen es keine Rückvermischung gibt, aufgeteilt. Das entspricht dem idealen Strömungsrohr. Nimmt N endliche Werte größer 1 an, kann das Verweilzeitverhalten bei endlicher Rückvermischung modellartig erfasst werden. Die Bilanz über den i -ten Kessel (siehe Abb. 4) lautet:

$$\frac{1}{N} \frac{dc}{d\Theta} = c_{i-1} - c_i \quad (17)$$

Daraus lässt sich die Verteilungsdichtefunktion berechnen. Für den letzten Kessel ($i = N$) ergibt sich:

$$E(\Theta) = \frac{c_N(\Theta)}{c_0} = \frac{N^N}{(N-1)!} \Theta^{N-1} e^{-N\Theta} \quad (18)$$

Der Konzentrationsverlauf innerhalb des Reaktors und $E(\Theta)$ sind in Abb. 5 für verschiedene N aufgetragen.

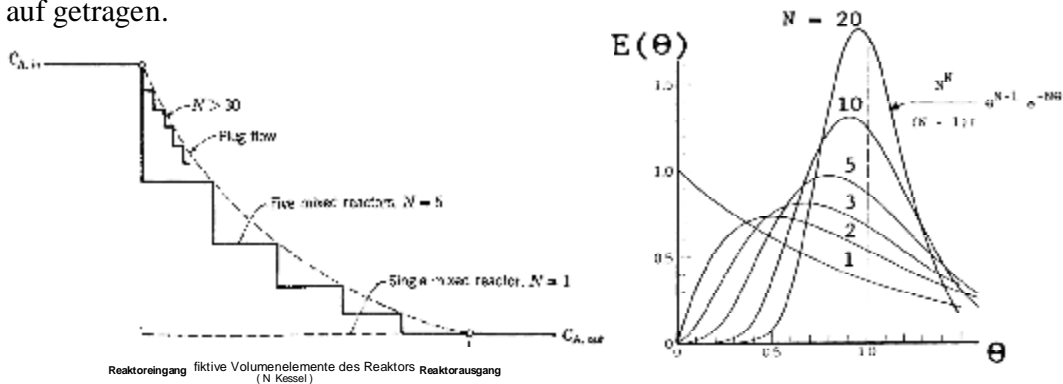


Abb. 7: Kaskadenmodell: Konzentrationsverlauf innerhalb des Reaktors und Verteilungsdichte in Abhängigkeit von der Anzahl der Rührkessel (N)

Für das Maximum der $E(\Theta)$ -Funktion findet man aus der Bedingung

$$\frac{dE(\Theta)}{d\Theta} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Theta_{\max} = \frac{N-1}{N} \quad (19)$$

und für die Varianz des Kaskadenmodells gilt

$$s_{\Theta}^2 = 1/N \quad (20)$$

Die Gleichungen (19) und (20) sind in Verbindung mit Gleichung (15) äußerst nützlich. Sie erlauben es, aus einer für einen realen Reaktor aufgenommenen Verweilzeitkurve die mittlere Verweilzeit und die äquivalente Kesselzahl zu ermitteln.

4.2 Das axiale Dispersionsmodell (ADM)

Durch verschiedene Phänomene (Zirkulation – endliche Rückvermischung, Mischzellenbildung, Toträume, unterschiedliche Relativgeschwindigkeit strömender Phasen, Rand- oder Zentralgängigkeiten etc.) treten innerhalb der Reaktoren Vermischungseffekte auf. Diese Effekte lassen sich vielfach makroskopisch durch einen globalen Dispersionskoeffizienten D erfassen. Dieser wird analog dem Fickschen Ansatz (Diffusionskoeffizient) formuliert, das heißt, für den Dispersionsstrom j_D gilt im eindimensionalen (axiale Richtung) Fall

$$j_D = -D \frac{dc}{dx} \quad (21)$$

Dabei setzt sich der Dispersionskoeffizient D streng genommen aus den molekularen und turbulenten Diffusionskoeffizienten zusammen. Die Grenzen der Beschreibbarkeit der Dispersionserscheinungen lassen sich verstehen, wenn die der molekularen Diffusion und der Dispersion zugrundeliegenden Ursachen und Transportmechanismen in Betracht gezogen werden. Eine Gegenüberstellung gibt die folgende Tabelle:

