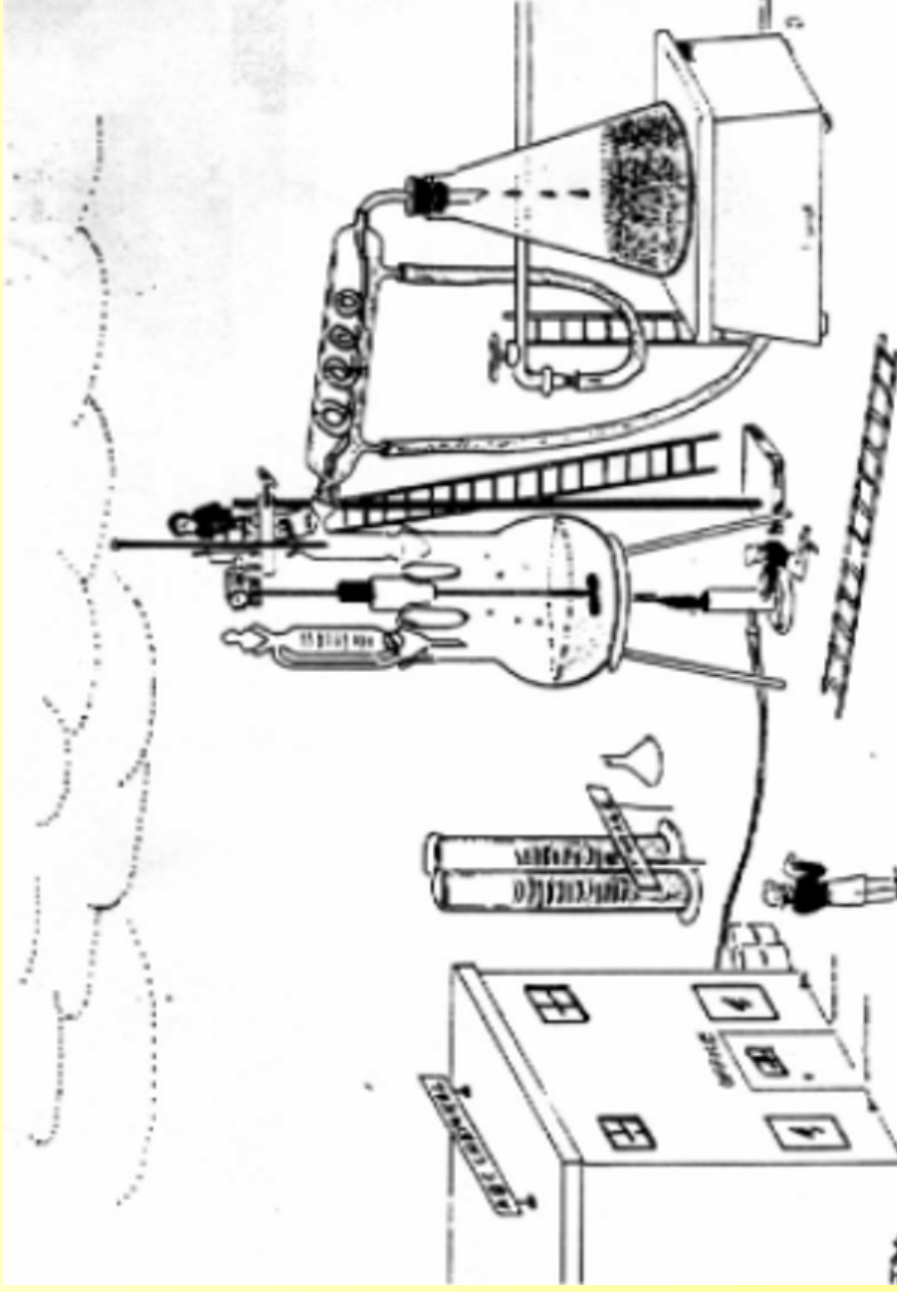


0. Einleitung

Literatur

1. M.Baerns, H. Hofmann, A. Renken
Chemische Reaktionstechnik, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 2. Auflage, 1992
2. E. Fitzer, W. Fritz
Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik
Springer, Berlin, 4. Auflage, 1995
3. J. Hagen
Chemische Reaktionstechnik
VCH, Weinheim, 1992
4. O. Levenspiel
Chemical Reaction Engineering
John Wiley & Sons, New York, 2nd ed., 1972
5. O. Levenspiel
The Chemical Reactor
OSU Book Stores, Corvallis, 1979
6. J.J. Carberry
Chemical and Catalytic Reaction Engineering
McGraw-Hill, New York, 1976
7. C.G. Hill jr.
An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design
John Wiley & Sons, New York, 1987

Problem der Maßstabsübertragung



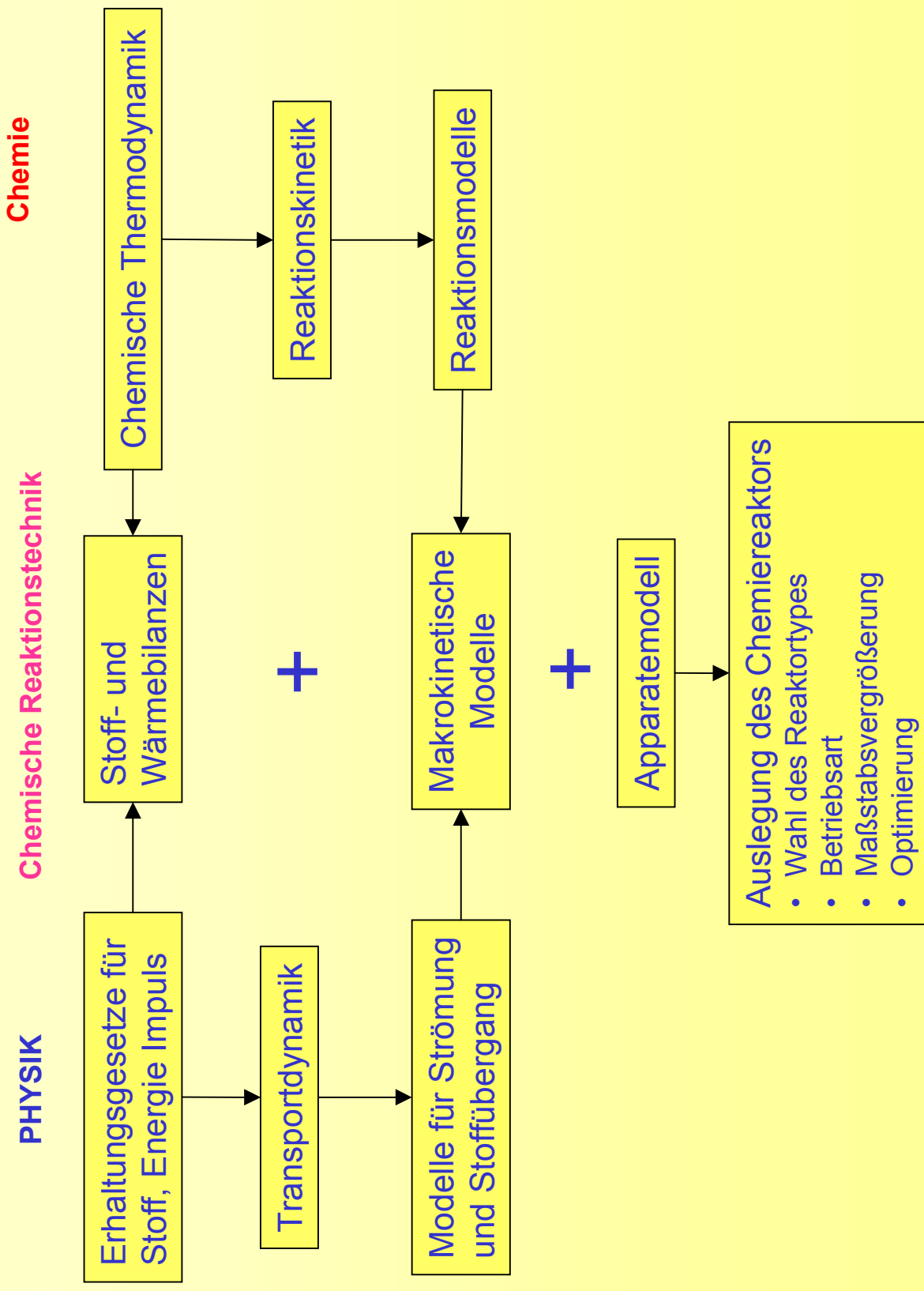
„The bench scale results were so good that we by-passed the pilot-plant“

Themenschwerpunkte der Vorlesung Chemische Reaktionstechnik

- Literatur, Nomenklatur, Grundlagen,
- thermodynamische Grundlagen
- Reaktionskinetische Grundlagen
- Idealierte Reaktormodelle
einfache homogene Reaktionen,
komplexe homogen Reaktionen,
Temperatureffekte
- Verweilzeitverhalten
- Vermischungsverhalten
- Heterogene Reaktionen
Gas - Feststoff,
Gas - Flüssigkeit,
heterogene Katalyse,
Katalysatordeaktivierung
- Reaktorbauarten
- Kopplung von Reaktion und Trennung

1. Aufgaben der chemischen Reaktionstechnik

Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik



2. Analyse und Modellierung chemischer Reaktionen

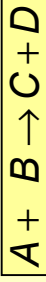
2.1. Reaktionsanalyse

2.1.1. Grundbegriffe

Classification of chemical reactions useful in reactor design

	Noncatalytic	Catalytic
Homogenous	Most gas-phase reactions	Most liquid-phase reactions
Heterogenous	Fast reaction such as burning of a flame	Reactions in colloidal systems enzymes and microbial reactions
	Burning of coal Roasting of ores Attack of solids by acids	Ammonia synthesis Oxidation of SO_2 to SO_3 Cracking of crude oil

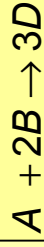
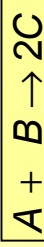
Berechnung von Umsatzgrad, Ausbeute und Selektivität



$$X_A = \frac{\text{umgesetzte Menge an A} \quad n_{A,0} - n_A}{\text{eingesetzte Menge A} \quad n_{A,0}}$$

$$Y_{C,A} = \frac{\text{zu C umgesetzte Menge an A} \quad n_C - n_{C,0} \quad V_A}{\text{eingesetzte Menge A} \quad n_{A,0} \quad V_C}$$

$$S_{C,A} = \frac{\text{zu C umgesetzte Menge an A} \quad Y_{C,A}}{\text{umgesetzte Menge an A} \quad X_A}$$



Komponente	i	A	B	C	D
eingesetzte Stoffmenge	$n_{i,0} / \text{mol}$	4	6	0,1	0,2
vorhandene Stoffmenge	$n_{i,} / \text{mol}$	0,5	1,5	5,1	3,2

$$X_1 = \frac{4,0 - 0,5}{4,0} = 0,875 \quad X_2 = \frac{6,0 - 1,5}{6,0} = 0,75$$

$$\text{Ausbeute von C bezogen auf A} \quad Y_{C,A} = \frac{5,1 - 0,1 \cdot |-1|}{4,0 \cdot +2} = 0,625 \quad Y_{D,A} = \frac{3,2 - 0,2 \cdot |-1|}{4,0 \cdot +3} = 0,25$$

$$\text{Ausbeute von C bezogen auf B} \quad Y_{C,B} = \frac{5,1 - 0,1 \cdot |-1|}{6,0 \cdot +2} = 0,417 \quad Y_{D,B} = \frac{3,2 - 0,2 \cdot |-2|}{6,0 \cdot +3} = 0,333$$

Reaktionslaufzahl

Extensiv:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{V_i}$$

$$n_i = n_{i0} + V_i \xi$$

für M Reaktionen:

$$n_i = n_{i0} + \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j$$

Intensiv:

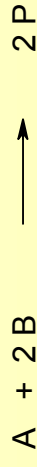
$$\lambda = \frac{\xi}{V}$$

$$\lambda' = \frac{\xi}{m}$$

$$\lambda = \frac{\xi}{n_0} = \frac{\lambda}{c_0}$$

Example for the application of extent of reaction

In a plug flow reactor the following stationary reaction takes place



At the reactor entrance the mole fraction $x_{A,0}$, $x_{B,0}$ and $x_{P,0}$ are measured. At the exit the mole fraction x_A is measured.

Determine the mole fraction x_p and x_B !

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i,0} + \nu_i \xi}{n_0 + \xi \sum_{j=1}^M \nu_j}$$

$$x_A = \frac{x_{A,0} + \nu_A \xi}{1 + \xi \sum_{j=1}^M \nu_j} = \frac{x_{A,0} + \nu_A \xi}{1 + \xi \nu} \quad \nu_A = -1 \quad \sum \nu_j = 2 - 2 - 1$$

$$x_A = \frac{x_{A,0} - \xi}{1 - \xi}$$

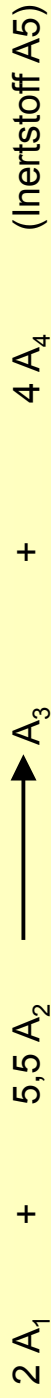
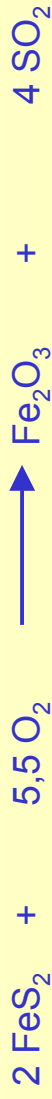
$$\xi = \frac{x_{A,0} - x_A}{1 - x_A}$$

$$x_B = \frac{x_{B,0} - 2\xi}{1 - \xi}$$

$$x_P = \frac{x_{P,0} + 2\xi}{1 - \xi}$$

Beispiel einer stöchiometrischen Bilanzierung

Pyrit reagiere mit Luftsauerstoff gemäß



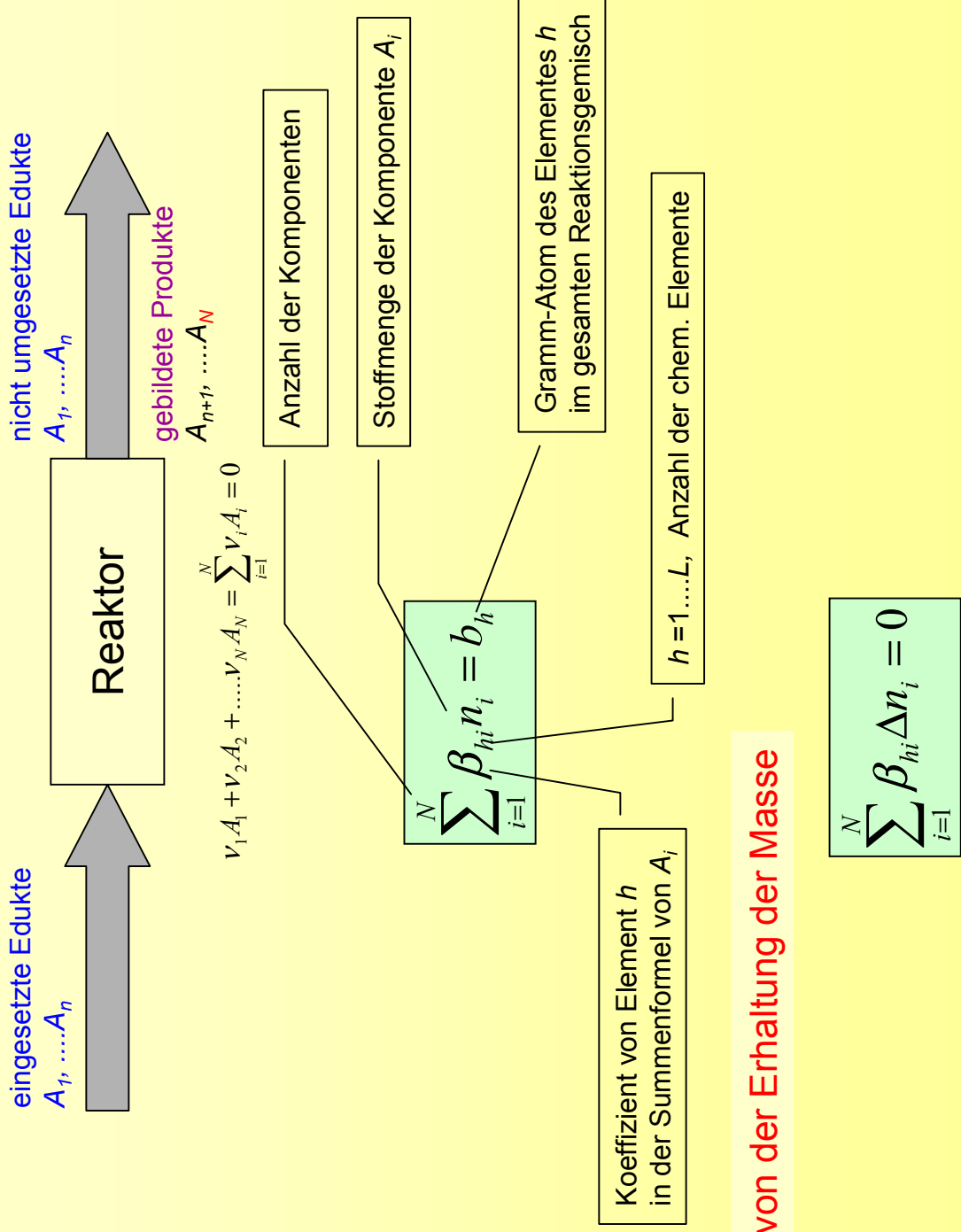
Welches Volumen an Luft bei Normalbedingungen (20,5 Vol% O₂, 79,5 Vol. % N₂, ideales Gasverhalten) ist erforderlich, um n_{1,0}=100 mol Pyrit vollständig umzusetzen, wenn das entstehende Röstgas SO₂ und O₂ im Molverhältnis 1:1 enthalten soll.

Die Stoffmengenanteile aller Komponenten im Röstgas sind zu berechnen.

Stöchiometrische Bilanzierung:

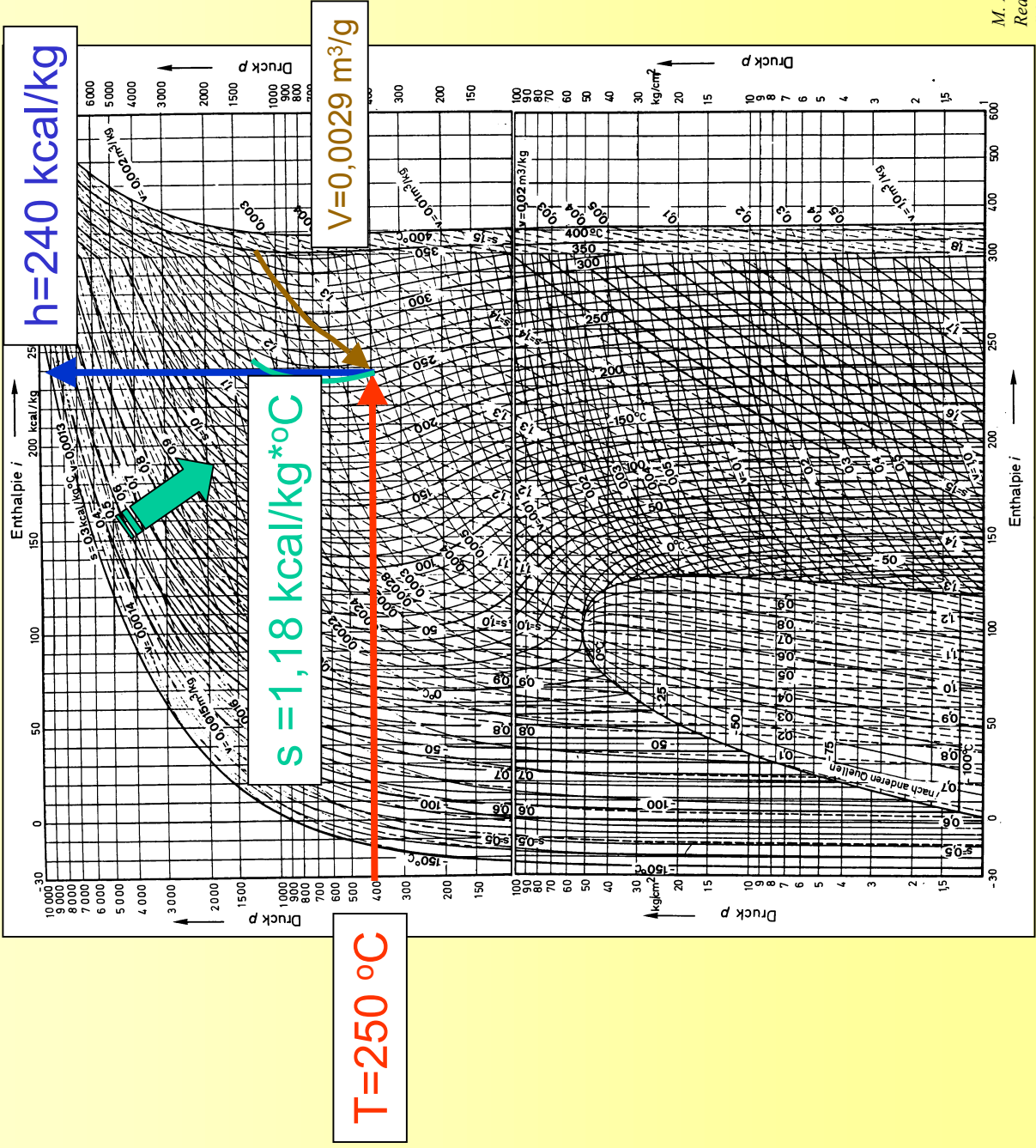
$$\begin{aligned} n_1 &= n_{1,0} + v_1 \zeta = 100 \text{ mol} - 2 \zeta \\ n_2 &= n_{2,0} + v_2 \zeta = n_{2,0} - 5,5 \zeta \\ n_3 &= n_{3,0} + v_3 \zeta = 0 + 1 \zeta \\ n_4 &= n_{4,0} + v_4 \zeta = 0 + 4 \zeta \\ n_5 &= n_{5,0} + v_5 \zeta = n_{5,0} \end{aligned}$$

Stöchiometrie chemische Reaktionen



2.1.3 Thermodynamik chemischer Reaktionen

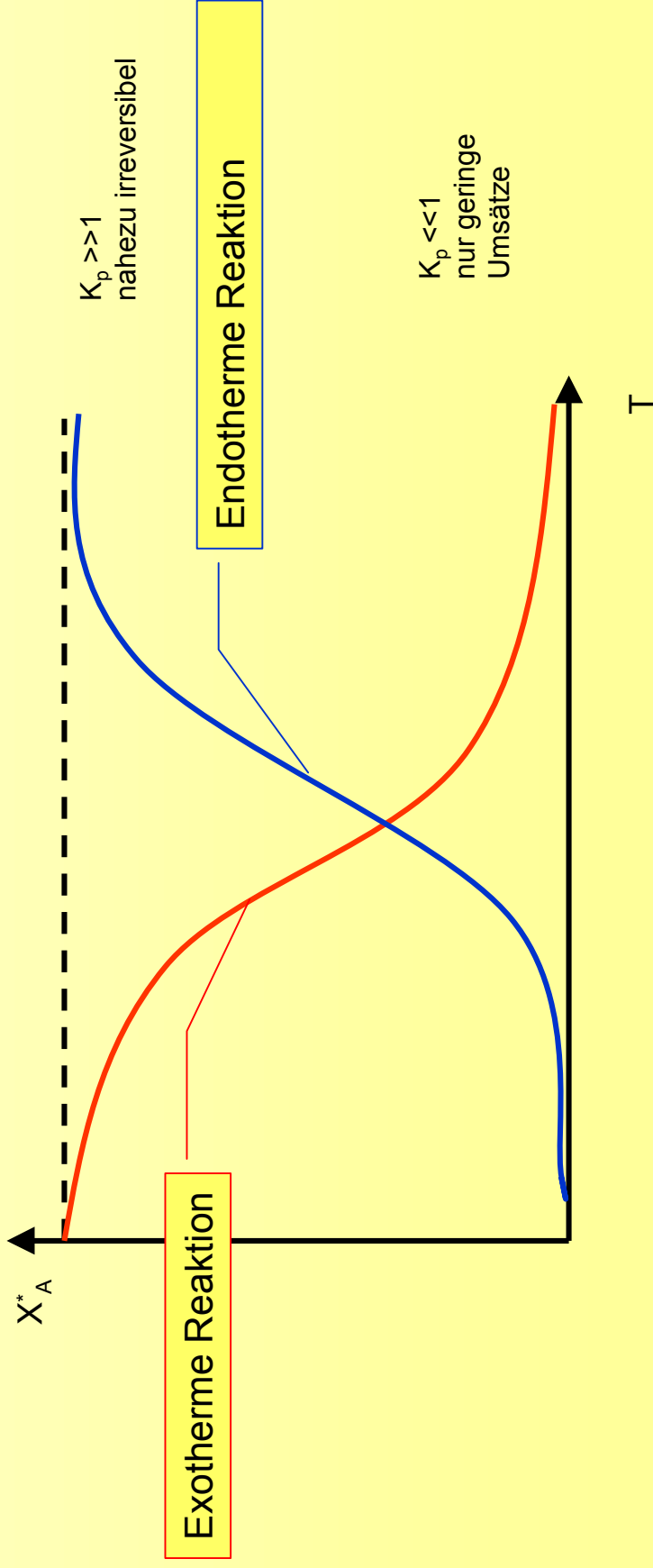
Zustandsdiagramm für Ethen



Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsumsatzes



$$X_A^* = \frac{1}{1 + 1/K_p(T)}$$



2.2. Reaktionsmodellierung

2.2.1. Reaktionsgeschwindigkeit

2.2.1.1 Grundbegriffe

Grundbegriffe der Mikrokinetik

Allgemeiner kinetischer Ansatz

$$r_i = f_1(T) * f_2(c_i)$$

$\xrightarrow{\quad} \prod c_i^{m_i}$
 $\xrightarrow{\quad} k = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}}$

benötigt: Teilordnung m_i
 Stoßfaktor k_0
 Aktivierungsenergie E_A
 Gesamtordnung Σm_i

Spezifische Reaktionsgeschwindigkeit (rate)

homogen: $r_i = \frac{1}{V_R} \frac{dn_i}{dt}$ $\left[\frac{\text{mol}}{\text{h m}^3} \right]$

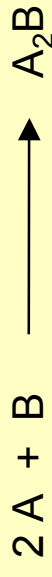
heterogen: $r_i = \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \frac{dn_i}{dt}$ $\left[\frac{\text{mol}}{\text{h kg}} \right]$

Äquivalentreaktionsgeschwindigkeit

$$r = \frac{r_i}{\nu_i} = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V_R} \frac{dn_i}{dt}$$
 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{h m}^3} \right]$

Bestimmung des Reaktionsmechanismus

Die irreversible Reaktion

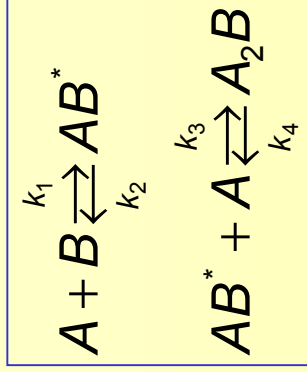


wurde kinetisch untersucht. Die Produktbildungsgeschwindigkeit korreliert mit folgender Beziehung:

$$r_{A_2B} = \frac{0,72 c_A^2 c_B}{1+2c_A} = \frac{0,72 [A]^2 [B]}{1+2[A]}$$

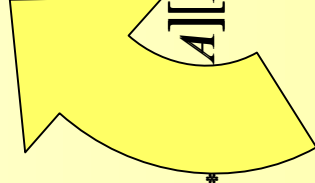
Welcher Reaktionsmechanismus kann vorgeschlagen werden, wenn weiterhin bekannt ist, dass (1) das Intermediat ein Assoziat der Reaktanden ist und (2) keine Kettenreaktion stattfindet.