Gegenüberstellung: Diffusion – Dispersion

	Diffusion	Dispersion
Ursache	Streben nach max. Unordnung, Entropiemaximum	„Störungen“ der Konvektion, Geschwindigkeitsprofile, Mischzellenbildung
Transportmechanismus	Molekularbewegung	Mikro- und Makroturbulenzen
Wirkung	molekülspezifisch	nicht spezifisch
Größenordnung der Einzelschritte	mittlere freie Weglänge	charakteristische Apparateabmessung (Rohr-, Korn-, Blasendurchmesser)

Wegen $D_{turb} \gg D_{molek}$ (dies gilt fast immer) ist der Anteil der molekularen Diffusion zu vernachlässigen.

Die Anwendbarkeit des Dispersionsmodells erlaubt neben der Beschreibung der Kontinuumsströmung auch das Erfassen von Konzentrationsprüngen, die an den Reaktorgrenzen (Eingang, Ausgang) als Funktion des Dispersionskoeffizienten zu berechnen sind (Einparametermodell). Typischer Weise werden diese Phänomene am Beispiel des Strömungsrohrreaktors mit überlagerter axialer Dispersion erklärt. Entsprechend dem Modell des idealen Strömungsrohrs wird der Reaktor kontinuierlich durchströmt (Kontinuumsströmung). Die Rückvermischung, die beim PFR ausgeschlossen wird, wird im axialen Dispersionsmodell durch den die Kontinuumsströmung überlagernden Dispersionsstrom beschrieben. Dabei muss zwischen “offenen“ und “geschlossenen“ Reaktoren[#] unterschieden werden (Abb. 8).

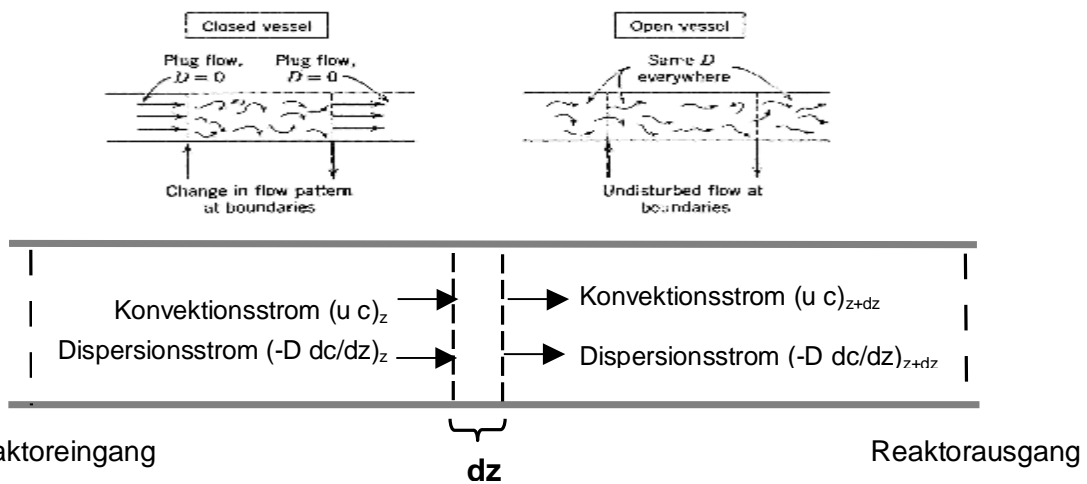


Abb. 8: Bilanzierung nach dem ADM

Die Bilanzierung über ein Volumenelement liefert nach Abb. 8

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z} \quad (22)$$

[#] Beide Reaktortypen sind bezüglich der Konvektionsströmung offen (kontinuierlich betriebene Reaktoren); wie die Abb. 8 zeigt, bezieht sich die Unterscheidung lediglich auf den Dispersionsstrom

Mit $Z = z/L$, $C = c/c_0$ und $\Theta = t/t = t \cdot u/L$ folgt

$$\frac{\partial C}{\partial \Theta} = \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (23)$$

Die Gleichung (23) ist durch die Einführung der Normierungen und der Bodensteinzahl dimensionslos. Die Bodensteinzahl Bo ist als Verhältnis zwischen Konvektionsstrom und Dispersionsstrom definiert, charakterisiert das Maß der Rückvermischung und lässt sich wie folgt berechnen

$$Bo = \frac{uL}{D} \quad (24)$$

Für die Grenzfälle des Vermischungsverhaltens gilt:

CSTR: $D \rightarrow \infty \Rightarrow Bo \rightarrow 0$

PFR: $D \rightarrow 0 \Rightarrow Bo \rightarrow \infty$

Die Lösung für den beidseitig offenen Reaktor (Dispersion geht über die Reaktorgrenzen hinaus, z. B.: Verweilzeitverhalten in einem Fluss) mit der Dirac-Funktion am Eingang liefert:

$$s_{\Theta}^2 = 2 / Bo \quad (26)$$

Für den endlichen Reaktor (beidseitig geschlossen = der Dispersionsstrom setzt am Reaktoreingang ein; keinerlei Rückvermischung über den Reaktorausgang hinaus) ist, wie beim Kaskadenmodell, die VWZ-Verteilung nicht symmetrisch. Für die Varianz gilt in diesem Fall

$$s_{\Theta}^2 = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} (1 - e^{-Bo}) \quad (25)$$

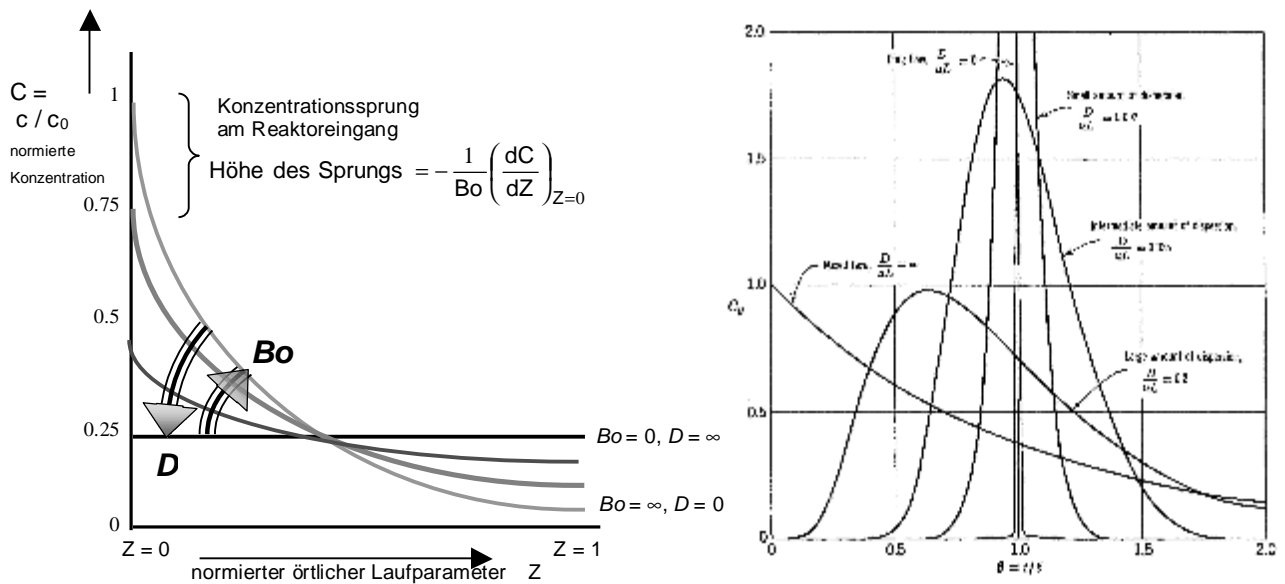


Abb. 9: Axiales Dispersionsmodell: Konzentrationsverlauf innerhalb des Reaktors und Verteilungsdichte in Abhängigkeit vom Dispersionskoeffizienten (D) bzw. von der Bodensteinzahl (Bo)

5. Verweilzeitverhalten in typischen Reaktorbauarten

In der chemischen Industrie ist die Verwendung von diskontinuierlich, halbkontinuierlich und kontinuierlich betriebenen Reaktoren gebräuchlich.