Hypothesis III



Steady state:

$$r_{A_2B} = k_3[AB^*][A] - k_4[A_2B]$$



$$r_{AB^*} = k_1[A][B] - k_2[AB^*] - k_3[AB^*][A] + k_4[A_2B] = 0$$

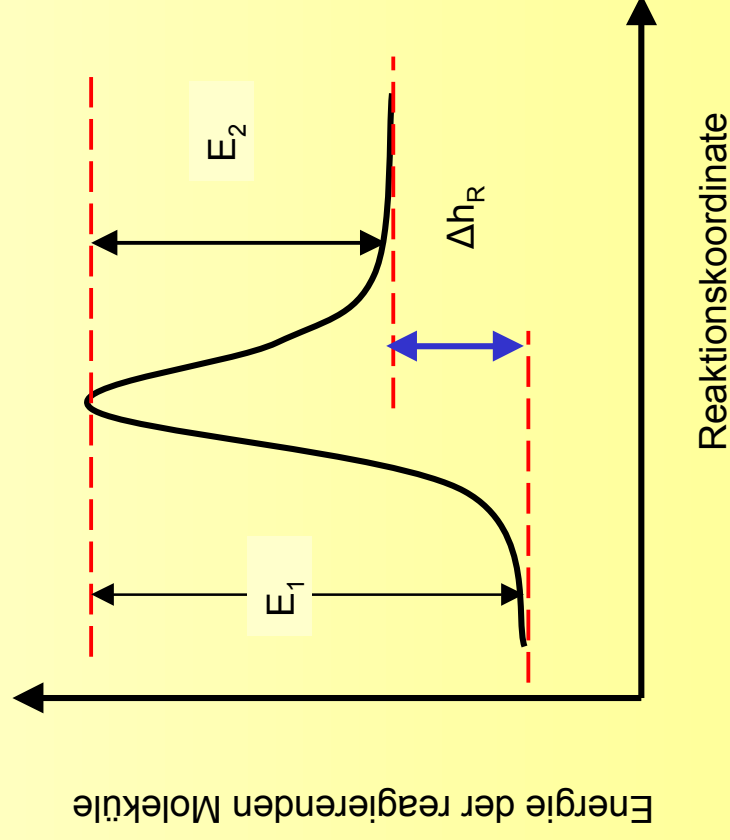
$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B] + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]}$$

$$r_{A_2B} = \frac{k_1k_3[A]^2[B] + k_3k_4[A_2B][A]}{k_2 + k_3[A]} - \frac{k_4[A_2B](k_2 + k_3[A])}{k_2 + k_3[A]} = \frac{k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]}$$

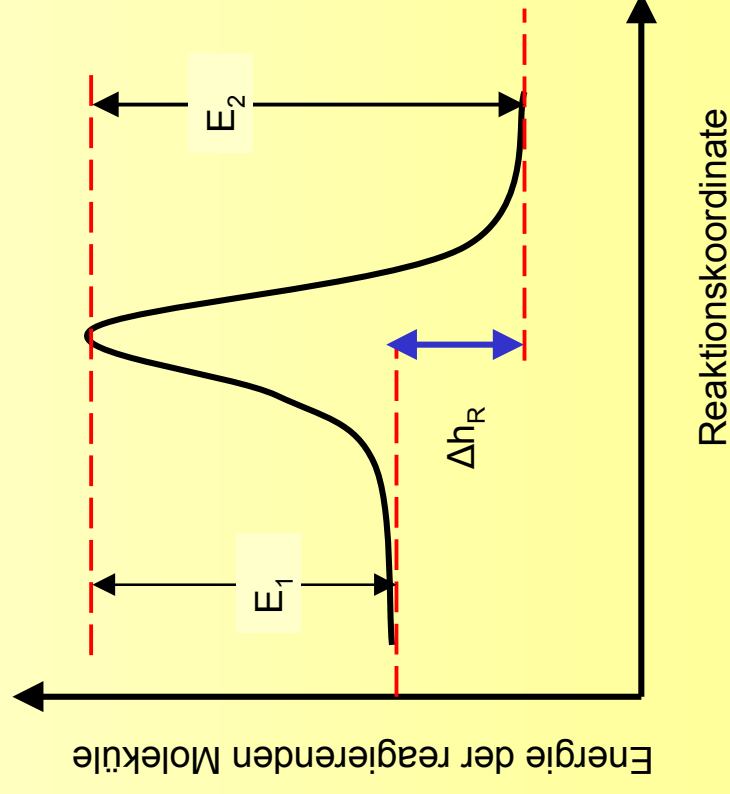
$$\begin{array}{l}
 K_4 \rightarrow 0 \\
 \text{irreversible reaction}
 \end{array}
 \quad
 r_{A_2B} = \frac{\frac{k_1k_3}{k_2}[A]^2[B]}{1 + \frac{k_3}{k_2}[A]}$$

Energiediagramm einer elementaren Reaktion

ENDOTHERM

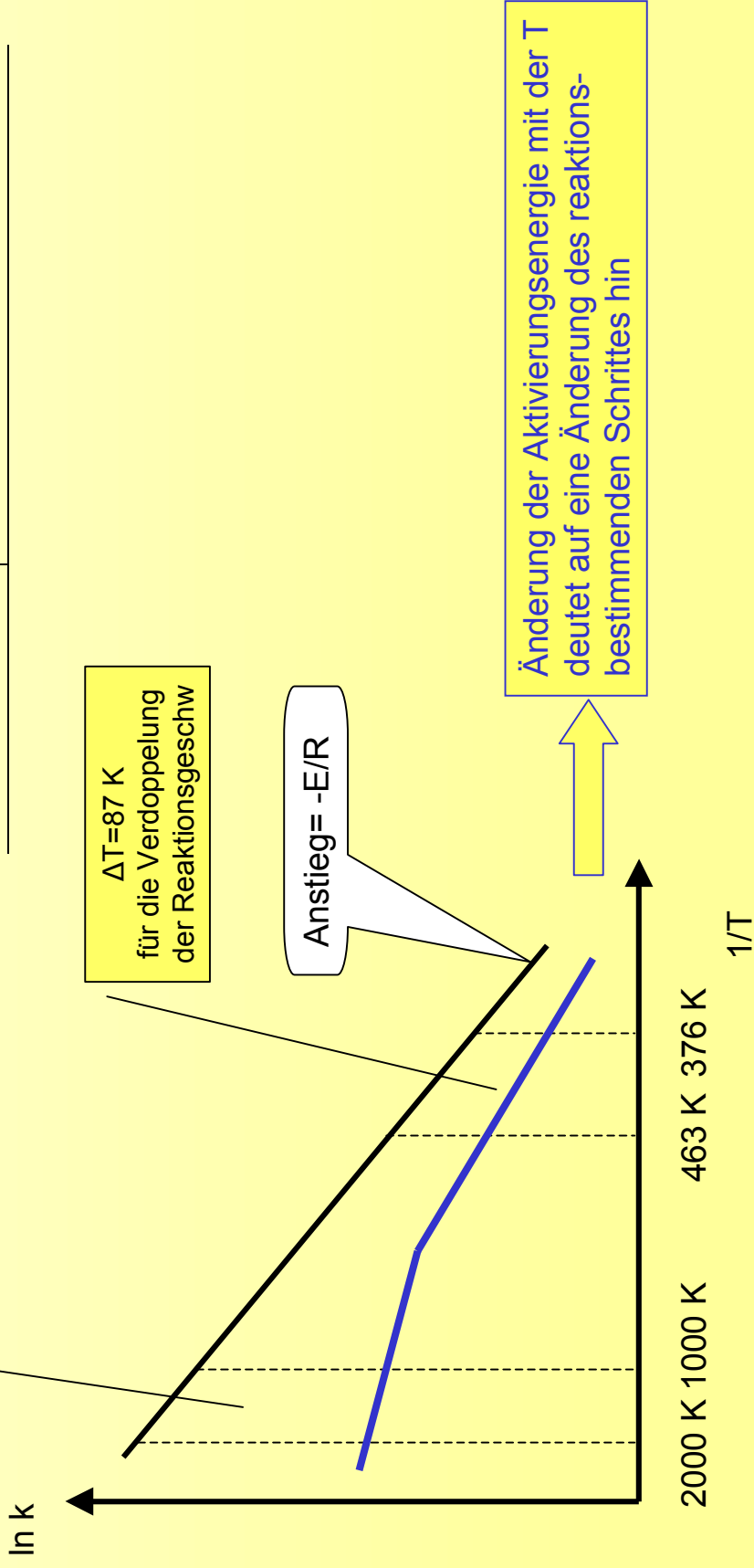


EXOTHERM



Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Temperatur /°C	Aktivierungsenergie		
	10 kcal	40 kcal	70 kcal
0	10^{48}	10^{24}	1
400	7×10^{52}	10^{43}	2×10^{33}
1000	2×10^{54}	10^{49}	10^{44}
2000	10^{55}	10^{52}	2×10^{49}

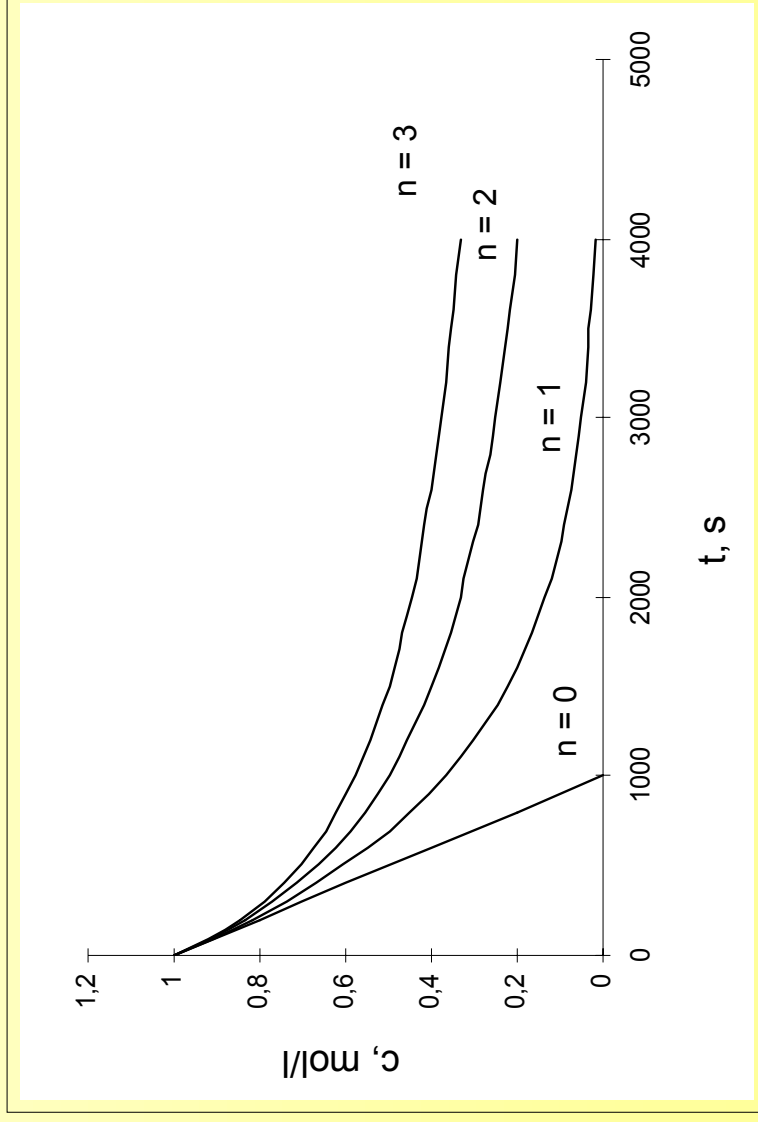


2.2.1.2 Formalkinetische Ansätze

Einfluß der Reaktionsordnung

$$r = k c^n$$

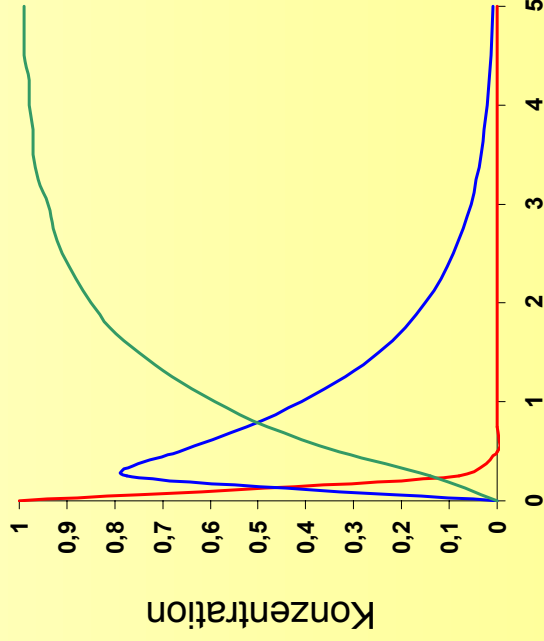
$$c_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}; k = 10^{-3} \text{ l}^{n-1} \text{ mol}^{1-n} \text{ s}^{-1}$$



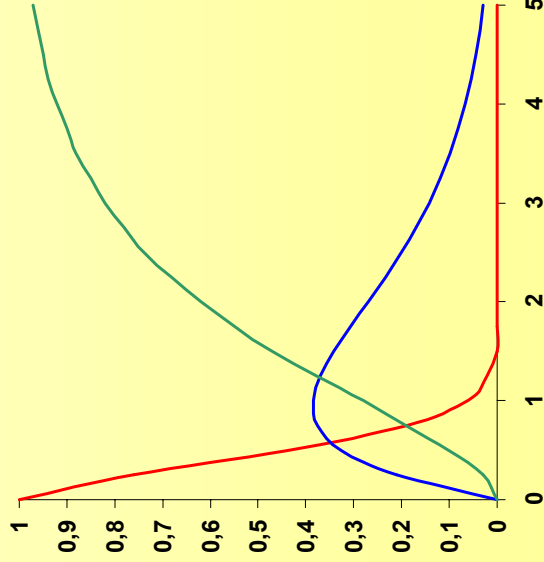
Konzentrationsverläufe bei Folgereaktionen



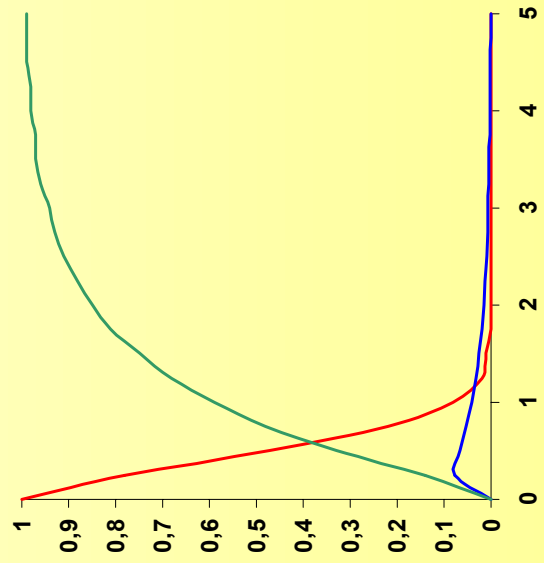
$$\frac{k_1}{k_2} = 10$$



$$\frac{k_1}{k_2} \approx 1$$



$$\frac{k_1}{k_2} = 0,1$$



Zeit

Geschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion



Michael-Menten-Gleichung

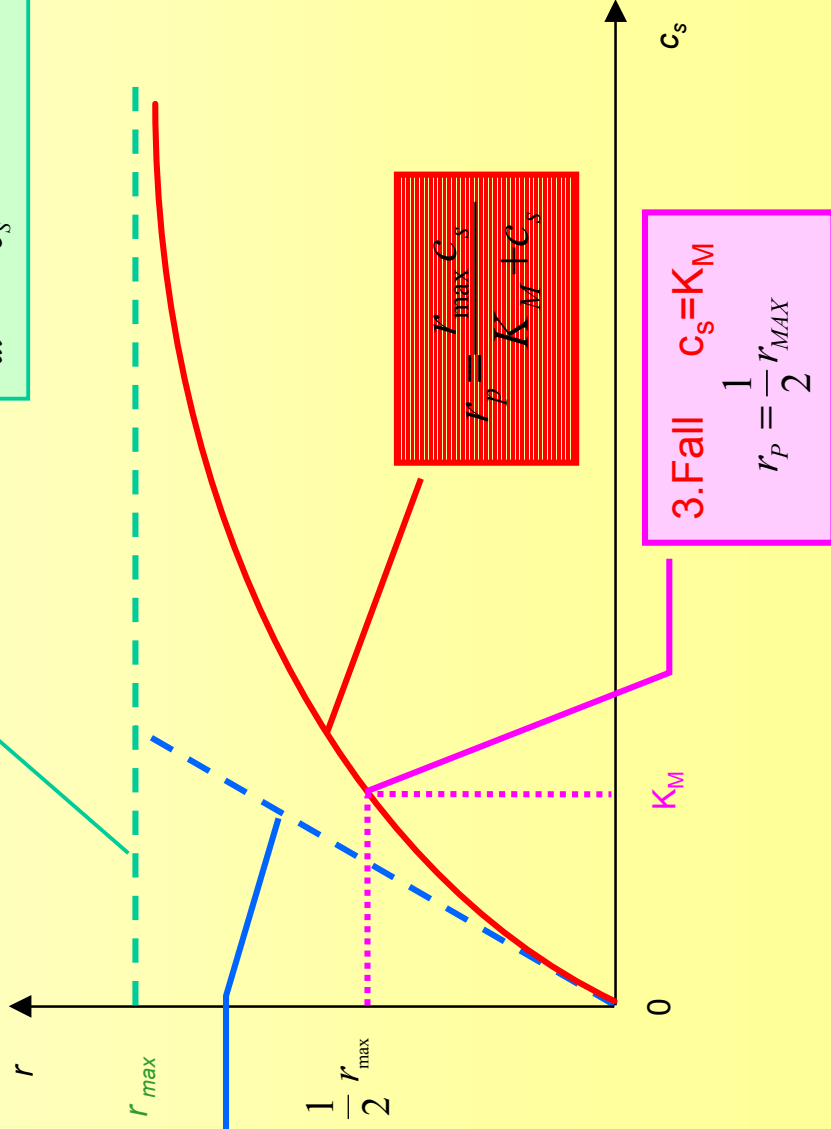
$$\frac{dc_P}{dt} = k_3 \frac{c_S c_{E,0}}{K_M + c_S}$$

2. Fall $c_S \gg K_M$

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_3 c_S c_{E,0}}{c_S} = k_3 c_{E,0} = r_{MAX}$$

1. Fall $c_S \ll K_M$

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_3}{K_M} c_S c_{E,0} = K' c_S$$



2.2.1.3

**Formalkinetische Ansätze für
heterogen-katalysierte Reaktionen**

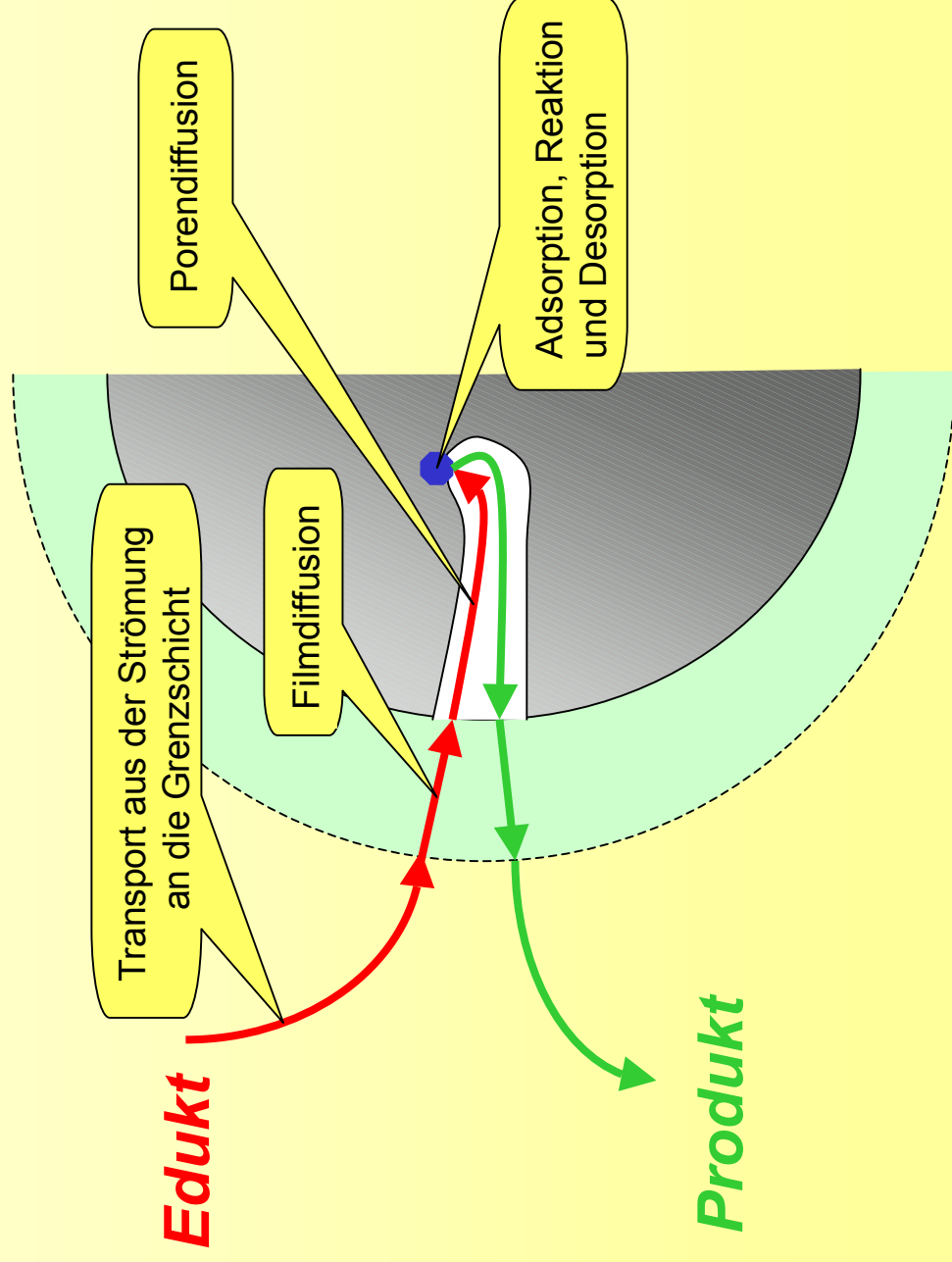
Influence of the Catalyst on the Selectivity of a Reaction

catalyst temperature

CH_3CHO	Cu	250...300
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3	300...450
$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZnO}$	420...450
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	300
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	Cu-Ce	300
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	Ni	400
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Na	350