Beim **diskontinuierlichen Betrieb**, auch als satz- oder chargenweiser Betrieb bezeichnet, wird die Reaktionsphase absatzweise ein- und ausgetragen. Die für das Füllen, Entleeren und Reinigen der Reaktoren entstehenden Zeiten werden als Totzeit bzw. als Standzeit bezeichnet, da hier keine Reaktion abläuft. Das Auftreten von Totzeiten stellt einen großen Nachteil des diskontinuierlichen Betriebs dar.

Weitere Nachteile sind:

- Ein großer Personalaufwand, der für die Überwachung, Reinigung und für das Füllen und Leeren notwendig ist,
- Die für das Bedienungspersonal anfallenden Arbeiten sind körperlich anstrengend und bedingen oft eine aufwendige Schutzkleidung,
- Werden Reaktionen bei erhöhter Temperatur durchgeführt, muss der Reaktor häufig hochgeheizt und abgekühlt werden. Dieses bedingt:
 - einen höheren Energieaufwand
 - zusätzliche Totzeiten
 - eine Gefahr durch Überheizen in der Anfahrphase

Als Vorteile sind herauszustellen:

- Die Herstellung verschiedenartiger Produkte (z. B.: unterschiedlicher Farben), ist unter Verwendung des selben Reaktors möglich
- Trotz der Gefahr beim Hochheizen gewährleistet der diskontinuierliche Betrieb mehr Sicherheit bei der Herstellung explosiver Stoffe (Sprengstoffe müssen in diskontinuierlicher Fahrweise hergestellt werden).
- Beim Auftreten extremer Förderprobleme (zusammenbackende Feststoffe, zähe Teige, Schäume etc.) ist eine kontinuierliche Fahrweise nicht möglich.

Typische Reaktoren für den diskontinuierlichen Betrieb sind offene Bottiche bzw. Tiegel, geschlossene Tanks und Autoklaven. Zur vollständigen Vermischung der Reaktionsphase während des Aufheizens und der Reaktionszeit werden i. allg. Rührer verwendet. Da die gesamte Reaktionsphase die gleiche Zeit im Reaktor verbleibt, tritt keine Streuung der Verweilzeit auf.

Bei der **halbkontinuierlichen Fahrweise** wird ein Reaktand vorgelegt, während ein zweiter Reaktand während der Reaktionszeit kontinuierlich zugegeben oder aber ein Produkt kontinuierlich abgezogen wird. Durch das kontinuierliche Zugeben eines Reaktanden wird dessen Konzentration während der Reaktionszeit klein gehalten. Dadurch kann beispielsweise beim Auftreten unerwünschter Folge- und Parallelreaktionen die Selektivität zugunsten des gewünschten Produkts verändert werden. Das kontinuierliche Abziehen eines Produkts bewirkt bei reversiblen Reaktionen eine Störung der Gleichgewichtseinstellung und damit eine Erhöhung des Umsatzes. Darüber hinaus kann durch das kontinuierliche Abziehen eines Produkts eine Temperaturlenkung erzielt werden. Als Reaktoren werden ebenfalls Rührbehälter oder aber Blasensäulen verwendet. Das Verweilzeitverhalten muss für die verschiedenen Reaktanden und Produkte getrennt ermittelt werden.

Bei der **kontinuierlichen Fahrweise**, auch Fließbetrieb genannt, wird der Reaktandenstrom kontinuierlich in den Reaktor eingeleitet und ein Produktstrom abgezogen. Der Produktstrom enthält in der Regel neben dem gewünschten Produkt auch Nebenprodukte, nicht umgesetzte Reaktanden und Begleitstoff (Inertstoffe, Puffersubstanzen, Katalysatoren). Zur Gewährleistung einer kontinuierlichen Fahrweise ist die Einhaltung stationärer Bedingungen wichtig. Das bedeutet, dass die Prozessparameter (Konzentrationen, Temperatur und Druck) zeitlich (nicht örtlich!) konstant sind. Bei der Massenbilanz entfällt somit der Akkumulationsterm.