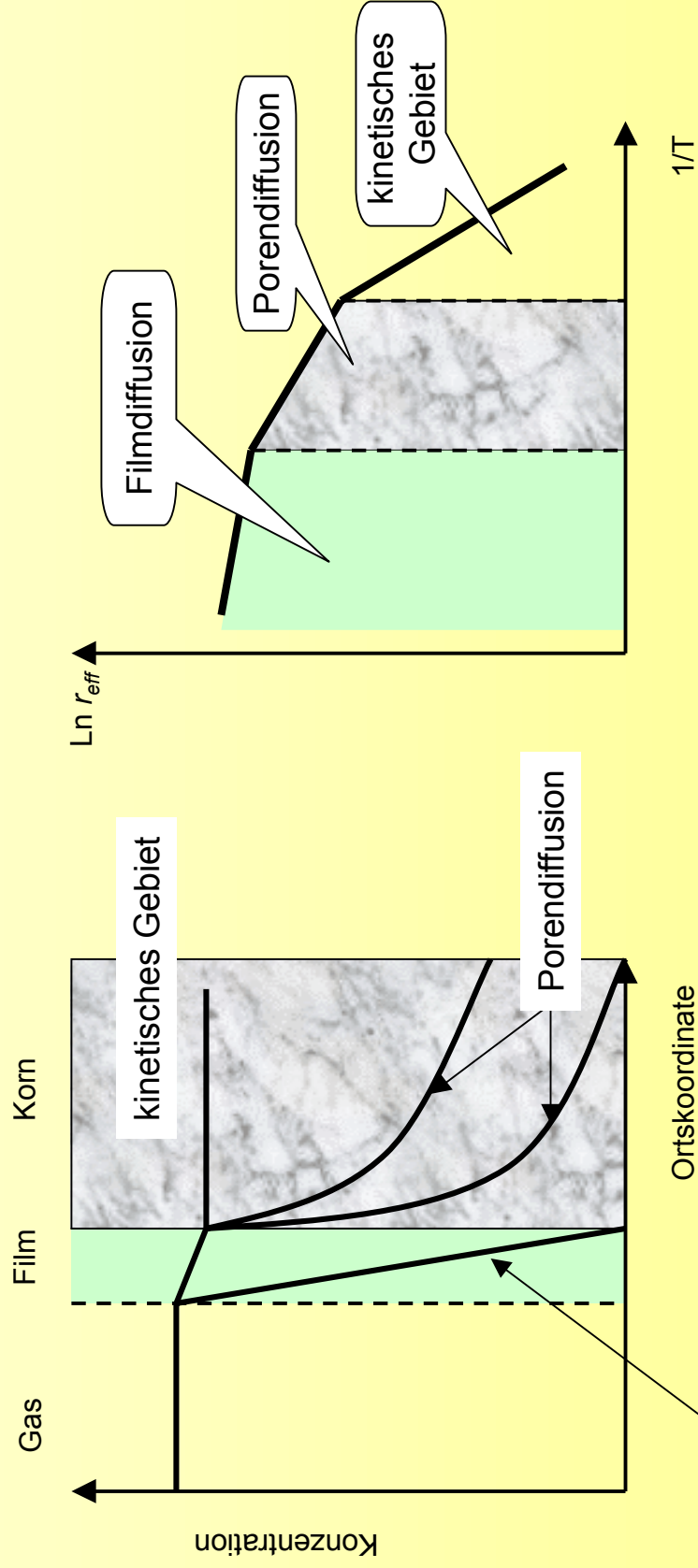


Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion



Animation

Konzentrations - Ort - Verlauf am Katalysatorkorn



Filmdiffusion

[Animation](#)

Langmuir Isotherm

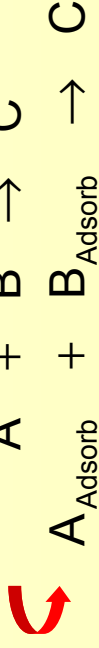
Mehrkomponentenadsorption

Oberflächenreaktion als limitierender Schritt

Langmuir-Modell

allgemein

auf der Oberfläche:



$$r_C = \frac{dp_C}{dt} = k \Theta_A \Theta_B = k \frac{k_A p_A k_B p_B}{(1 + k_A p_A + k_B p_B) (1 + k_A p_A + k_B p_B)}$$

k - Geschwindigkeitskonstante; k_A - Adsorptionskonstante von A; k_B - Adsorptionskonstante von B

1. Grenzfall: A und B werden nur schwach adsorbiert

$$k_A \ll 1, k_B \ll 1$$

$$r_{C,\text{eff}} = k k_A p_A k_B p_B = k' p_A p_B$$

bez. A und B: 1. Ordnung
insgesamt: 2. Ordnung

2. Grenzfall: A wird schwach adsorbiert
B wird stark adsorbiert

$$k_A \ll 1 \ll k_B$$

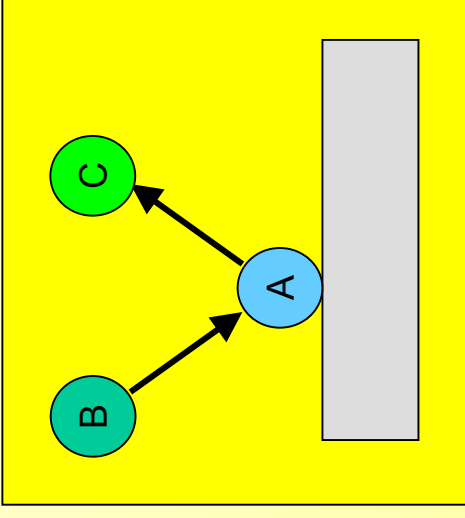
$$r_{C,\text{eff}} = k \frac{k_A p_A k_B p_B}{(1 + k_B p_B)} = k' \frac{p_A}{p_B}$$

bez. A: 1. Ordnung
bez. B: -1. Ordnung

Insgesamt 0. Ordnung ?

Surface reaction as rate determining step

Eley- Rideal-Model



$$r_C = \frac{dp_C}{dt} = k \Theta_A p_B = k \frac{k_A p_A}{(1 + k_A p_A)} k_B p_B$$

LANGMUIR or ELEY-RIDEAL

Langmuir



IDEA: $p_B = \text{const}$



1. $p_A \ll 1$

$$r_{\text{eff}} = k \Theta_A \Theta_B = k \frac{k_A p_A}{(1 + k_A p_A + k_B p_B)^2} = k^* p_A$$

2. $\Theta_A = \Theta_B$

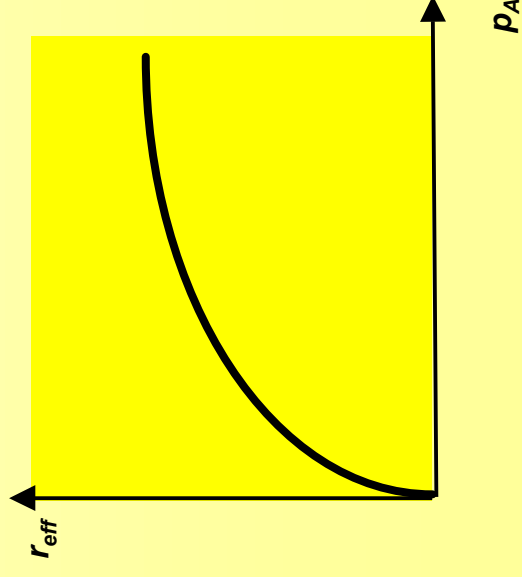
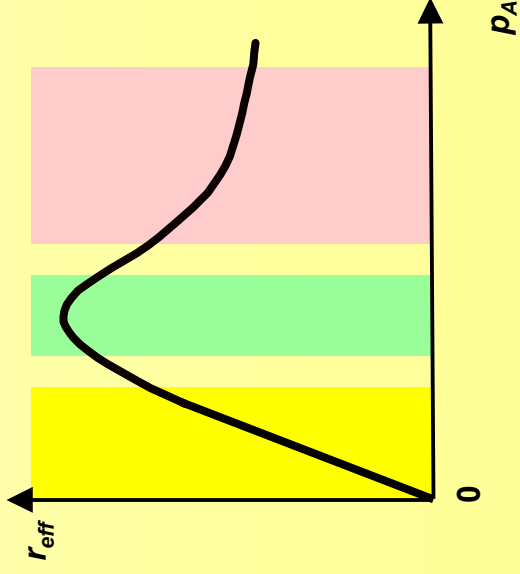
$$r_{\text{eff}} = k \Theta_A \Theta_B = \text{max}$$

3. $p_A > 1$

$$r_{\text{eff}} = k \Theta_A \Theta_B = k \frac{k_A p_A}{(1 + k_A p_A + k_B p_B)^2} \approx k \frac{1}{p_A}$$

Eley-Rideal

$$r_{\text{eff}} = k \Theta_A p_B = k \frac{k_A p_A}{(1 + k_A p_A)}$$



Elementarschritte katalytischer Reaktionen an aktiven Oberflächenzentren

Elementarschritt	Aufspaltung von Bindungen	Knüpfung von Bindungen
Adsorption und Desorption		
a) $z + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{z}$	keine	A---z
b) $z + \text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}\text{---}z$	keine	A---z
Dissoziative Adsorption (bzw. assoziative Desorption)		
a) $2z + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}\text{---}z$	A-A	2(A---z)
b) $2z + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{---}z + \text{H}\text{---}z$	A-B	A---z, B---z
c) $2z + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{g}) \rightarrow z\text{---}\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{---}z$	A-A	2(A---z)
d) $2z + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}\text{---}z + (\text{C}_2\text{H}_5)\text{---}z$	A-B	A---z, B---z
Dissoziative (und assoziative) Oberflächenreaktion		
$2z + (\text{C}_2\text{H}_5)\text{---}z \rightarrow \text{H}\text{---}z + z\text{---}\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{---}z$	A-B	z---A---z, B---z
Reaktive Adsorption (bzw. Desorption)		
a) $\text{H}\text{---}z + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{---}z$	A---z, B-B	A-B---z, B---z
b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{D}-\text{D}(\text{g}) + z \rightarrow z\text{---}\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{D} + \text{D}\text{---}z$	A-A	A-B---z, B---z, A---z
c) $z\text{---}\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{---}z + \text{H}_2(\text{g}) + z \rightarrow z\text{---}\text{C}_2\text{H}_5 + z + \text{H}\text{---}z$	B---z, A-A	A-B---z, A---z
Reaktion zwischen Gas und Adsorbat		
a) $\text{H}(\text{g}) + \text{H}\text{---}z \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + z$	A---z	A-A
b) $2\text{H}\text{---}z + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightarrow 2z + \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	2(A---z), B-B	2(A-B)
c) $\text{H}\text{---}z + \text{D}_2(\text{g}) + z \rightarrow z + \text{HD}(\text{g}) + \text{D}\text{---}z$	A---z, B-B	B---z, A-B
d) $\text{D}\text{---}z + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{DH}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}\text{---}z$	A---z, B-C, D-E	E---z, A-B, C-D

Hougen-Watson-Geschwindigkeitsansätze I

$$r = \frac{\text{(kinetischer Term)} \cdot (\text{Potentialterm})}{(\text{Adsorptionsterm})^n}$$

Kinetische Terme für heterogen katalysierte Reaktionen			
Adsorption oder Desorption geschwindigkeitsbestimmend für $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$			
Adsorption von A_1	k_1		
Adsorption von A_2	k_2		
Desorption von A_3	$k_3 K$	mit $K = \text{Gleichgewichtskonstante der Reaktion}$	
Dissoziative Adsorption von A_1	$\frac{n_z}{2} k_1$	mit $n_z = \text{Anzahl der an der Reaktion beteiligten aktiven Zentren}$	
Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend			
Reaktionstyp	$A_1 \rightleftharpoons A_3$	$A_1 \rightleftharpoons A_3 + A_4$	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$
molekulare Adsorption von A_1	$k_s K_1$	$k_s n_z K_1$	$k_s n_z K_1 K_2$
dissoziative Adsorption von A_1	$k_s n_z K_1$	$k_s n_z (n_z - 1) K_1 K_2$	$k_s n_z (n_z - 1) K_1 K_2$
A_2 nicht adsorbiert	$k_s K_1$	$k_s K_1$	$k_s n_z K_1$
A_1 molekular adsorbiert	$k_s n_z K_1$	$k_s n_z K_1$	$k_s n_z K_1$
A_2 nicht adsorbiert	$k_s n_z K_1$	$k_s n_z K_1$	$k_s n_z K_1$
A_1 dissoziativ adsorbiert	$k_s n_z K_1$	$k_s n_z K_1$	$k_s n_z K_1$

Hougen-Watson-Geschwindigkeitsansätze II

Triebkraft heterogen katalysierter Reaktionen

Reaktionstyp	$A_1 \rightleftharpoons A_3$	$A_1 \rightleftharpoons A_3 + A_4$	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$
geschwindigkeitsbestimmender Schritt				
Adsorption von A_1	$p_1 - p_1/K$	$p_1 - p_3 p_4 / K$	$p_1 - p_3 / K p_2$	$p_1 - p_3 p_4 / K p_2$
Adsorption von A_2	-	-	$p_2 - p_3 / K p_1$	$p_2 - p_3 p_4 / K p_1$
Desorption von A_3	$p_1 - p_3 / K$	$p_1 / p_4 - p_3 / K$	$p_1 p_2 - p_3 / K$	$p_1 p_2 / p_4 - p_3 / K$
Oberflächenreaktion	$p_1 - p_1 / K$	$p_1 - p_3 p_4 / K$	$p_1 p_2 - p_3 / K$	$p_1 p_2 - p_3 p_4 / K$

Adsorptionsterm heterogen katalysierter Reaktionen (Der allgemeine Adsorptionsterm $(1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + K_3 p_3 + K_4 p_4 + K_1 p_1)^n$ ist entsprechend nachfolgender Aufstellung zu substituieren. Ist eine Komponente A_1 nicht vorhanden oder ist sie nicht adsorbiert, wird der jeweilige Ausdruck $K_1 p_1 = 0$. Der Index l steht für eine inerte, aber adsorbierte Komponente l .)

Reaktionstyp	$A_1 \rightleftharpoons A_3$	$A_1 \rightleftharpoons A_3 + A_4$	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$
Wenn Adsorption von A_1 bestimmend, wird $K_1 p_1$ ersetzt durch	$(K_1 p_3 / K)$	$(K_1 p_3 p_4 / K)$	$(K_1 p_3 / K p_2)$	$(K_1 p_3 p_4 / K p_2)$
Wenn Adsorption von A_2 bestimmend, wird $K_2 p_2$ ersetzt durch	-	-	$(K_2 p_3 / K p_1)$	$(K_2 p_3 p_4 / K p_1)$
Wenn Desorption von A_3 bestimmend, wird $K_3 p_3$ ersetzt durch	$(K K_3 p_1)$	$(K K_3 p_1 / p_4)$	$(K K_3 p_1 p_2)$	$(K K_3 p_1 p_2 / p_4)$
Wenn Adsorption von A_1 mit Dissoziation von A_1 bestimmend, wird $K_1 p_1$ ersetzt durch	$(K_1 p_3 / K)^{1/2}$	$(K_1 p_3 p_4 / K)^{1/2}$	$(K_1 p_3 / K p_2)^{1/2}$	$(K_1 p_3 p_4 / K p_2)^{1/2}$
Wenn Gleichgewichtsadsorption von A_1 mit Dissoziation von A_1 auftritt, wird $K_1 p_1$ ersetzt durch	$(K_1 p_1)^{1/2}$	$(K_1 p_1)^{1/2}$	$(K_1 p_1)^{1/2}$	$(K_1 p_1)^{1/2}$

Hougen-Watson-Geschwindigkeitsansätze III

$$r = \frac{\text{(kinetischer Term) (Potentialterm)}}{\text{(Adsorptionsterm)}^n}$$

Adsorption geschwindigkeitsbestimmend für $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$

molekulare Adsorption von A_1 $n = 1$

molekulare Adsorption von A_2 $n = 1$

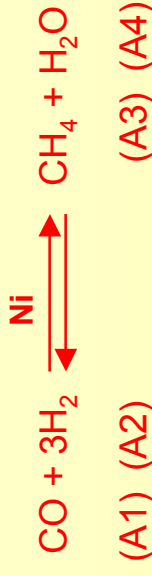
dissoziative Adsorption von A_1 $n = 2$

Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend

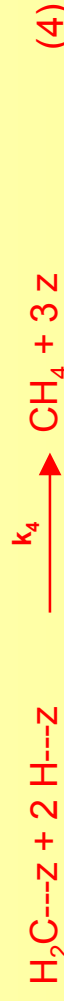
Reaktionstyp	$A_1 \rightleftharpoons A_3$	$A_1 \rightleftharpoons A_3 + A_4$	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$
A_1 (und gegebenenfalls A_2) molekular adsorbiert	1	2	2	2
A_1 dissoziativ adsorbiert, A_2 molekular adsorbiert	2	2	3	3
A_1 dissoziativ adsorbiert, A_2 nicht adsorbiert	1	2	1	2
A_1 molekular adsorbiert, A_2 nicht adsorbiert	1	2	1	2

Ableitung eines kinetischen Ansatzes

In einem gradientenfreien, kontinuierlich betriebenen Kreislaufreaktor wurden für die Reaktion




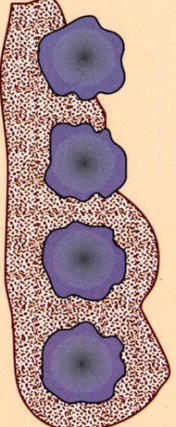
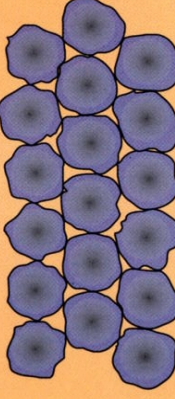
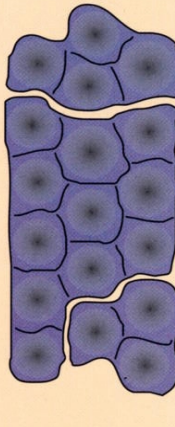



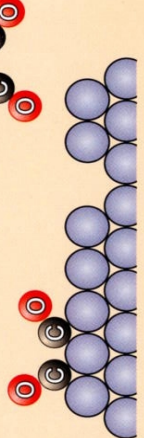
kinetische Daten zur Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit R_{CH_4} von den H_2 - und CO -Partialdrücken sowie von der Temperatur erhalten. Der Ableitung der Kinetik des Reaktionsablaufes wurden folgende Einzelschritte zugrunde gelegt :



Zur Ermittlung eines kinetischen Ansatzes, der die Messergebnisse gut beschreibt, wurden folgende Annahmen getroffen :

- Die Adsorptionsgleichgewichte nach Gl.(1) und (2) sind eingestellt.
- Die Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs $\text{C} \cdots \text{Z}$ zu der $\text{H}_2\text{C} \cdots \text{Z}$ -Spezies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (3).
- Die Schritte (4) und (5) verlaufen gegenüber Schritt (3) sehr schnell.

Grundtypen von Katalysator - Desaktivierungsmechanismen

Aktiver Katalysator	Desaktivierter Katalysator
a) 	Ablagerung 
b) 	Thermische Sinterung 
c) 	Vergiftung 
d) 	Verlust über Dampfphase 

Catalyst deactivation

$$a = \frac{\text{rate at which the pellet converts A}}{\text{rate of reaction of A with a fresh pellet}} = \frac{-r'_A}{-r_{A0}}$$

$$-r'_A = -r_{A0} a = k c_A^n a = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_A^n a$$

Example: First order reaction and first order deactivation

$$-r'_A = k c_A a \quad \text{and} \quad -\frac{da}{dt} = k_D a$$

$$a = a_0 e^{-k_D t}$$

For unit initial activity $a_0=1$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k e^{-k_D t} c_A$$

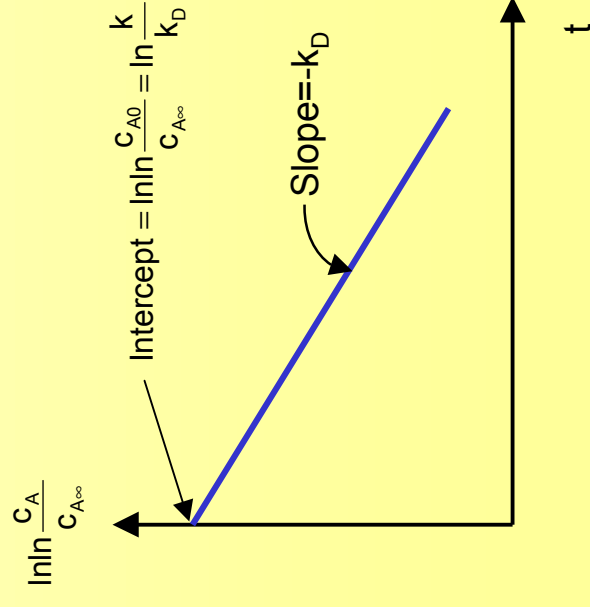
$$\int_{c_{A0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k e^{-k_D t} dt \quad \text{whereas} \quad \int e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax}$$

$$-(\ln c_A - \ln c_{A0}) = -\frac{k}{k_D} (e^{-k_D t} - 1); \quad \text{for } t \rightarrow \infty : \ln c_{A0} = \ln c_{A\infty} + \frac{k}{k_D}$$

$$-\left(\ln c_A - \frac{k}{k_D} - \ln c_{A\infty} \right) = \frac{k}{k_D} (1 - e^{-k_D t})$$

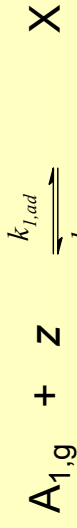
$$-\left(\ln \frac{c_A}{c_{A\infty}} \right) = -\frac{k}{k_D} e^{-k_D t}$$

$$\ln \ln \frac{c_A}{c_{A\infty}} = \ln \frac{k}{k_D} - k_D t$$



2.2.1.4. Gas-Feststoffreaktionen

Kinetik von Gas/Feststoffreaktionen



$$K_1 = \frac{k_{1,ad}}{k_{1,des}}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

$$K_3 = \frac{k_{3,des}}{k_{3,ads}}$$

Reaktionslimitiert:

$$-R = k_2 K \frac{p_1 - [K_3 / (K_1 K_2)] p_3}{1 + K_1 p_1 + K_3 p_3}$$

Adsorptionslimitiert:

$$-R = k_{1,ad} \frac{p_1 - [K_3 / (K_1 K_2)] p_3}{1 + (K_3 / K_2 + K_3) p_3}$$

Desorptionslimitiert:

$$-R = k_{1,ad} \frac{p_1 - [K_3 / (K_1 K_2)] p_3}{1 + (K_1 + K_1 K_2) p_1}$$

2.2.2. Kinetik von Stoff- und Wärmetransportvorgängen

2.2.2.1. Molekulare Transportvorgänge

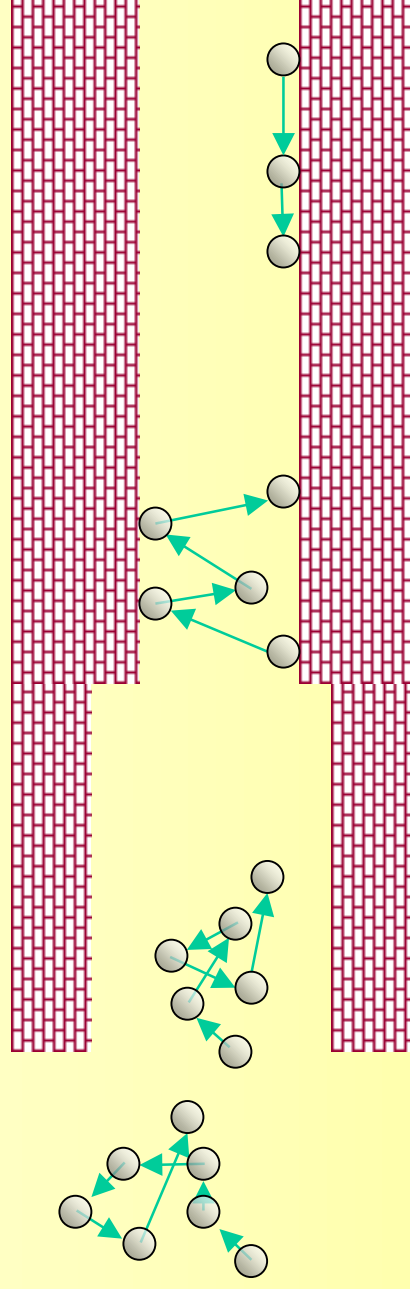
Gasdiffusionskoeffizienten

System	T (K)	D_{12} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	System	T (K)	D_{12} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
H ₂ /CH ₄	316	0,809	CO /Luft	282	0,196
/O ₂	316	0,891		355	0,290
/NH ₃	298	0,783	/C ₂ H ₄	273	0,151
/C ₂ H ₅ OH	340	0,578	/H ₂	273	0,651
/C ₂ H ₄	298	0,602	/N ₂	288	0,192
/CH ₄	288	0,694	/O ₂	273	0,185
/C ₃ H ₈	300	0,450	/CO ₂	282	0,152
CH ₄ /N ₂	316	0,237	Luft /NH ₃	273	0,198
/O ₂	294	0,215	/C ₆ H ₆	298	0,096
	395	0,383	/Cl ₂	273	0,124
	517	0,613	/C ₂ H ₅ OH	298	0,132
	707	0,917	/Hg	614	0,473
	840	1,420	/SO ₂	273	0,122
/Luft	282	0,196			

2.2.2.2. Diffusion in porösen Medien

Diffusion in porösen Festkörpern

Diffusion in der Pore



$$\lambda \ll d$$

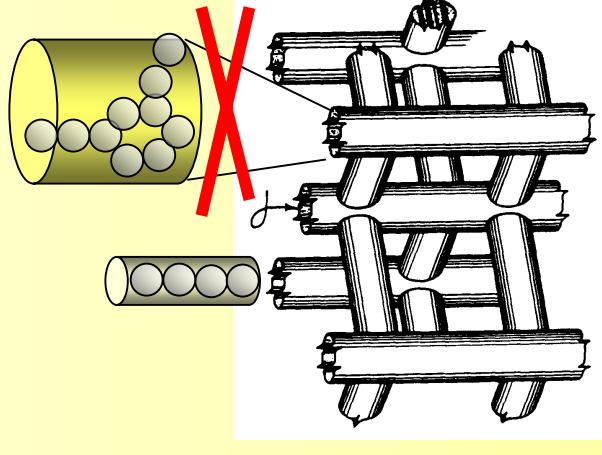
molekulare
Gasdiffusion

molekulare
Porendiffusion

$$\lambda > d$$

Knudsen-
diffusion

Oberflächen-
diffusion

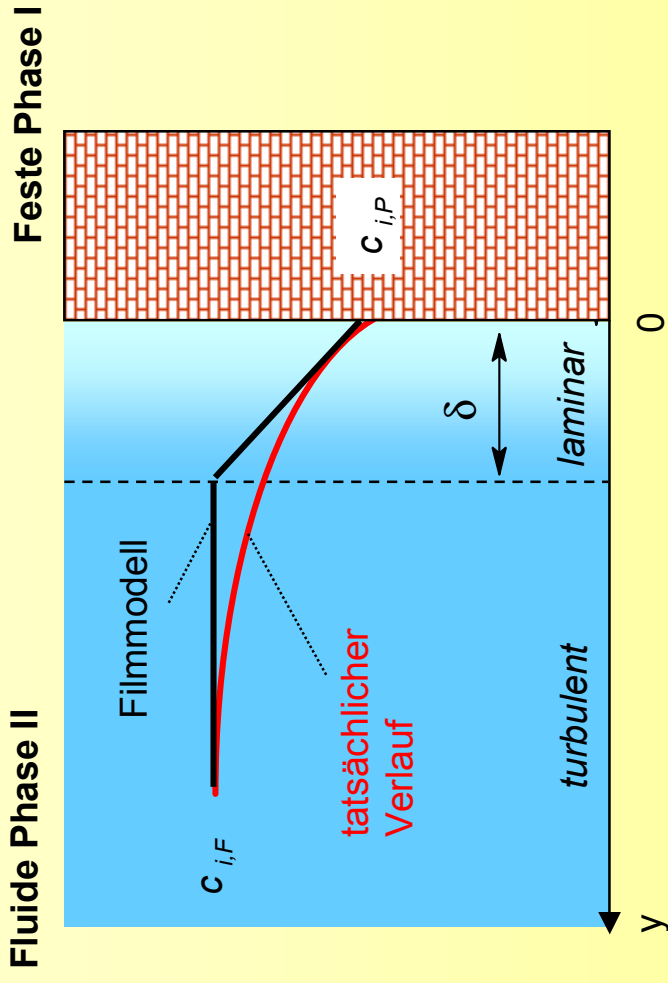


konfigurale
Diffusion

λ – mittlere freie Weglänge, d - Porendurchmesser

2.2.2.3. Stofftransport an Phasengrenzflächen

Stoffübergang



Stoffübergangskoeffizient: $\beta_i = \frac{D_i}{\delta}$

Sherwood-Zahl: $Sh = \frac{\beta l}{D}$

Reynold-Zahl: $Re = \frac{w l}{\nu}$

Schmidt-Zahl: $Sc = \frac{\nu}{D}$

- D - Diffusionskoeffizient im Fluid [m²/s]
- w - Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
- ν - kinematische Zähigkeit [m²/s]
- l - Ortsgröße [m]
- δ - Dicke der Grenzschicht [m]

VISKOSITÄT

griech. viskos.

Unter Viskosität versteht man die Eigenschaft einer Flüssigkeit, der gegenseitigen laminaren Verschiebung zweier benachbarter Schichten einen Widerstand (Zähigkeit, innere Reibung) entgegenzusetzen, (DIN 1342 T 1, 2, Okt. 1983, Febr. 1986) u. 51550 (Dez. 1978).

Dieser nicht nur bei Flüssigkeiten, sondern auch bei Gasen u. sogar bei Festkörpern zu beobachtende Fließwiderstand wurde schon vor 300 Jahren von Sir I. Newton (1687) mit der Schubspannung (τ) und der Schergeschwindigkeit (D) Geschwindigkeitsgefälle beim Fließen) verknüpft: $\tau = \eta \cdot D$.

Dynamische Viskosität: $\eta = \tau/D$ [Pa·s, früher Poise (P)] Verhältnis der Schubspannung zum Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung.

Kinematische Viskosität: $\nu = \eta/\rho$ [m²/s, früher Stokes (St)] ρ – Dichte

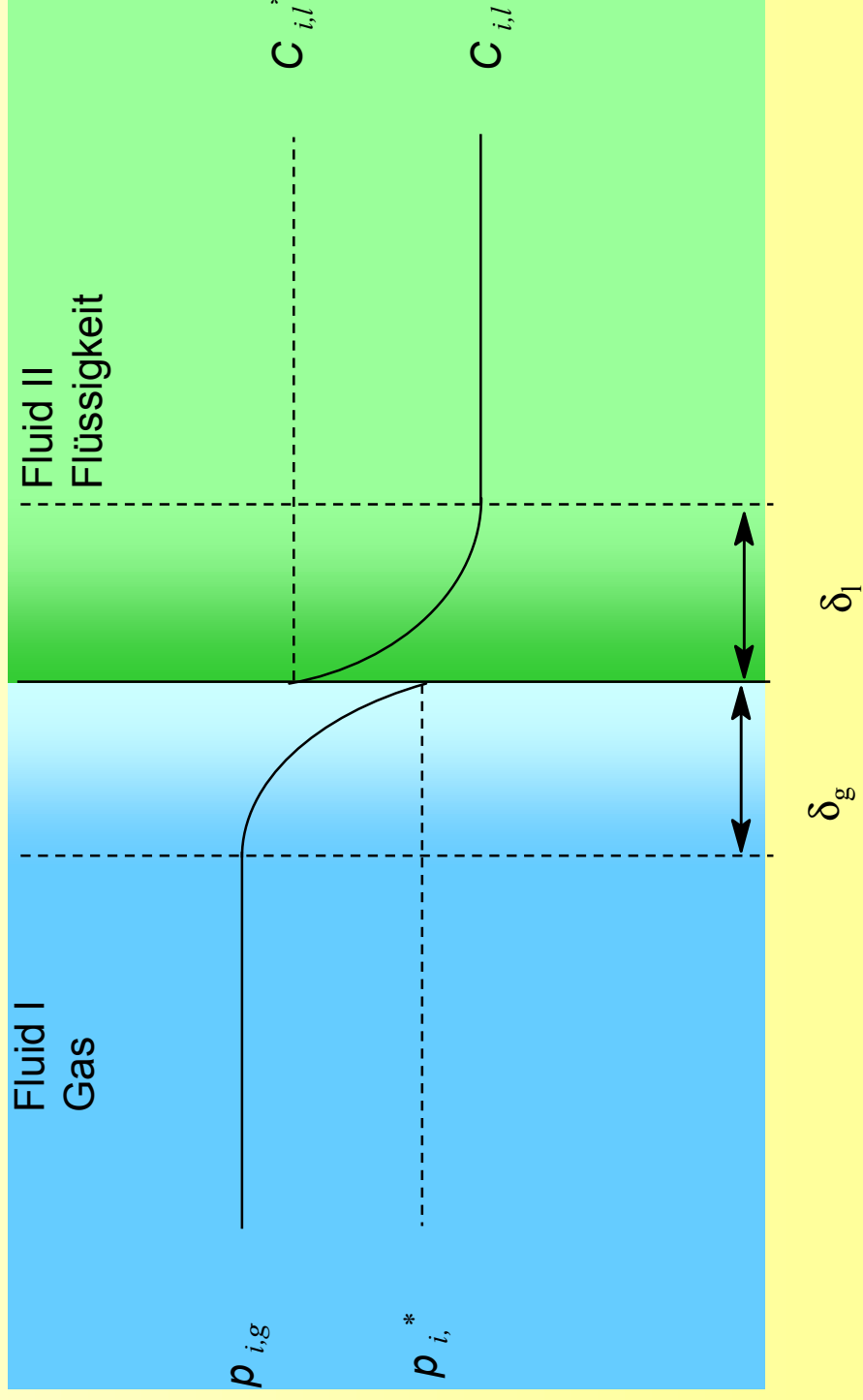
Bei Lösungen unterscheidet man die Viskosität der Lösung η und die des Lösungsmittels η_0 ; der Quotient aus beiden Größen heißt Viskositätsverhältnis oder relative Viskosität. Bezieht man die Differenz $\eta - \eta_0$ auf die Viskosität des Lösungsmittels η_0 , so erhält man die in der Praxis wichtige relative Viskositätsinkrement $\eta_r = (\eta - \eta_0)/\eta_0$, bzw. nach Division durch die Konzentration die reduzierte Viskosität.

Dynamischen Viskositäten: (T = 18° C, Angaben in mPa·s):

Ether	0,238
Chloroform	0,579
Benzol	0,673
Wasser	1,056
Ethanol	1,22
Terpentinöl	1,9
Ricinusöl	1060
Glycerin	1600

Stoffdurchgang Gas/Flüssigkeit

Phasengrenze

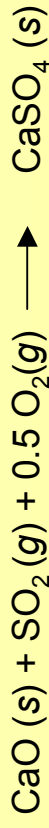


2.2.3 Zusammenwirken von Transportvorgängen - **Makrokinetik**

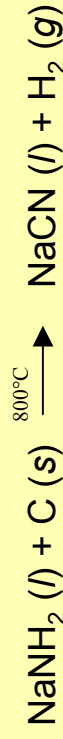
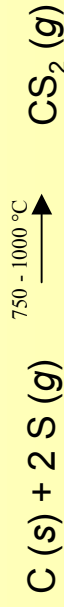
2.2.3.1 Gas-Feststoff-Reaktionen

Nichtkatalysierte Gas-Feststoffreaktionen

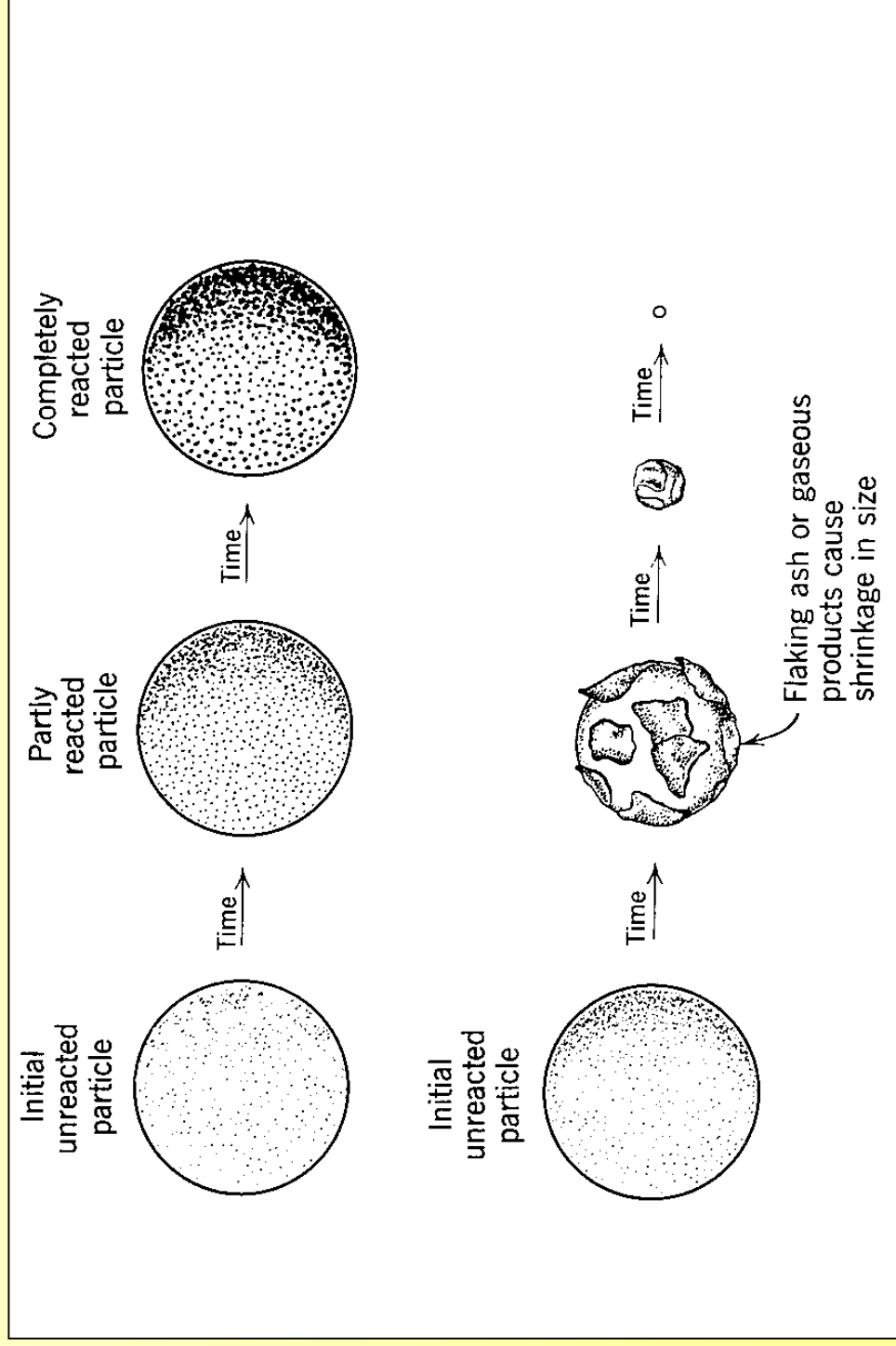
unter vernachlässigbarer Größenänderung



unter Größenänderung (Schrumpfung)

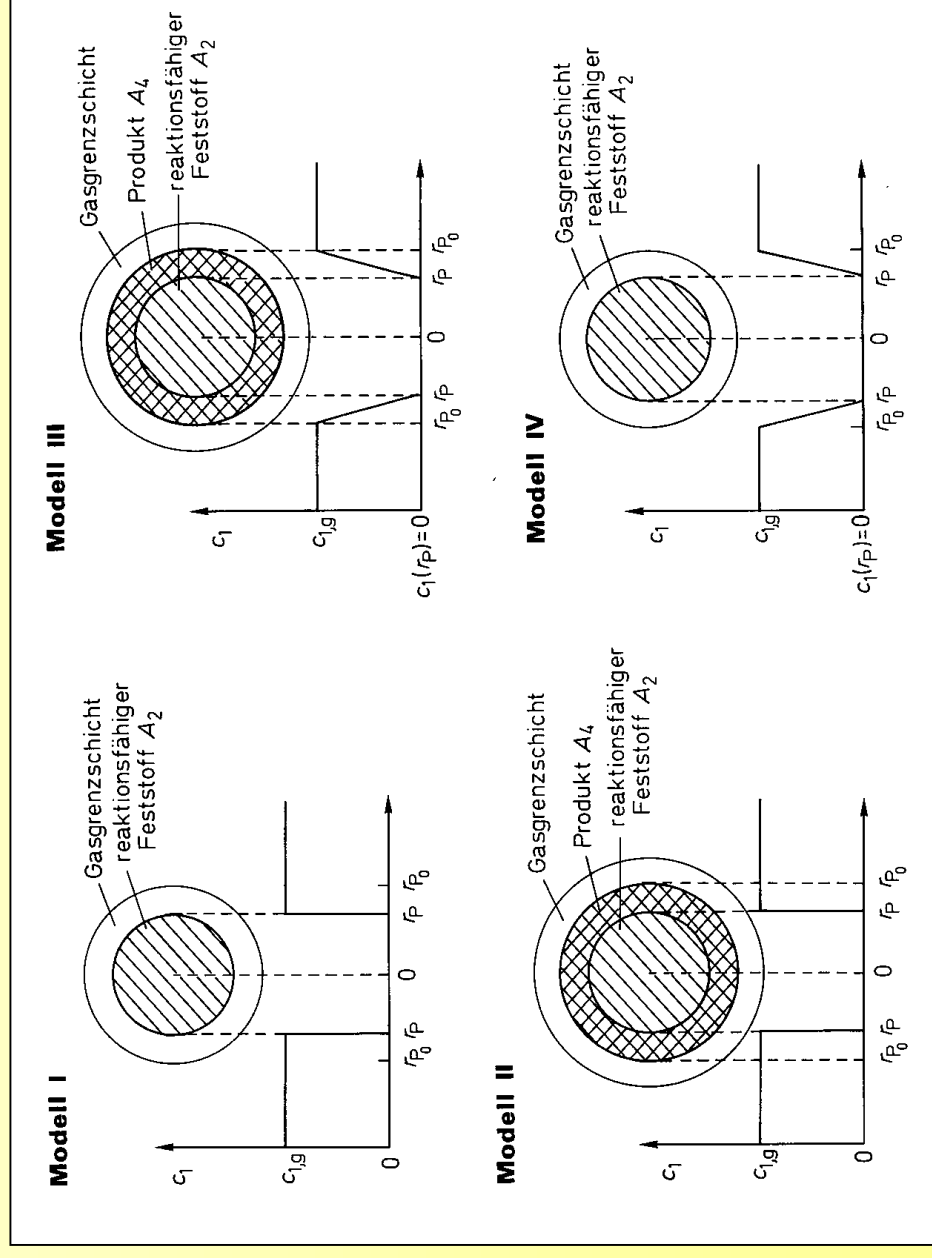
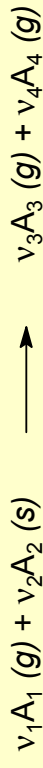


Verhalten von abreagierenden Festkörpern

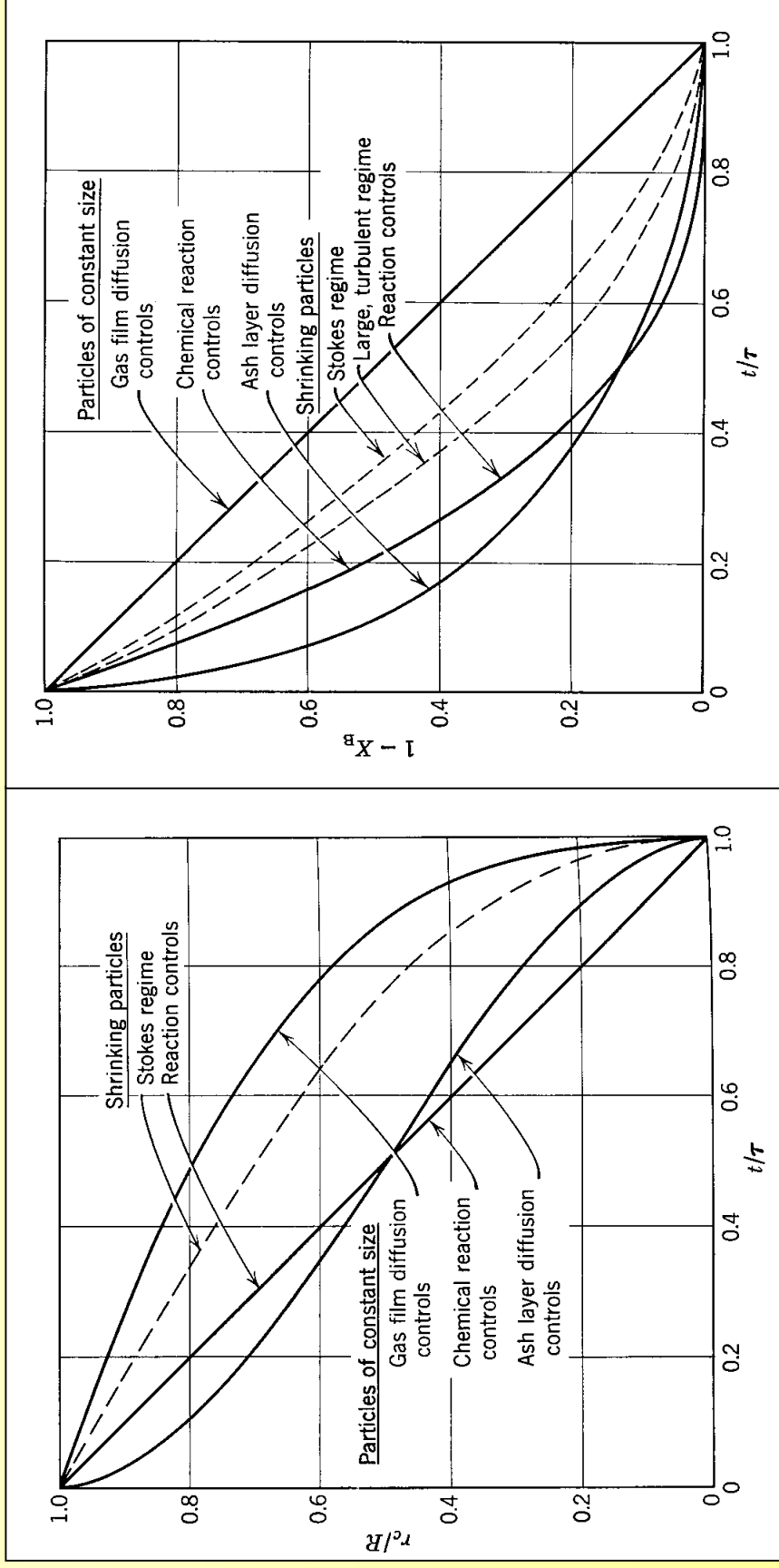


Konzentrationsprofile bei der Abreaktion eines nichtporösen Festkörpers

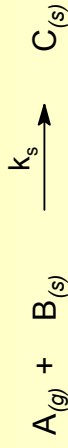
Animation



Reaktionsfortschritt bei der Reaktion eines sphärischen Partikels mit einem Fluid



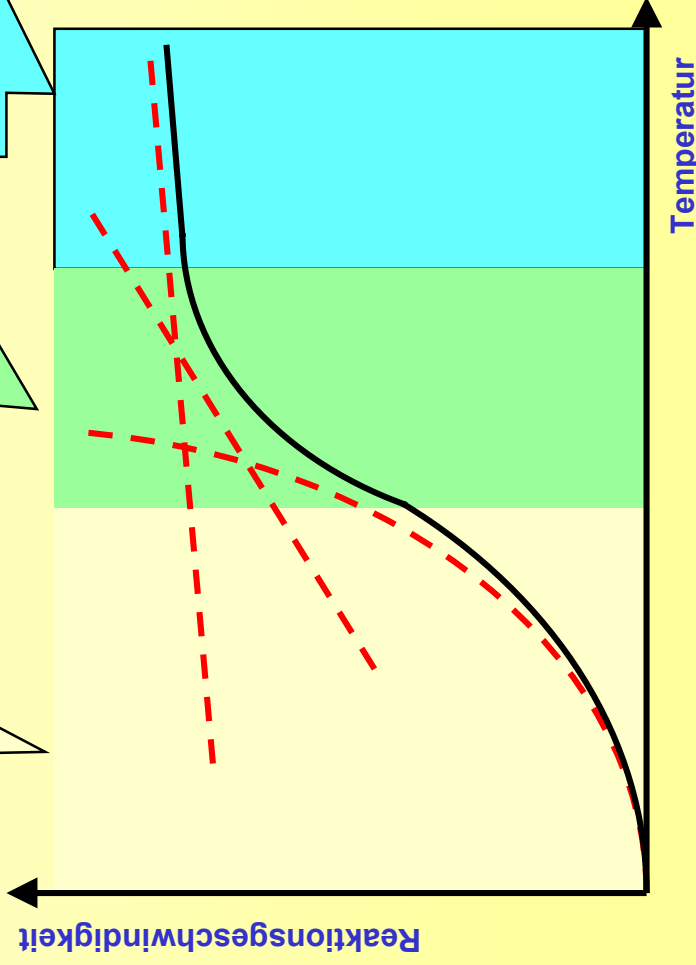
Widerstände bei Gas/Feststoffreaktionen



reaktionskontrolliert
 $r = r_{\text{Reakt}}$
 mit $k = k_0 \exp(-E_A/RT)$

filmdiffusionskontrolliert

stofftransportlimitiert
 $r = \beta$
 mit $D \sim a T^{0,3...1,2}$



$$-\frac{1}{S} \frac{dN_b}{dt} = \frac{bc_A}{\beta_g + \frac{1}{r_{p,0}} \frac{(r_{p,0} - r_p)}{r_p} + \frac{r_{p,0}^2}{r_p D_e} + r_p k_s}$$