Als vorteilhaft für den kontinuierlichen Betrieb ist anzuführen:

- gleichbleibende Produktqualität in Folge der Einhaltung gleichbleibender Reaktionsbedingungen
- geringes Reaktionsvolumen (Tot- und Standzeiten entfallen)
- Personal sparend, Entfallen von körperlich schweren Arbeiten mit den Chemikalien

Nachteile sind:

- Geringe Flexibilität (Durchsatz nur in engen Grenzen variierbar; bei Produktänderung oder Änderung der Prozessparameter fallen entsprechend der Übergangsfunktion „Zwischenprodukte“ an)
- Forderung nach gleichbleibender Rohstoffqualität

Als Reaktoren kommen in Frage:

- Abschnittsreaktoren (Etagenreaktoren), Rohrbündelreaktoren und Rieselbettreaktoren, in denen das Verweilzeitverhalten i. allg. dem der Pfropfenströmung (PFR) entspricht.
- Rührkesselreaktoren, Blasensäulen, Schlaufenreaktoren, Wirbelbett- und Flugstaubreaktoren mit einer meist vollständigen Rückvermischung innerhalb der flüssigen Phase (CSTR). Die Beschreibung des Verweilzeitverhaltens innerhalb der Gasphase ist i. allg. schwieriger und liegt zwischen der Pfropfenströmung und der Strömung mit vollständiger Rückvermischung. Häufig muss zwischen „Großblasen“ und „Kleinblasen“ unterschieden werden, wobei die „Kleinblasen“ keine Eigenbewegung bezüglich der umgebenden Flüssigkeit aufweisen, also dem Verweilzeitverhalten der flüssigen Phase unterliegen, wenn nicht durch Gasblasenkoaleszenz sowie -zerfall eine ständige Dynamik zwischen „Großblasen“ und „Kleinblasen“ zu beobachten ist.

Aufgabe: Für eine Reaktion 1. Ordnung kann der in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor erzielbare mittlere Umsatz mit Hilfe der Kinetik (satzweise ermittelt - siehe Praktikumsversuch Formalkinetik) und der Verweilzeitdicht- bzw. -summenfunktion errechnet werden:

$$\bar{X} = \int_{t=0}^{t=\infty} X(t) E(t) dt = \int_{F=0}^{F=1} X(t) dF(t).$$

Erklären Sie diese Gleichung basierend auf dem Modell des Reaktors paralleler idealer Strömungen!

Experimentelle Aufgabenstellung

Mittels eines Dirac-Stoßes sollen Verteilungsdichtefunktionen für einen realen Rührkessel (drei Rührerdrehzahlen) und ein reales Strömungsrohr aufgenommen werden. Dazu wird ein vorgegebener Volumenstrom Leitungswasser mit einer gesättigten NaCl-Lösung markiert. Der Konzentrationsverlauf am Ausgang der Reaktoren wird mit Hilfe der Leitfähigkeit ermittelt und der zeitliche Verlauf mit einem Schreiber festgehalten. Die experimentelle Aufgabenstellung unterteilt sich in folgende Teilaufgaben:

1. Mit Hilfe der Verteilungsdichtekurve der Rührzelle ist das Volumen dieser Rührzelle zu ermitteln. Daneben ist aus der Auftragung $E(\Theta)$ gegen Θ die Streuung, die Bodenstein-Zahl und die äquivalente Kesselzahl zu errechnen
2. Ermitteln Sie die Bodenstein-Zahl und die äquivalente Kesselzahl für ein reales Strömungsrohr

Durchführung

Da alle Messungen bei 20 °C durchgeführt werden, muss rechtzeitig die Thermostatisierung eingeregelt werden. Nach der Einstellung des Wasser-Volumenstromes (Rotameter: 20 l/h) wird die Leitfähigkeit des Leitungswassers bestimmt.

Vor dem Einspritzen der gesättigten NaCl-Lösung wird der Schreiber eingeschaltet. Gleichzeitig mit dem Einspritzen der Salz-Lösung (Dirac-Stoß) muss auf dem Schreiber eine Markierung ($t = 0$) erfolgen. Der Papier-Vorschub und die Empfindlichkeit des Schreibers müssen so eingestellt sein, dass die Verteilungsdichtefunktion mit genügend vielen äquidistanten Stützstellen beschrieben werden kann und eine Auswertung entsprechend dem Fall der diskreten Verteilung möglich ist.

Und nun viel Spaß, ruhig einige Probeläufe – eine gute Kurve der Verweilzeitdichtefunktion erleichtert die Auswertung.