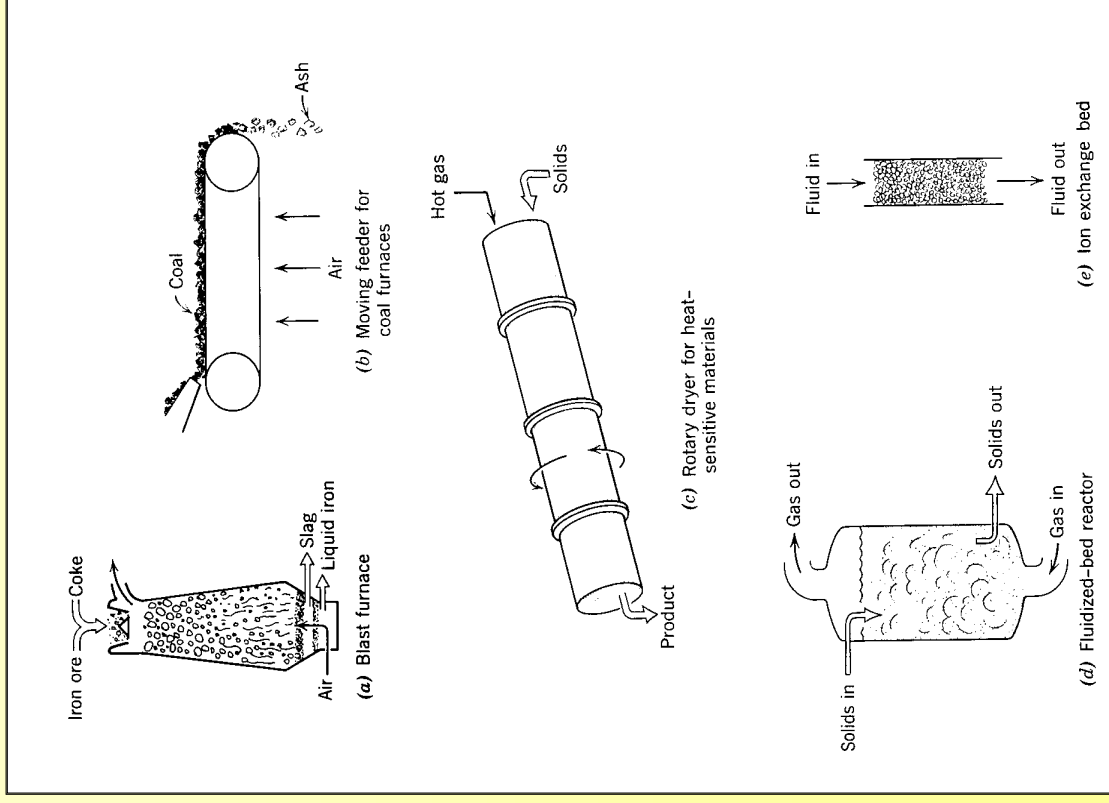
bzw.

$$-\frac{dr_p}{dt} = \frac{bc_A}{r_{p,0}^2 \beta_g + \frac{(r_{p,0} - r_p)r_p}{r_p D_e} + \frac{1}{k_s}}$$

Film „Asche“ Reaktion

- $r_{p,0}$ - Partikelradius bei $t=0$
- r_p - aktueller Partikelradius
- k_s - Geschwindigkeitskonstante
- D_e - eff. Diffusionskoeffizient
- β_g - Stoffübergangskoeffizient bezogen auf das fluide Medium

Fluid-Solid Reactors

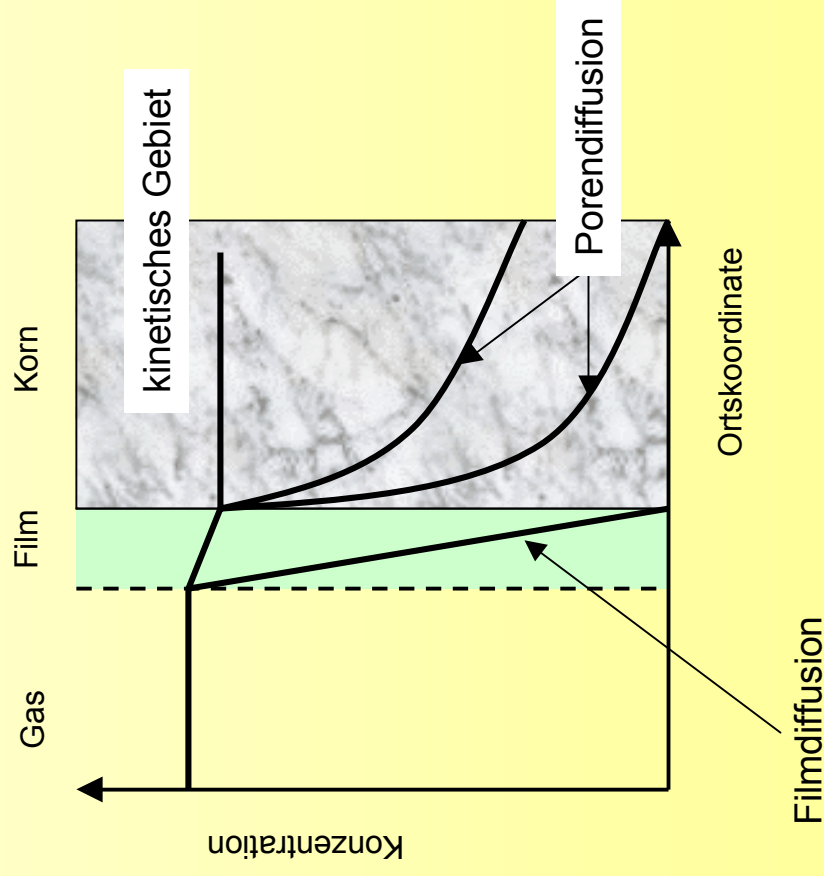


- (a) countercurrent,
- (b) crosscurrent,
- (c) cocurrent plug flow;
- (d) intermediate gas flow, mixed solid flow;
- (e) semi-batch operation

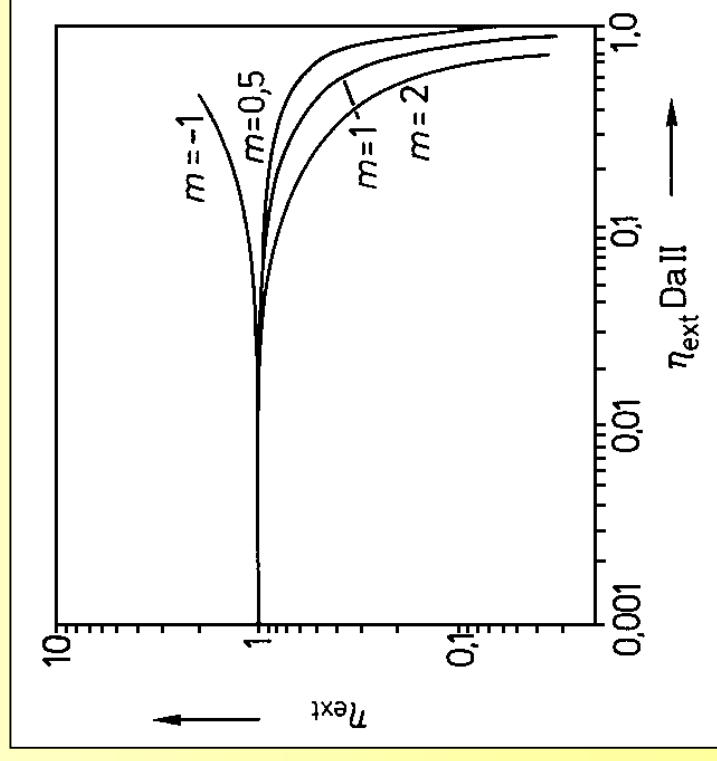
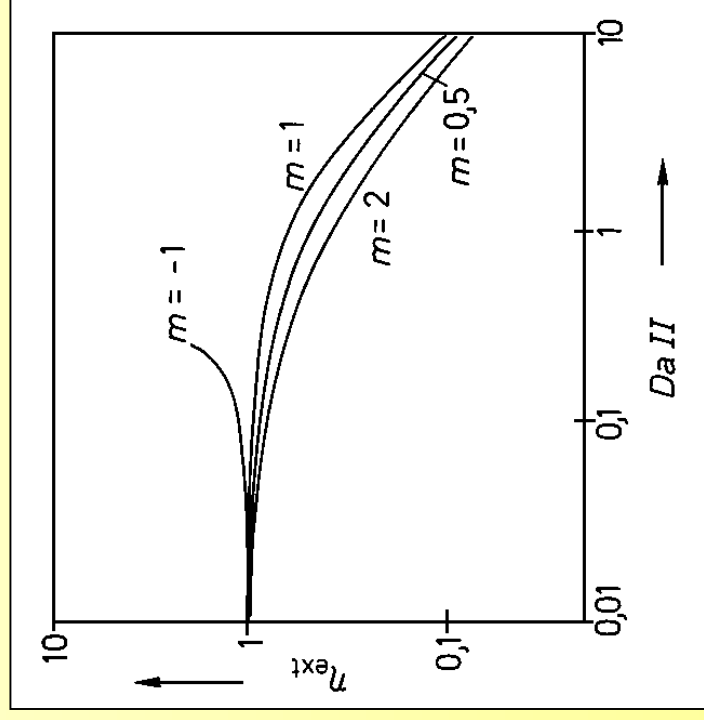
2.2.3.2. Heterogen-katalysierte Gasreaktionen

Konzentrations - Ort - Verlauf am Katalysatorkorn

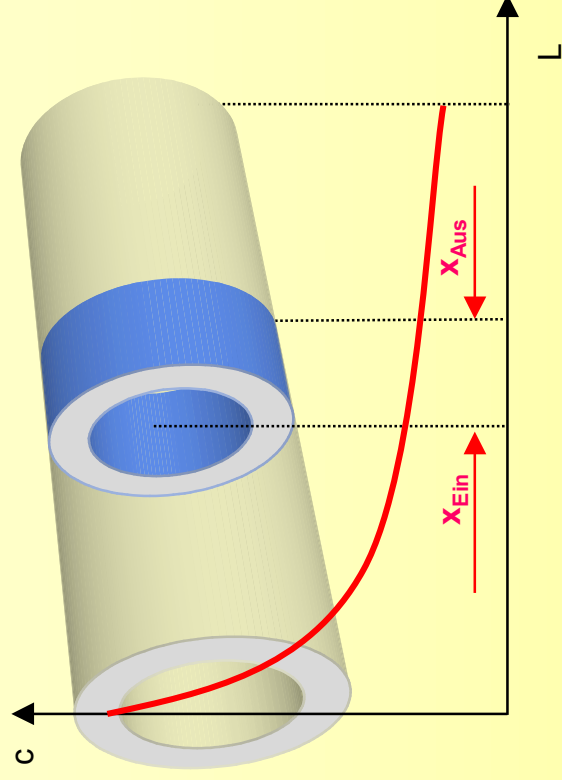
Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion



Damköhlerzahl vs. ext. Wirkungsgrad



Porendiffusion und Reaktion



Stoffbilanz:

Austrittsmenge

-

Eintrittsmenge

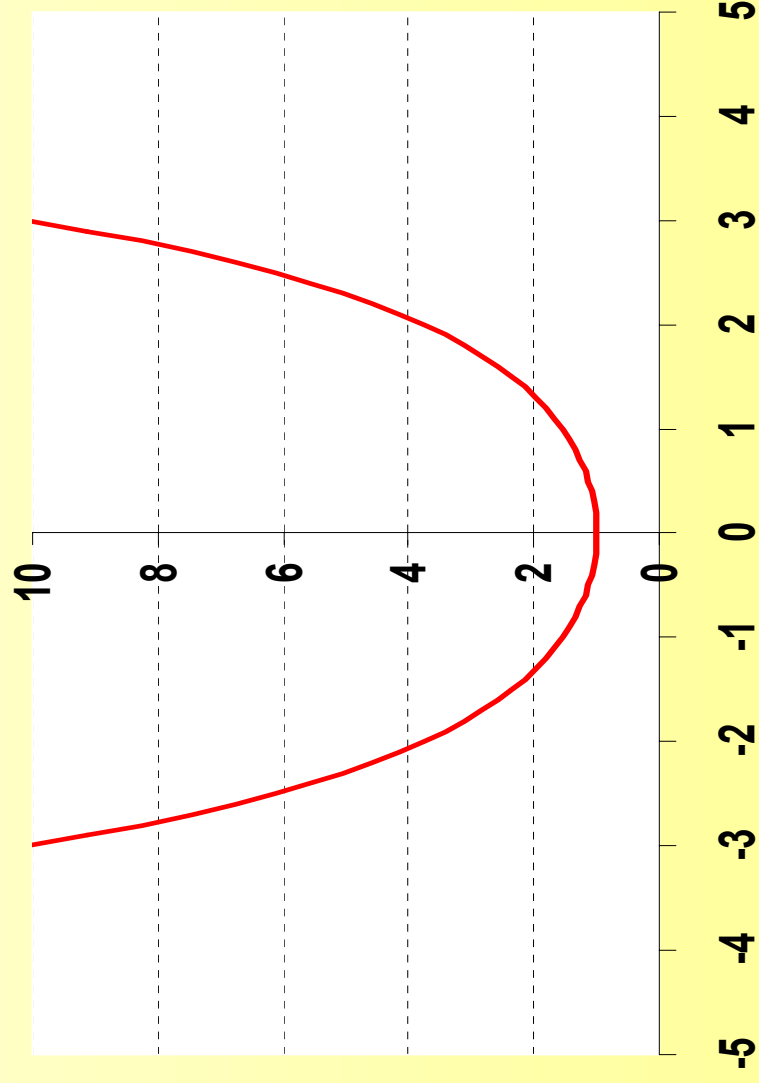
+

abreagierte Menge

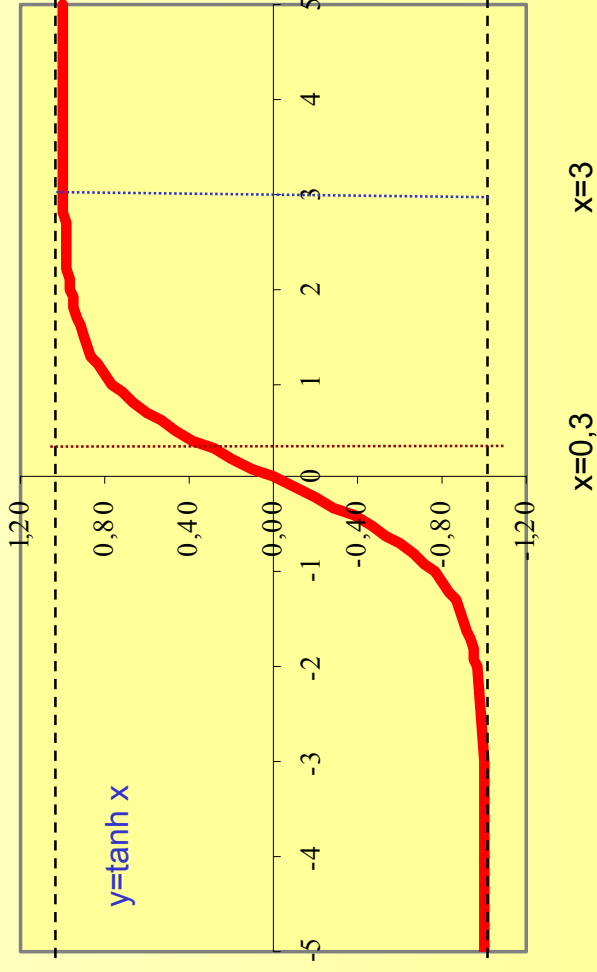
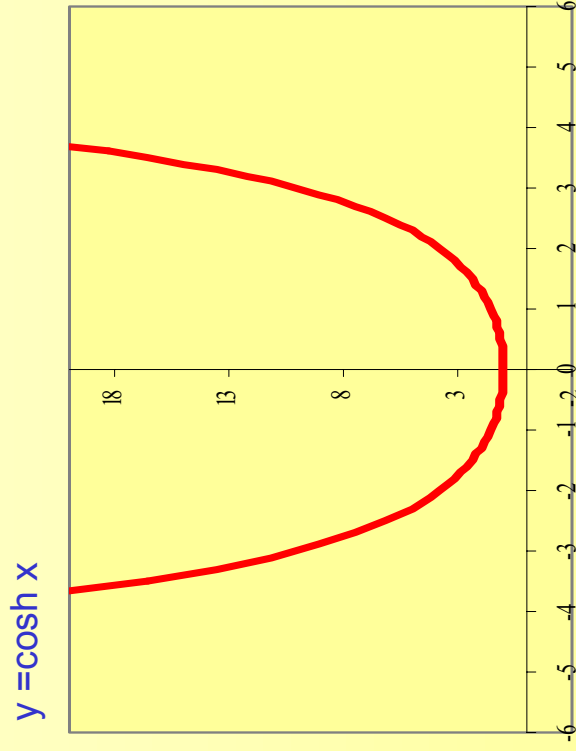
= 0

$$-\pi r_p^2 D \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{Aus} + \pi r_p^2 D \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{Ein} + k_s c (2\pi r_p \Delta x) = 0$$

Die cosh-Funktion



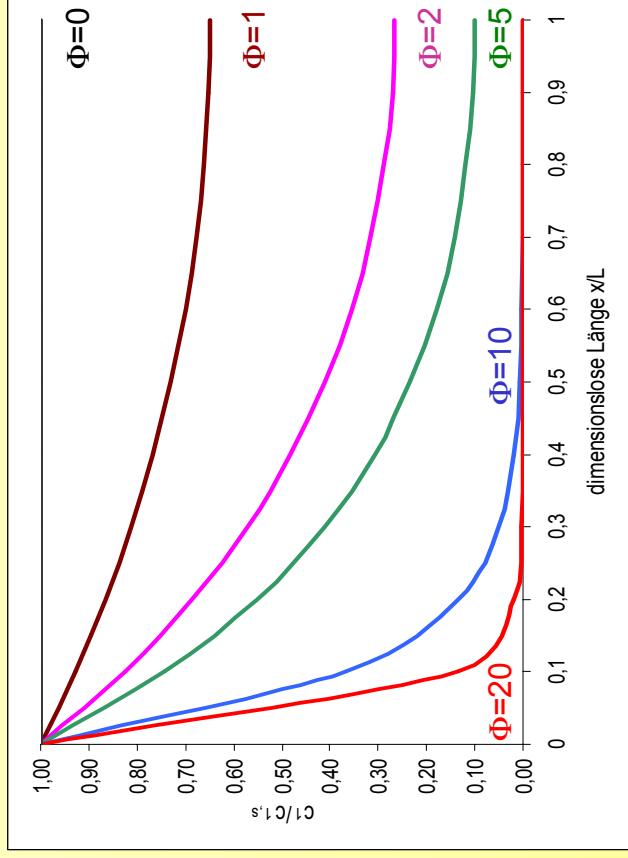
Hyperbolische Funktionen



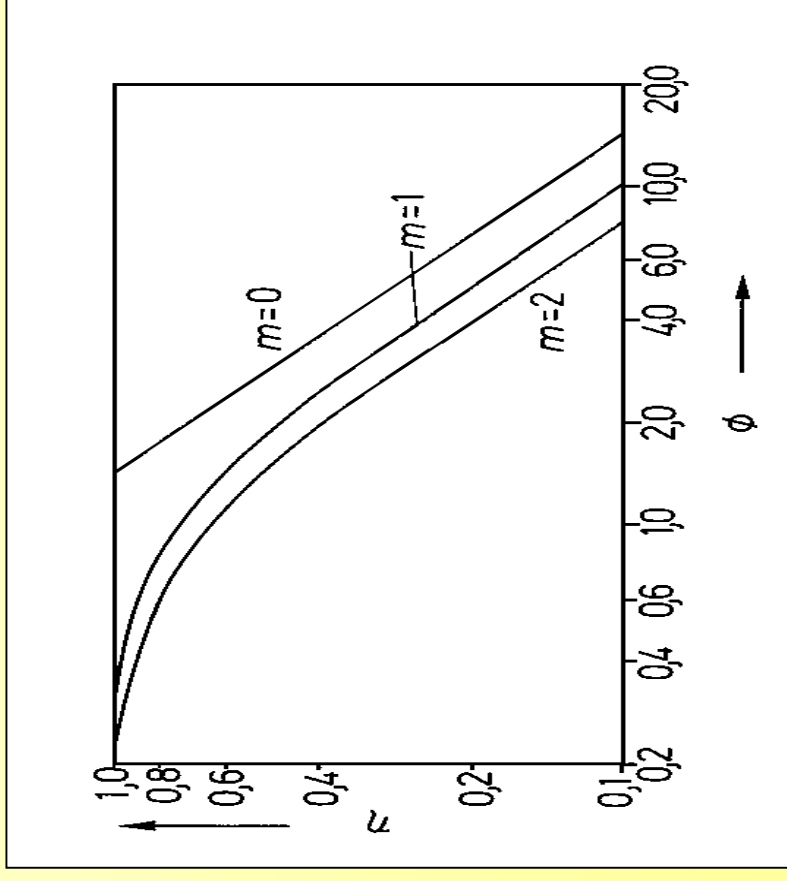
$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

Porendiffusionshemmung

Abhängigkeit der dimensionslosen Konzentration c/c_0 von der dimensionslosen Porenlänge x/L für verschiedene Werte des Thiele-Moduls Φ bei einer Reaktion 1. Ordnung

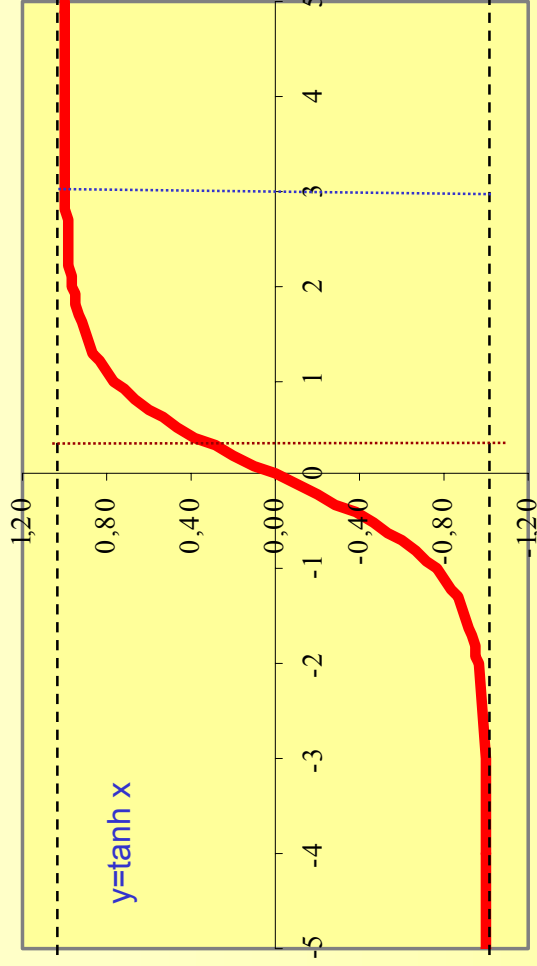


Abhängigkeit des Porennutzungsgrads η vom Thiele-Modul für verschiedene Reaktionsordnungen



Start

Porennutzungsgrad



$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

$x=0,3$

$x=3$

$$\eta = \frac{r_{eff}}{r} = \frac{\tanh \Phi}{\Phi}$$

Für $\Phi < 0,3$ gilt: $\tanh \Phi < 0,3$ und somit

$$\frac{\tanh \Phi}{\Phi} \approx \frac{0,3}{0,3}$$

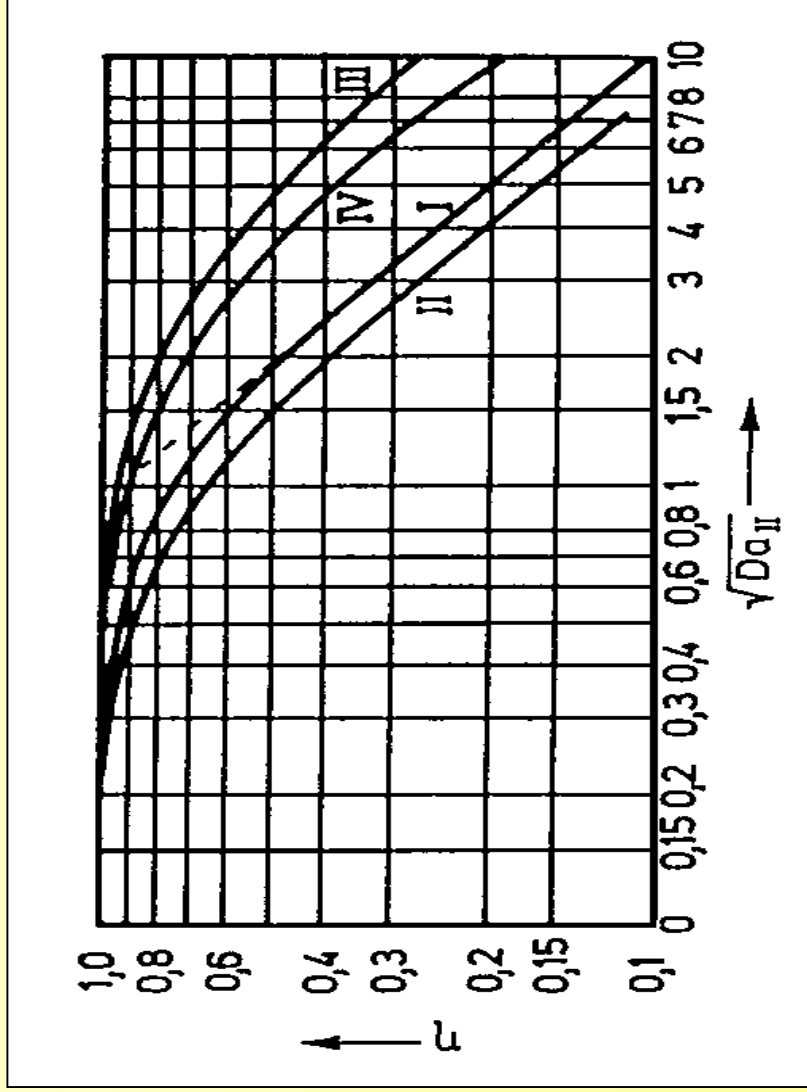
$$\eta = 1$$

Für $\Phi > 3$ gilt: $\tanh \Phi = 1$ und somit

$$\frac{\tanh \Phi}{\Phi} = \frac{1}{\Phi}$$

$$\eta = \frac{1}{\Phi}$$

Katalysatornutzungsgrad und Katalysatorform



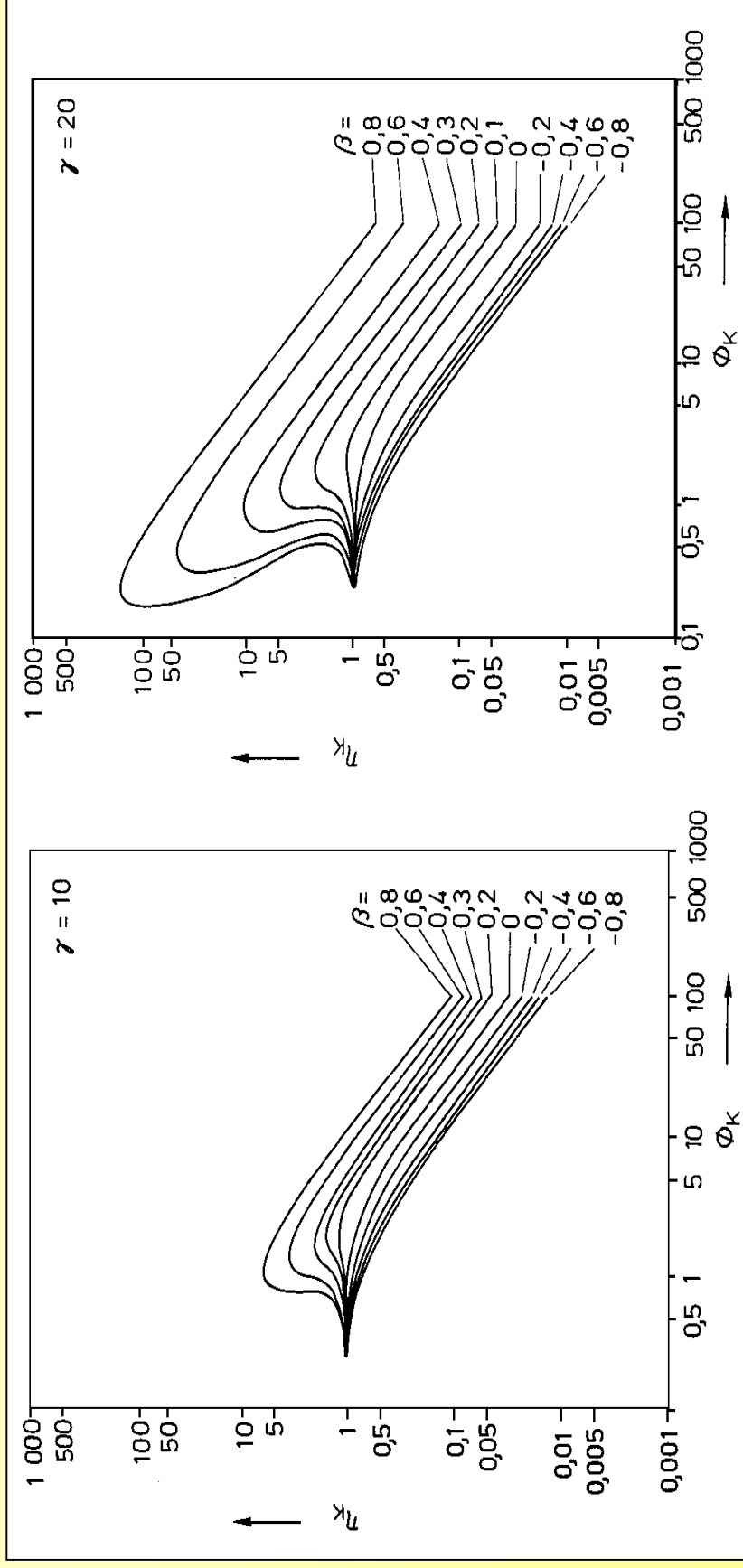
- I - Katalysatorplatte, Reaktion 1. Ordnung
- II - Katalysatorplatte, Reaktion 2. Ordnung
- III - Kugel, Reaktion 1. Ordnung
- IV - Zylinder, Reaktion 1. Ordnung

$$Da_{II} = \frac{k_V L^2 C_{1,s}^{m-1}}{D^e}$$

k_V - auf Volumeneinheit bezogene k
 $C_{1,s}$ - Konzentration von 1 an äußerer OF
 D^e - effektiver Diffusionskoeffizient
 L - Längenmaß

Katalysatorwirkungsgrad vs. Thiele-Modul

Abhängigkeit des Katalysatorwirkungsgrades η_K vom Thiele-Modul Φ_K für verschiedene Arrhenius- γ und Praterzahlen β



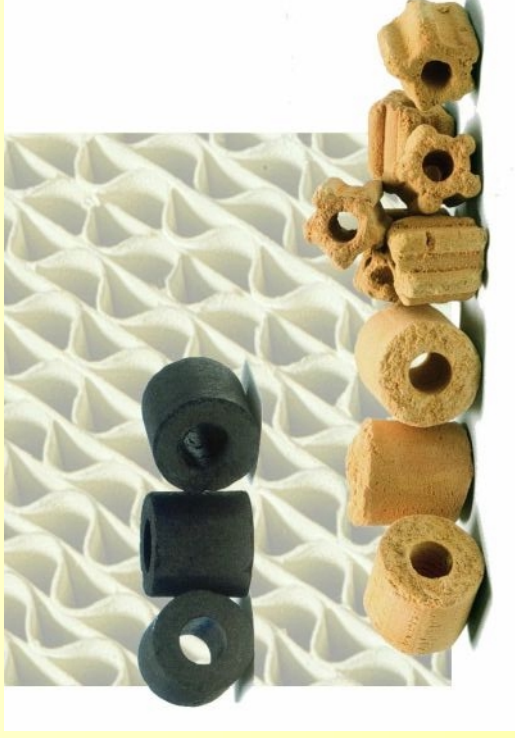
$$\Phi_K = r_p \sqrt{\frac{k_s^0 S_p c_1 e^{(-\gamma)}}{D^e}}$$

$$\beta \equiv \frac{(-\Delta h_r) D^e c_{1,s}}{\lambda^e T_s} = \frac{(T - T_s)_{\max}}{T_s}$$

$\beta = 0$ isotherm
 $\beta > 0,3$ stark exotherm
 $\beta < 0$ endotherm

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

Katalysatormuster



Hydrierkatalysator



Hydrierkatalysator

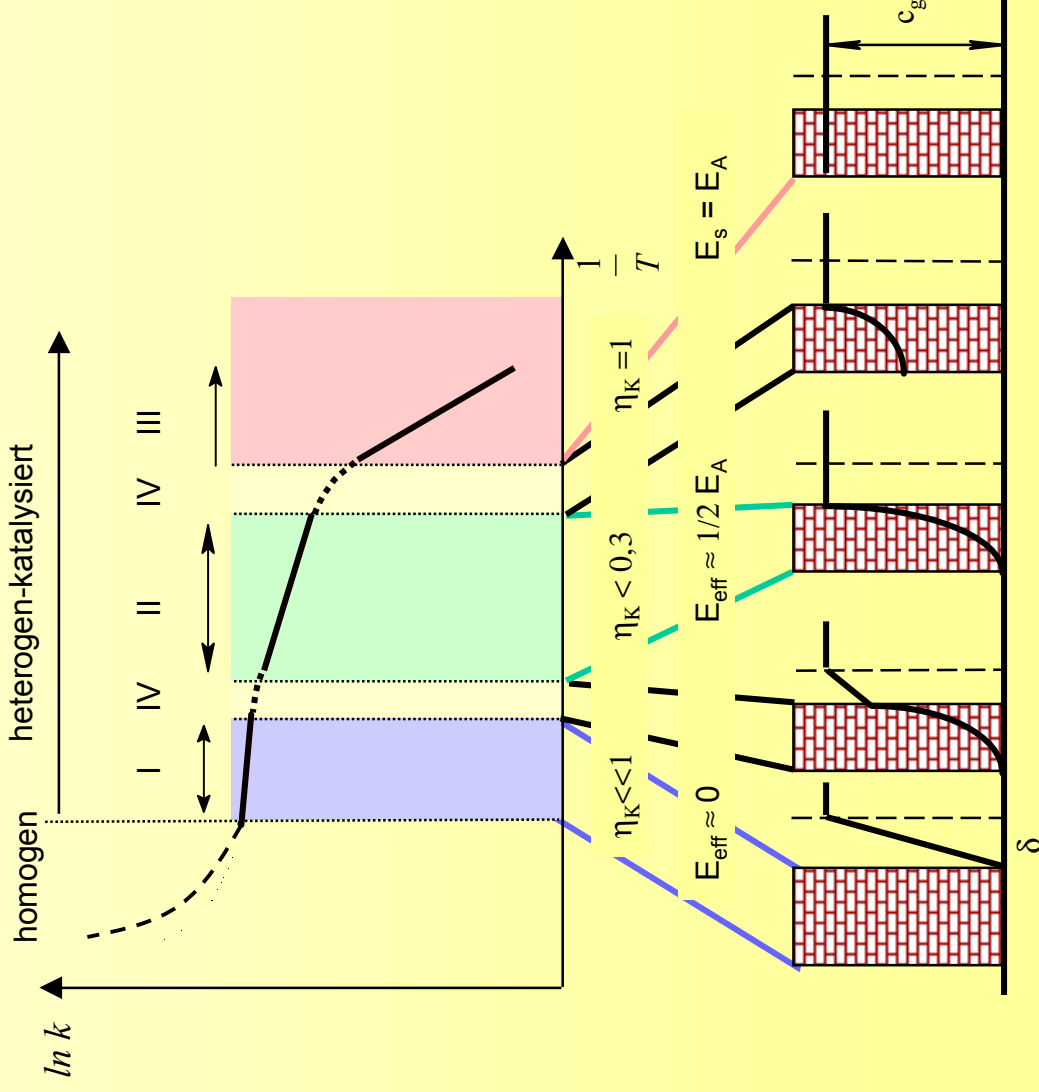


Oxidationskatalysator

Thiele-Moduli für ausgewählte exotherme Reaktionen

Reaktion	ϕ_k	β	γ
NH ₃ -Synthese	1,2	0,000061	29,4
Synthese höherer Alkohole aus CO und H ₂	-	0,00085	28,4
Oxidation von CH ₃ OH zu CH ₂ O	1,1	0,0109	16,0
Synthese von Vinylchlorid aus Acetylen und HCl	0,27	0,25	6,5
Ethylenhydrierung	0,2-2,8	0,066	23-27
Oxidation von H ₂	0,8-2,0	0,10	6,7-7,5
Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid	0,08	0,13	13,4
N ₂ O-Zerfall	1-5	0,64	22,0
Benzolhydrierung	0,05-1,9	0,12	14-16
Oxidation von SO ₂	0,9	0,012	14,8

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Stofftransportbeeinflussung



I - Stoffübergangslimitierung:

$$k_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta A}}$$

II - Porendiffusionslimitierung:

$$k_{eff} = \frac{3k_s}{\Phi_K}$$

III - chemische Reaktion

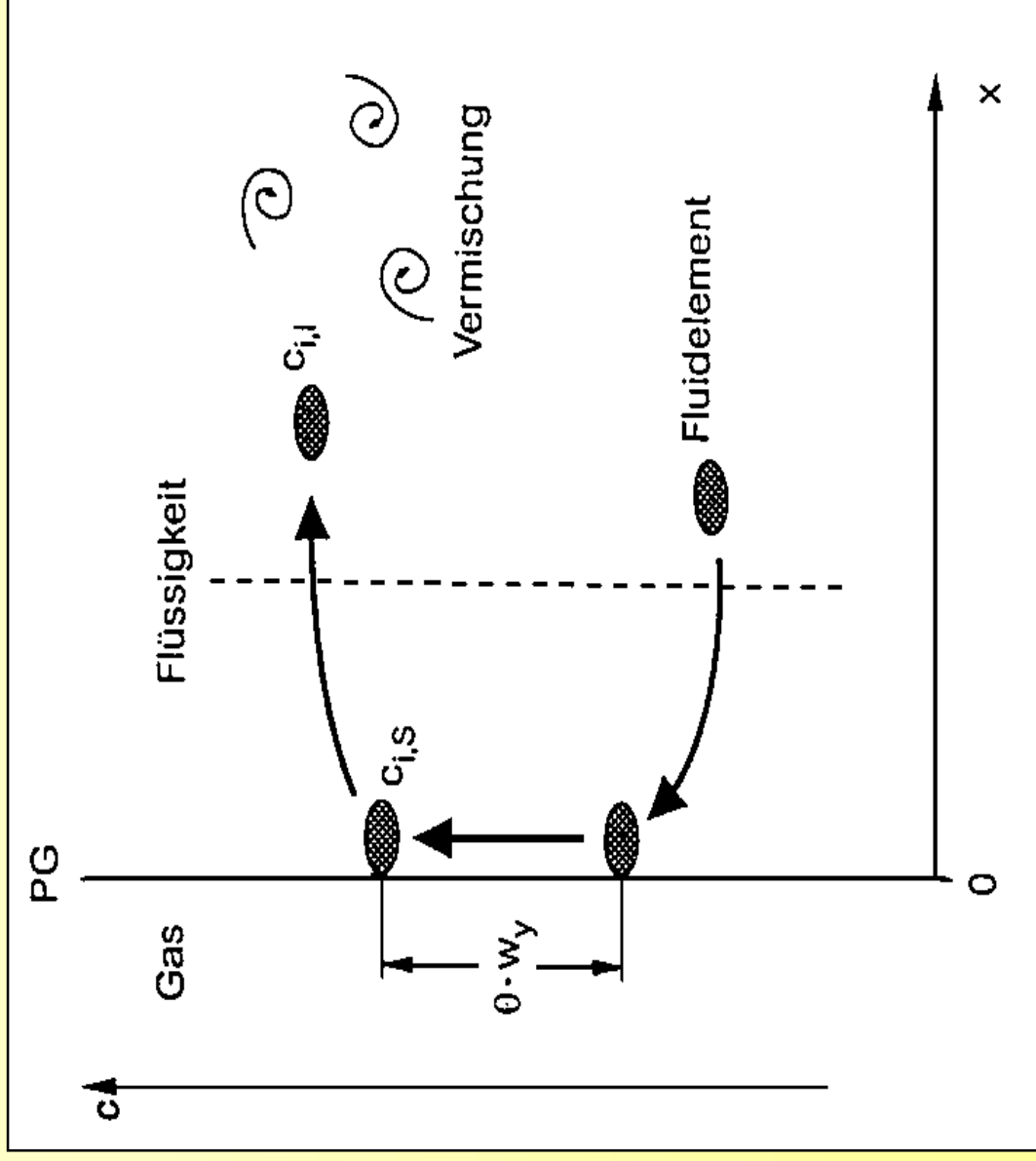
IV - Übergangsbereiche

2.2.3.3. Fluid-Fluid Reaktionen

Ausgewählte Fluid/Fluid-Reaktionen

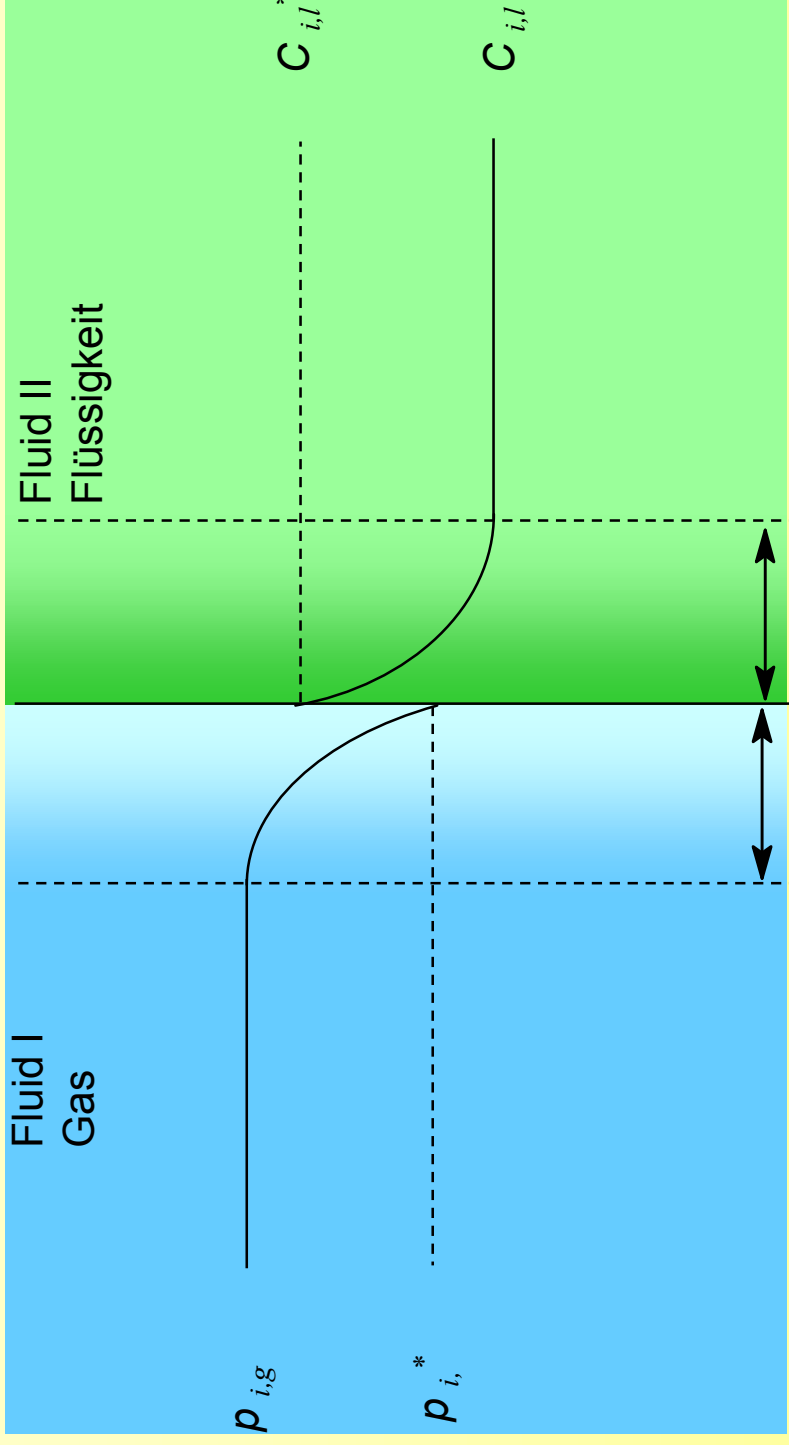
Reaktionssystem	Beispiele	Verwendeter Reaktor
gasförmig/flüssig Oxidation	Ethen zu Acetaldehyd p-Xylol zu Terephthalsäure Propen zum entspr. Epoxid Abwasserreinigung	Blasensäule Blasensäule Blasensäule Schlaufenreaktor (Airlift)
Chlorierung	von Paraffinen von Ethen von Benzol und Benzolderivaten	Blasensäule Blasensäule Füllkörperkolonne
Hydrierung Alkylierung Absorption mit Reaktion	von Kohle von Benzol und Ethen HNO ₃ -Herstellung H ₂ SO ₄ -Herstellung Entfernung von CO ₂ und H ₂ S aus Abgasen	Blasensäule Blasensäule Bodenkolonne Füllkörperkolonne Füllkörperkolonne
flüssig/flüssig Reaktivextraktion	Metallsalz-Extraktion Essigsäure-Extraktion	gepulste Bodenkolonne Schwingbodenkolonne
Herstellung von Aromatderivaten	Nitrierung von Aromaten Sulfurierung von Alkylbenzolen	Rührkesselkaskaden disk. Rührkessel/ Rührkesselkaskaden
Sonstige	Furfuröl aus Xylose-Extrakten Esterverseifung und -hydrolyse	disk. Rührkessel Sprühturm

Oberflächenerneuerungstheorie



Stoffdurchgang Gas/Flüssigkeit

Phasengrenze



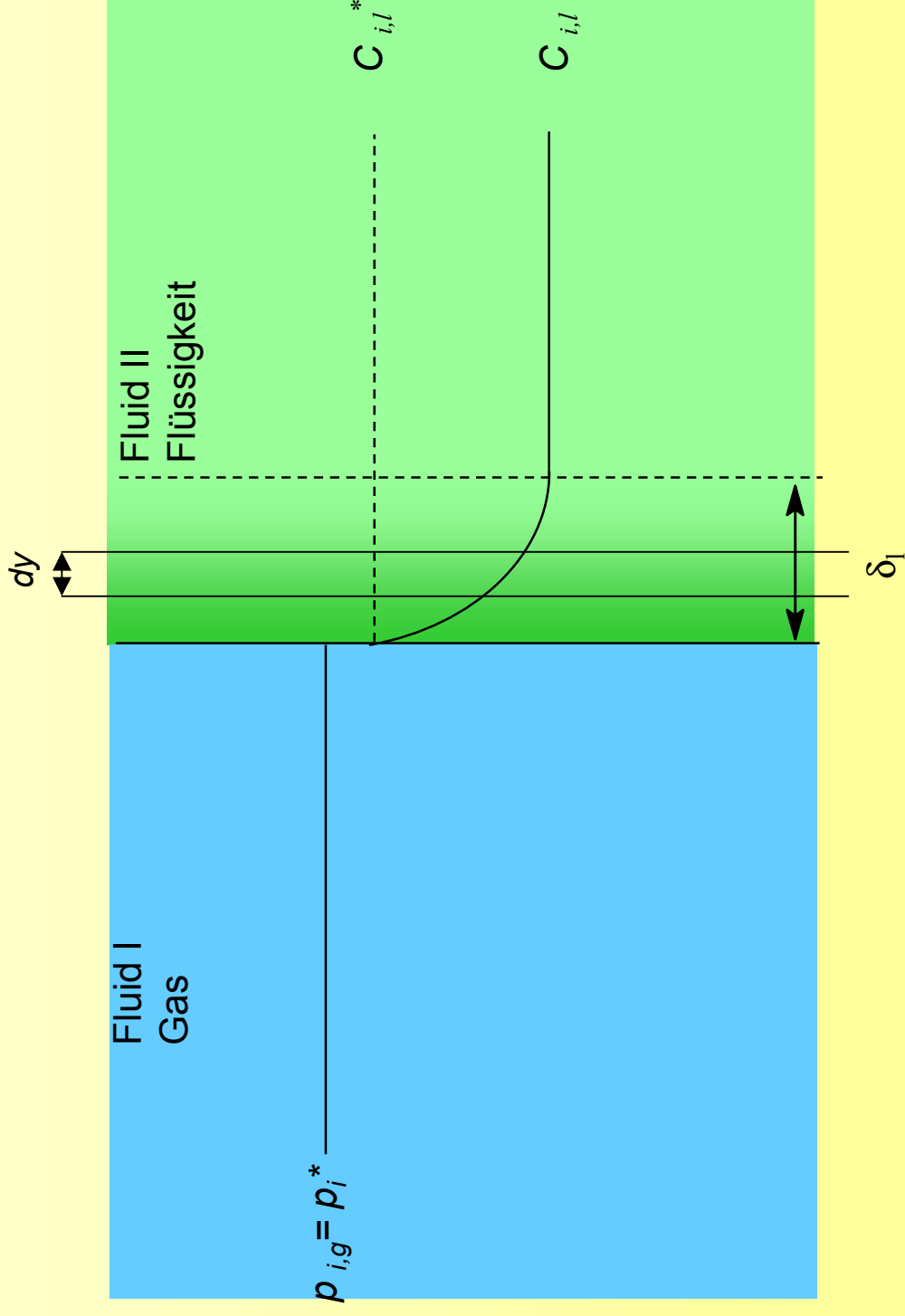
δ_g

δ_l

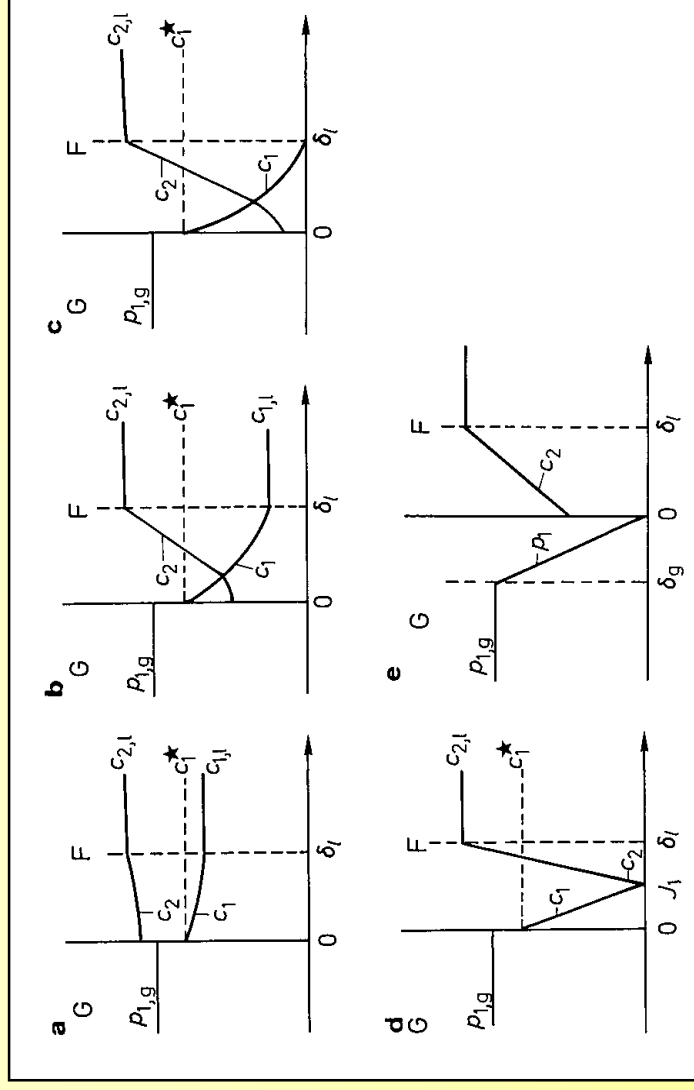
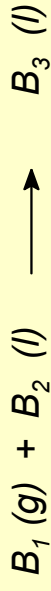
$$J_i = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{i,g}} + \frac{H_i}{RT}} \frac{(p_{i,g} - H_i c_{i,l})}{RT}$$

- J_i - Stoffmengenstromdichte
- $\beta_{i,g}$ - gasteitiger Stoffübergangskoeffizient
- $\beta_{i,l}$ - flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient
- H_i - Henry-Koeffizient

Abreaktion in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht



Konzentrationsverläufe in Gas und Flüssigkeit bei Stofftransportbeeinflussung



- a** langsame Reaktion: $Ha < 0,3$, $E = 1$
 - b** Reaktion mittlerer Geschwindigkeit: $0,3 < Ha < 3$
 - c** schnelle Reaktion: $Ha > 3$, $E \approx Ha$
 - d** momentane Reaktion in der Phasengrenzschicht: $Ha \gg 3$,
- $$E = 1 + \frac{\nu_1}{\nu_2} \frac{D_{2,1}}{D_{1,1}} \frac{c_{2,1}}{c_1^*}$$
- e** momentane Reaktion in der Phasengrenzfläche: $c_1^* = 0$

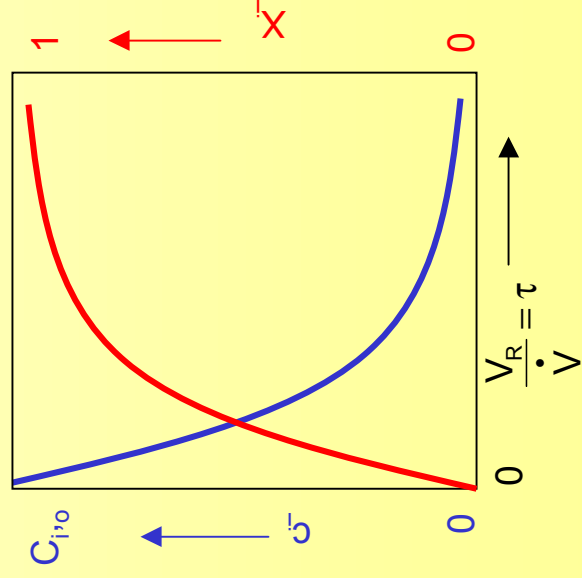
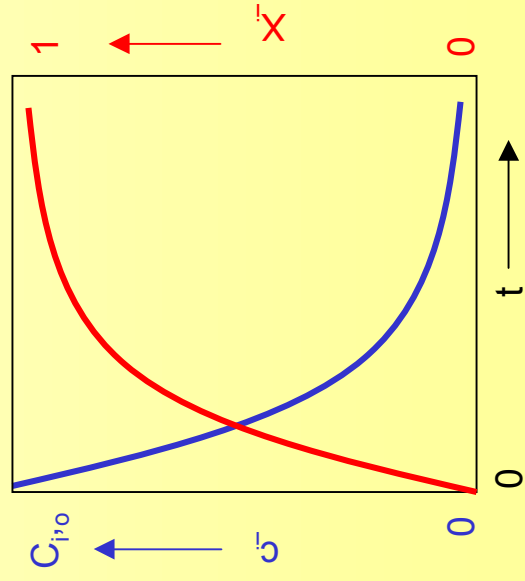
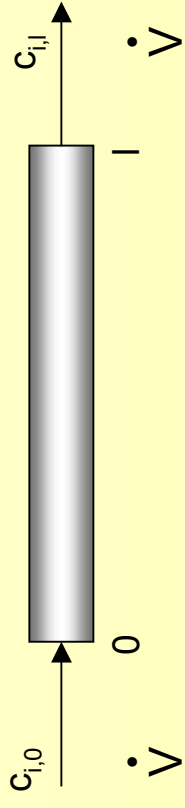
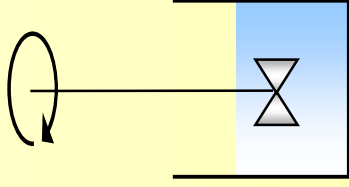
2.3. Experimentelle Bestimmung kinetischer Daten

2.3.1 Laborreaktoren

Allgemeine apparative Gesichtspunkte

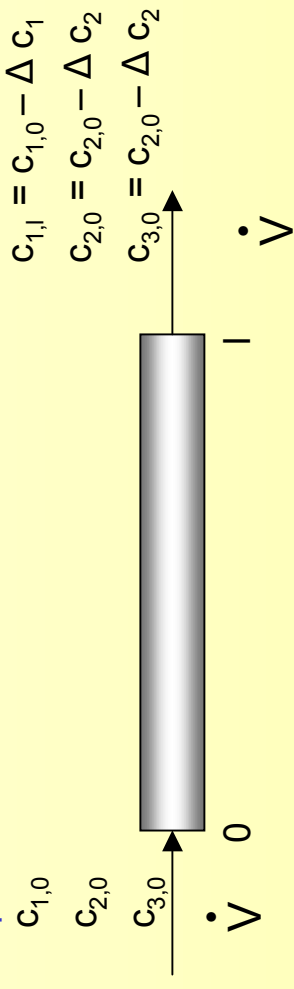
	Satzreaktor	Strömungsrohrreaktor
Vorteil	<ul style="list-style-type: none">• keine Strömungsregelung	<ul style="list-style-type: none">• differentielle und integrale Betriebsweise möglich• <i>on-line</i> Probennahme
Nachteil	<ul style="list-style-type: none">• Aufrechterhaltung der Isothermie• Homogenisierung der Reaktionsmischung bei $t = 0$• $t_{\text{Reaktion}} \approx t_{\text{homogen}}$ (Fehlerquelle)• hohe Rührgeschwindigkeit	<ul style="list-style-type: none">• Aufrechterhaltung von turbulenter Strömung bei hohem $L > d_{\text{Rohr}}$• Druckabfall bei großer Strömungsgeschwindigkeit

Satz- und Strömungsrohrreaktor für kinetische Messungen

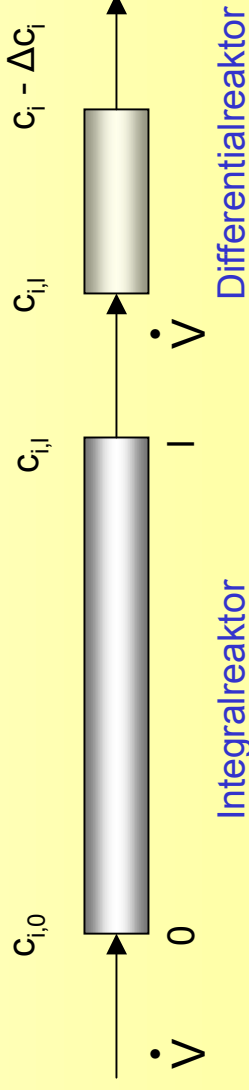


Integralreaktor zur Gewinnung kinetischer Daten

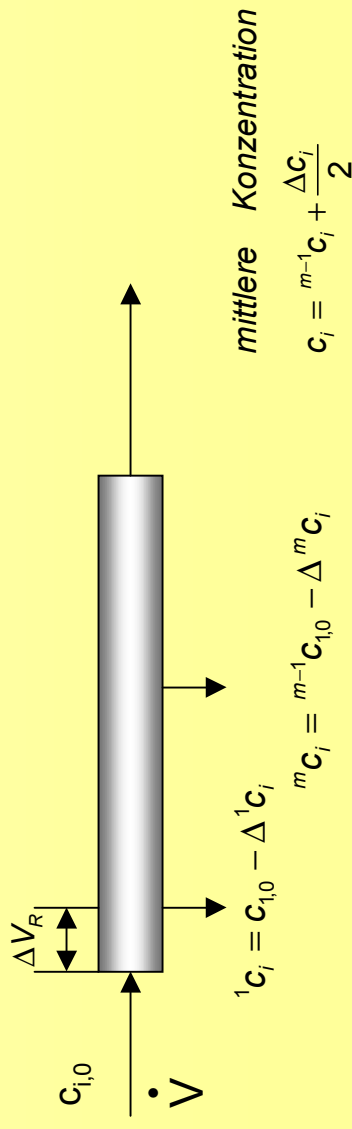
1. Zumischung der Zwischenprodukte



2. Kombination von Integral- und Differentialreaktor

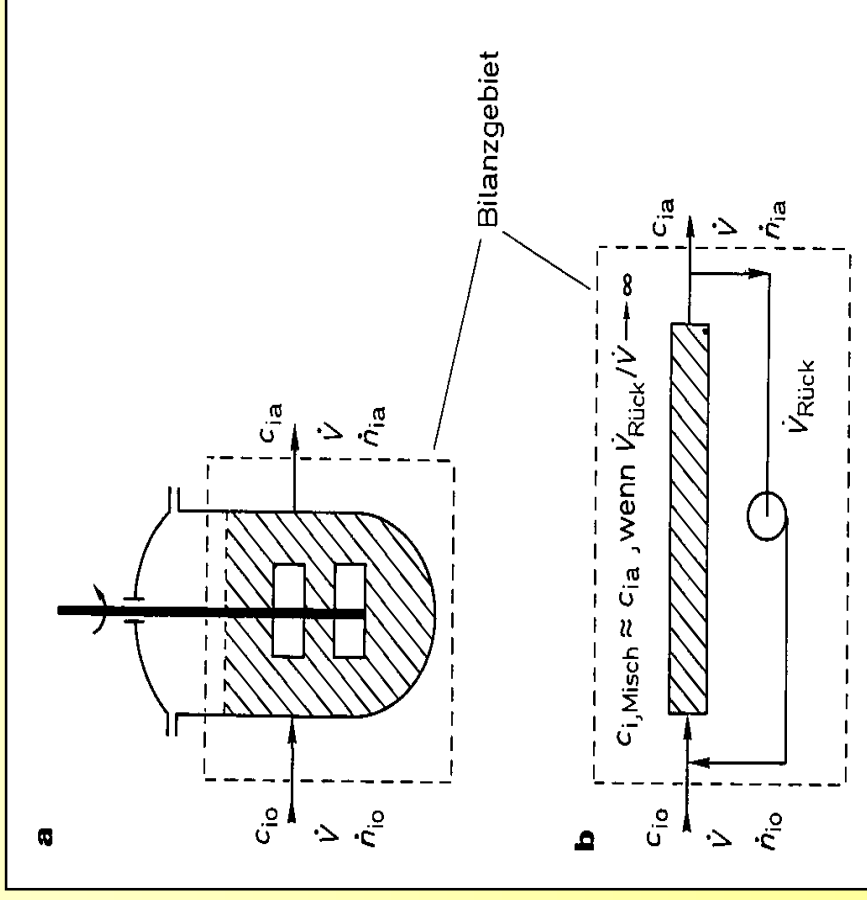


3. Integralreaktor mit Zapfstellen



Rückvermischungsreaktoren für kinetische Messungen

(a) kontinuierlich betriebener, ideal durchmischter Rührkesselreaktor



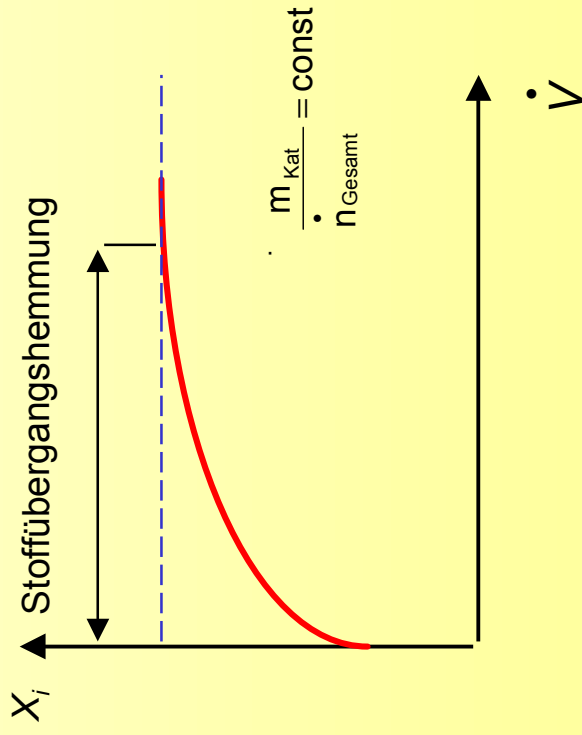
(b) Strömungsrohrreaktor mit Rückführung

Charakterisierung von Laborreaktoren

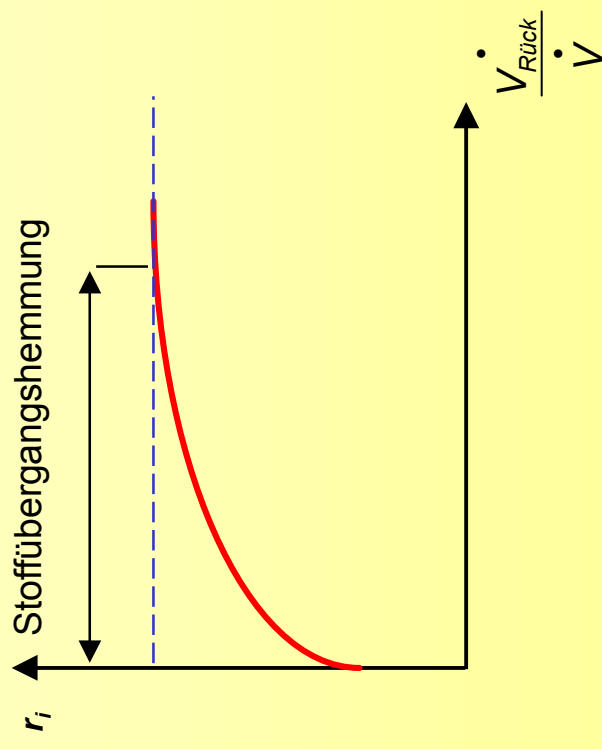
Reaktor	Umsatz	Arbeitsweise	Analytik	Temperaturverhalten	Konstr. Aufwand	Eignung
Differentialreaktor	$X < 5\%$	different.	schwierig	etwa isotherm	gering	<ul style="list-style-type: none"> einfache Auswertung Katalysatoraktivitäts- und -selektivitätsbestimmung
Integralreaktor	$X > 50\%$	integral	einfach	T-Profil	gering	<ul style="list-style-type: none"> praxisnahe Prozeßentwicklung Verfolgung der Katalysatordeaktivierung Maßstabsübertragung nicht für exakte kin. Daten
Differentialkreislaufreaktor	gering bei einem Durchlauf insgesamt hoch	differenziell gradientenfrei	einfach	etwa isotherm	hoch	<ul style="list-style-type: none"> für komplexe Reaktionen Aufklärung von Reaktionsmechanismen direkte Messung von RG schnelle Desaktivierung des Katalysators Kontrolle der Durchflußgeschwindigkeit

Prüfung auf Stoffübergangslimitierung

Strömungsreaktor



Kreislaufreaktor

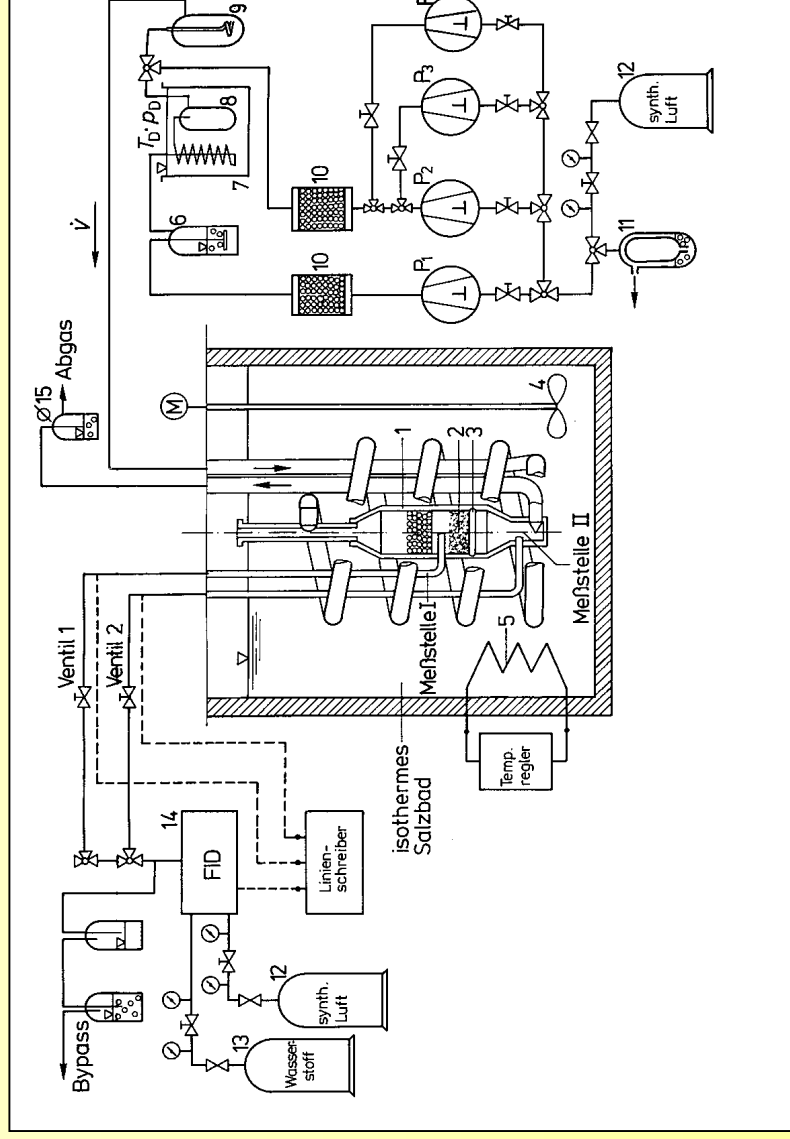


\dot{V} - Volumenstrom oder lineare Strömungsgeschwindigkeit

m_{Kat} - Katalysatormasse

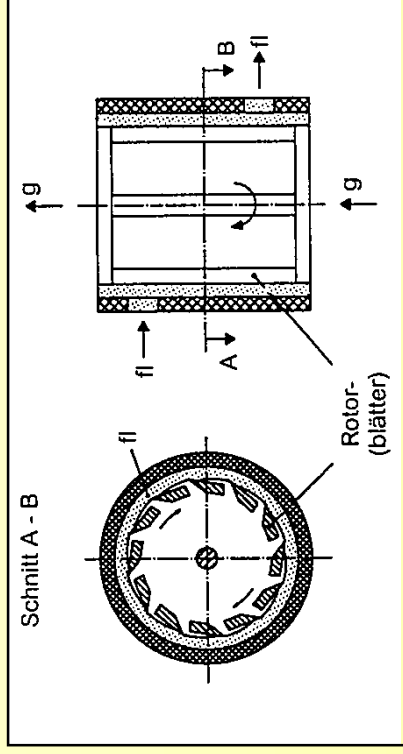
n - Stoffmengenstrom

Festbettreaktor für kinetische Messungen

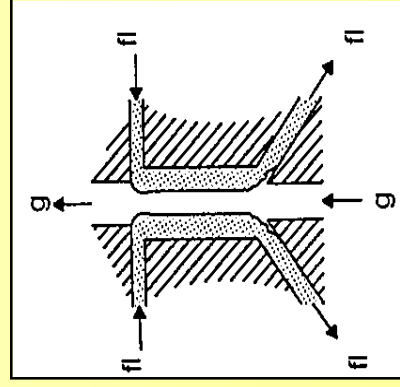


- 1 Festbettreaktor
 - 2 Katalysatorschüttung
 - 3 Glasfritte
 - 4 Rührvorrichtung
 - 5 Heizspirale
 - 6 Waschflasche mit Frittenplatte PI
 - 7 Dewargefäß
 - 8 Kühlfalle
 - 9 Mischgefäß
 - 10 Aktivkohlefilter
 - 11 Pergefäß
 - 12 Druckluftflaschen
 - 13 Wasserstoffflaschen
 - 14 Kohlenwasserstoff-Analysator
 - 15 Waschflasche mit Wasservorlage
- P₁ bis P₄ Gasmischpumpen
 Absperrentil
 Dreiwegabzweig
 Handregelventil

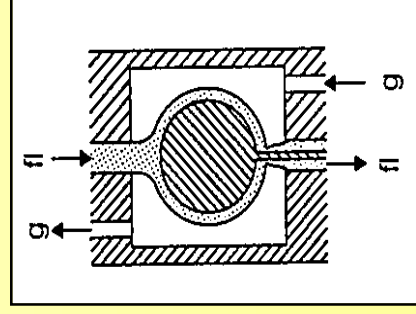
Laborreaktoren für Gas-Flüssig-Systeme



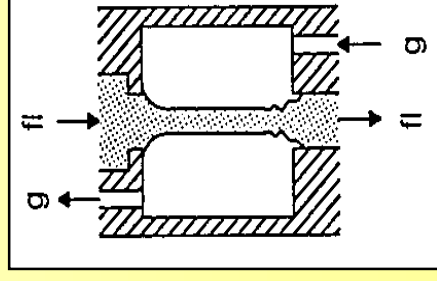
gradientenfreier Reaktor



Fallfilmabsorber



Kugelabsorber

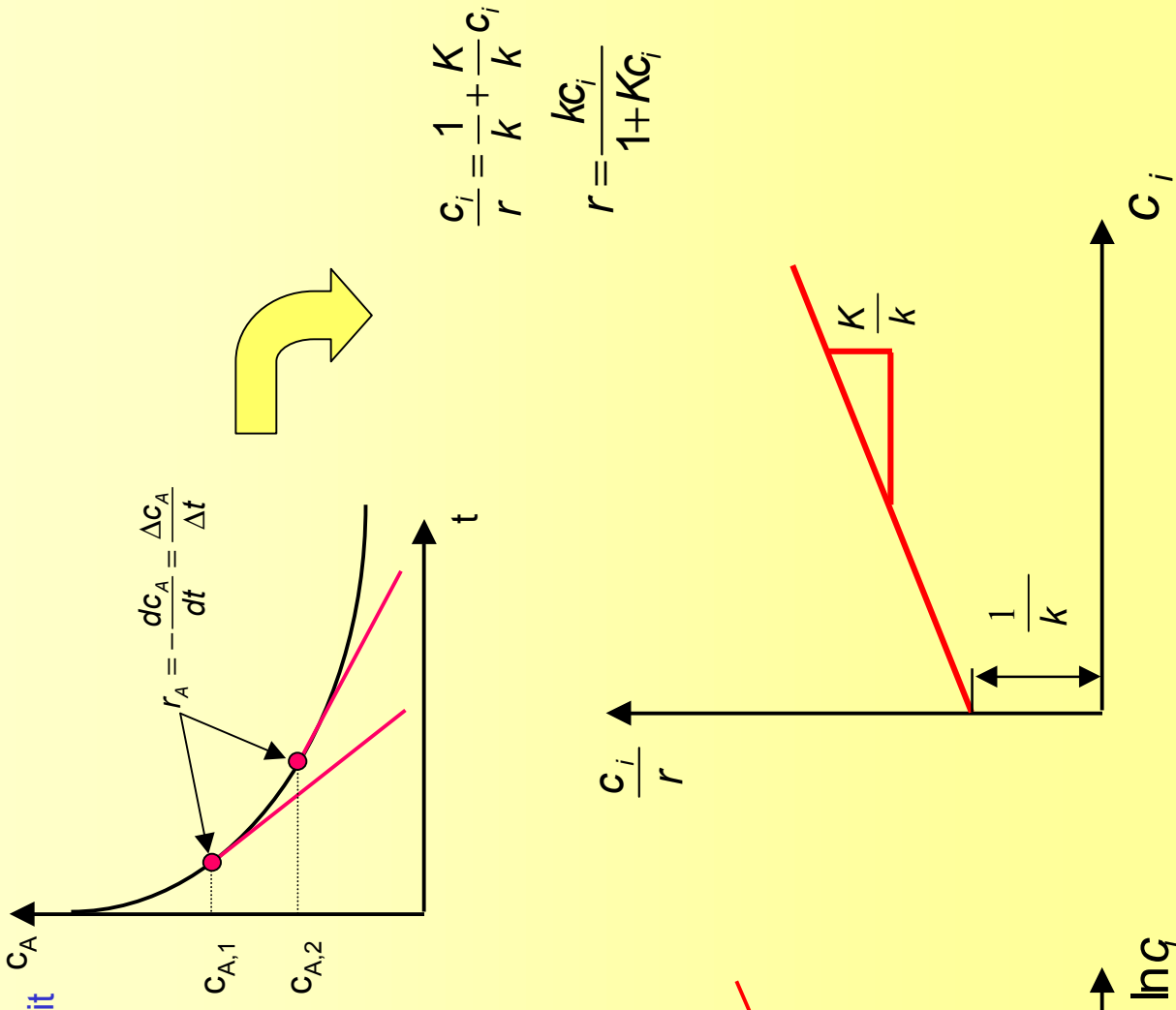


Laminarstrahlabsorber

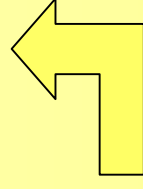
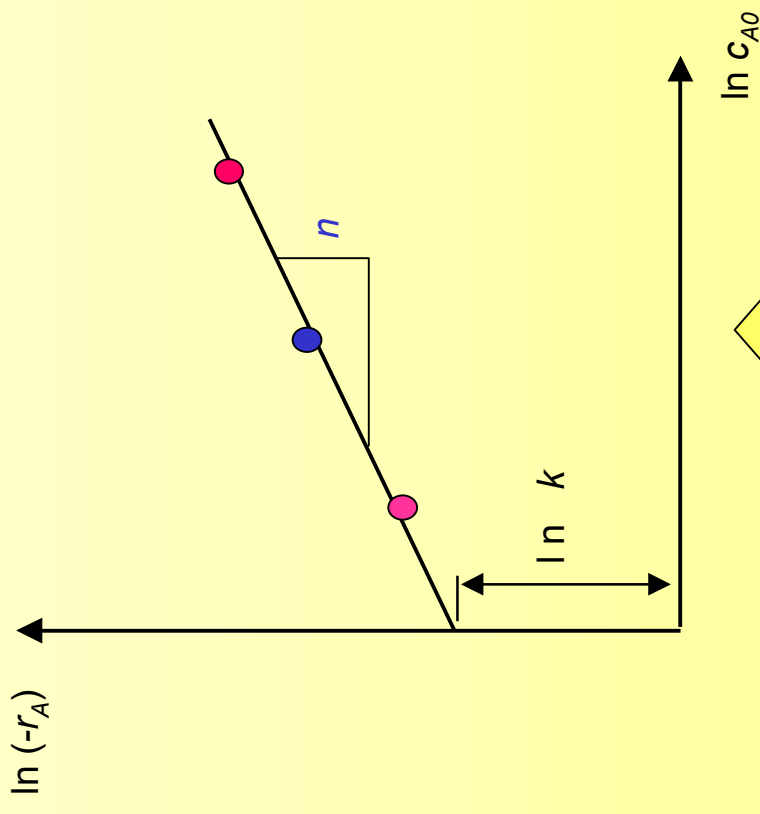
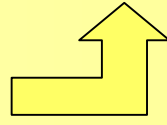
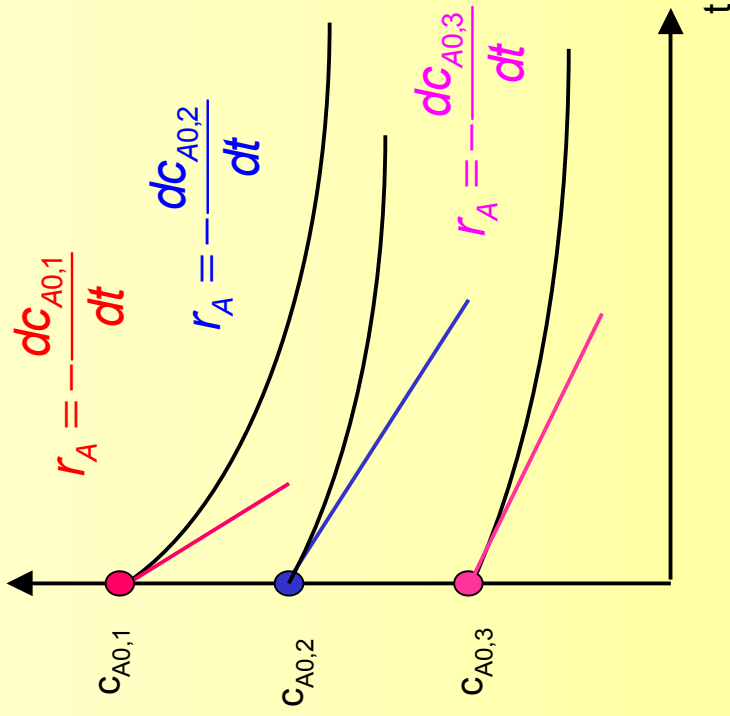
2.3.2 Auswertung kinetischer Messungen

Differentialmethode zur Bestimmung kinetischer Daten

Graphische Ableitung der Geschwindigkeit



Methode der initialen Reaktionsgeschwindigkeiten



$$-r_A = \frac{dc_{A0}}{dt} = kc^n$$

$$\ln(-r_A) = n \ln c_{A0} + \ln k$$

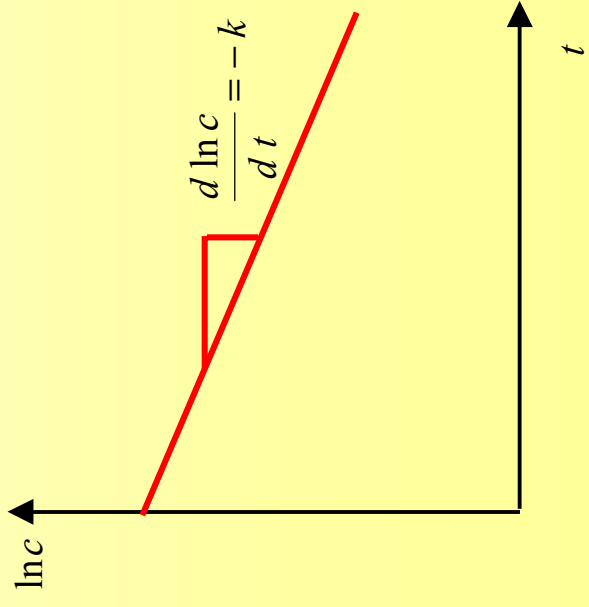
Integralmethode zur Bestimmung kinetischer Daten

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

Integration
 $c = c_0$ bei $t = 0$

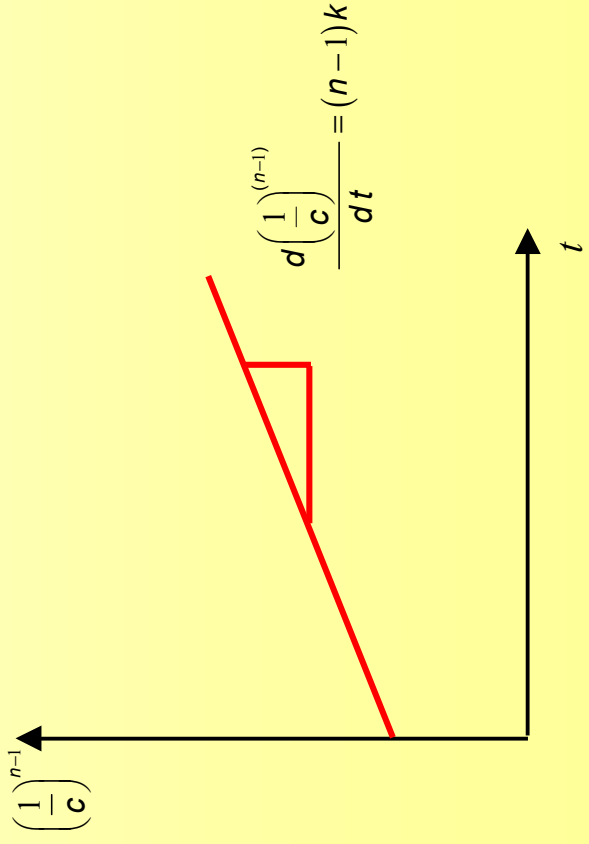
$n = 1$

$$\ln c - \ln c_0 = -kt$$

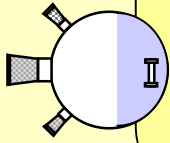


$n \neq 1$

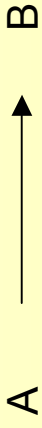
$$\left(\frac{1}{c}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{c_0}\right)^{n-1} = (n-1)kt$$



Kinetik heterogen-katalysierter Reaktionen



Mikrokinetik



Homogen

$$r_V = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

Reaktorvolumen

Stoffmenge

$$r_V = -\frac{1}{S} \frac{dn}{dt}$$

Katalysatoroberfläche

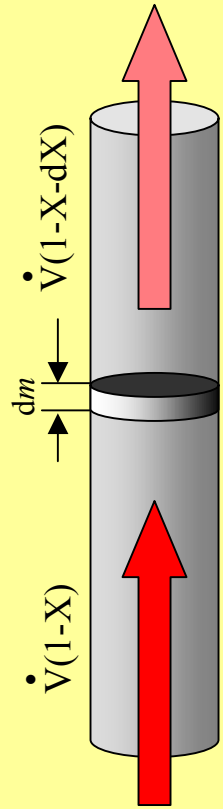
Heterogen

$$r_V = -\frac{1}{m_{Kat}} \frac{dn}{dt}$$

Katalysatormasse

$$t.o.f. = \frac{1}{Z} \frac{dn}{dt}$$

Anzahl der Zentren



$$-\frac{dn}{dt} = \dot{V}(1-X) - \dot{V}(1-X-dX) = \dot{V} dX$$

mit $m = dm$ ergibt sich:

$$r = \frac{dX}{d\left(\frac{m}{\dot{V}}\right)}$$

Umsatz

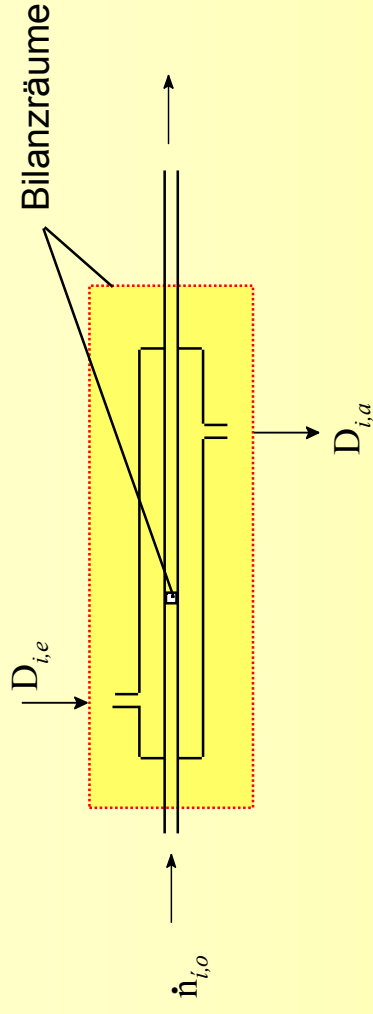
Strömungsgeschwindigkeit

3. Chemische Reaktoren und ihre Auslegung

3.1. Ideale Reaktoren

3.1.1 Stoff- und Wärmebilanzen

Stoff- und Energiebilanz



$$\dot{W} = \dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i + R$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \text{div}(u c_i) + \text{div}(D^e \text{grad } c_i) + \sum_j \nu_{i,j} r_j$$

Akkumulation **Konvektion** **Diffusion** **Reaktion**

$\dot{n}_{i,0}$ eintretender Stoffstrom [mol/h]

\dot{n}_i austretender Stoffstrom [mol/h]

R Mengenänderung durch chemische

Reaktion [mol/h]

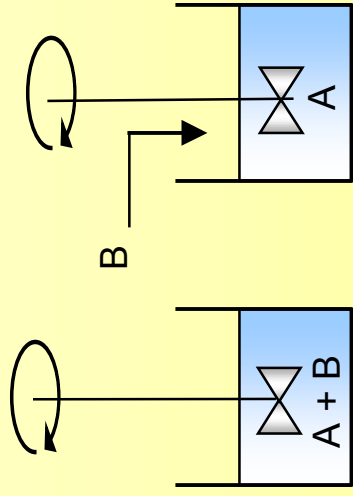
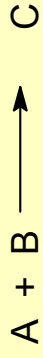
\dot{W} Akkumulation [mol/h]

u lineare Strömungsgeschwindigkeit

[m/s]

[Betriebsarten von Reaktoren](#)

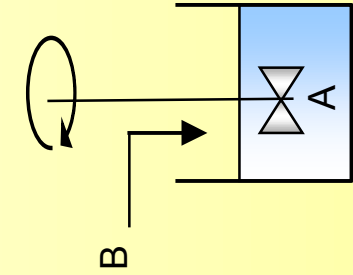
Betriebsarten von Rührkesseln



diskontinuierlich

$$V = \text{const}$$

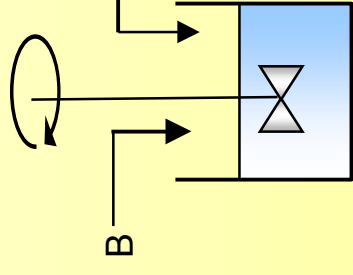
$$c_i = f(t)$$



halbkontinuierlich

$$V = f(t)$$

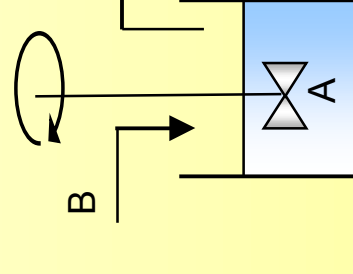
$$c_i = f(t)$$



halbkontinuierlich

$$V = f(t)$$

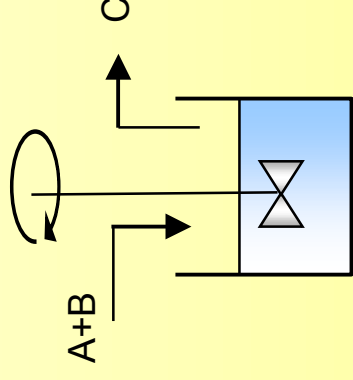
$$c_i = \text{const}$$



halbkontinuierlich

$$V = \text{const}$$

$$c_i = f(t)$$



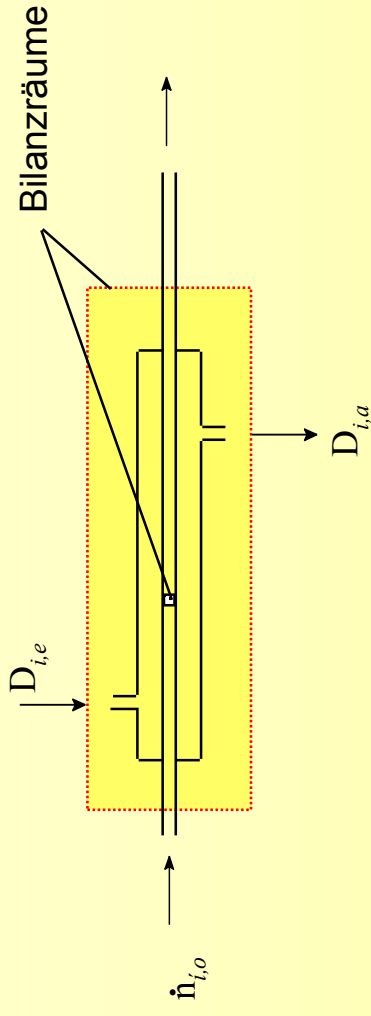
kontinuierlich

$$V = \text{const}$$

$$c_i = \text{const}$$

3.1.2. Diskontinuierlicher Rührkessel

Stoffbilanz des diskontinuierlichen Rührkessels



$$\dot{W} = \dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i + R$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \text{div}(u c_i) + \text{div}(D^e_i \text{grad } c_i) + \sum_j v_{i,j} r_j$$

Akkumulation
Konvektion
Diffusion
Reaktion

Stationär: $W = 0$ bzw. $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$

Diskont.: $\dot{n}_i = \dot{n}_{i,0} = 0$

$\dot{n}_{i,0}$ eintretender Stoffstrom [mol/h]

\dot{n}_i austretender Stoffstrom [mol/h]

R Mengenänderung durch chemische

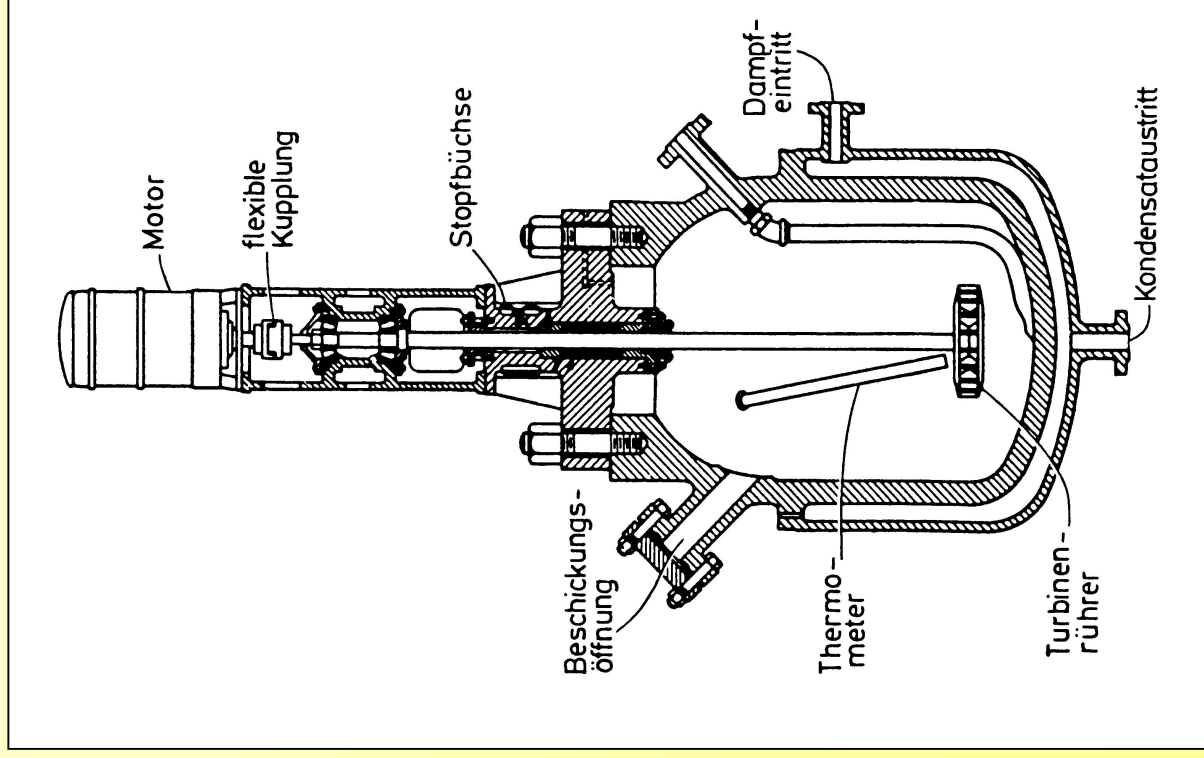
Reaktion [mol/h]

\dot{W} Akkumulation [mol/h]

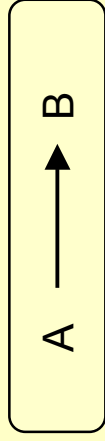
u lineare Strömungsgeschwindigkeit

[m/s]

Rührkessel für den Satzbetrieb



Graphische Bestimmung der Reaktionszeit im Satzreaktor



$$(-r_A)V = n_{A,0} \frac{dX_A}{dt}$$

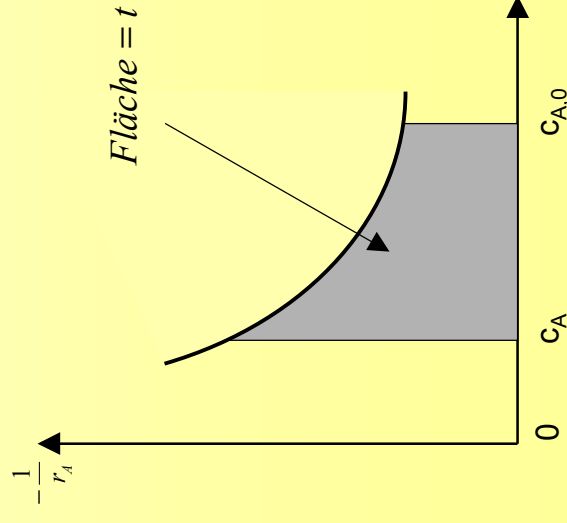
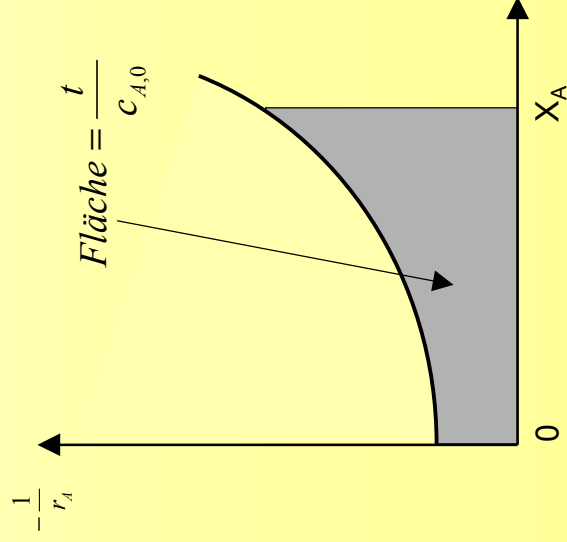
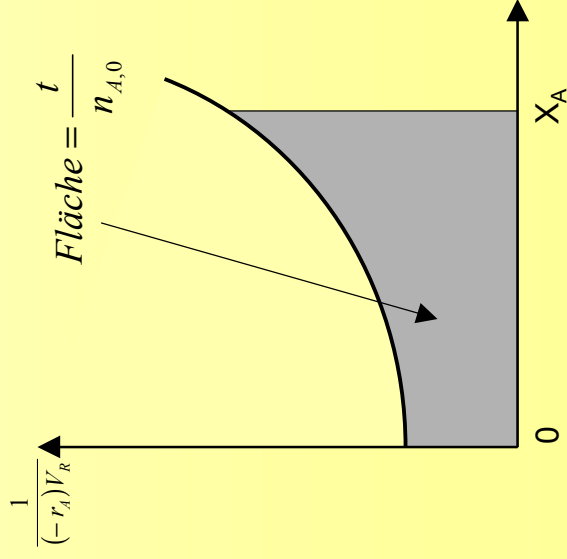
allgem.

$$\frac{t}{n_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{1}{(-r_A)V} dX_A$$

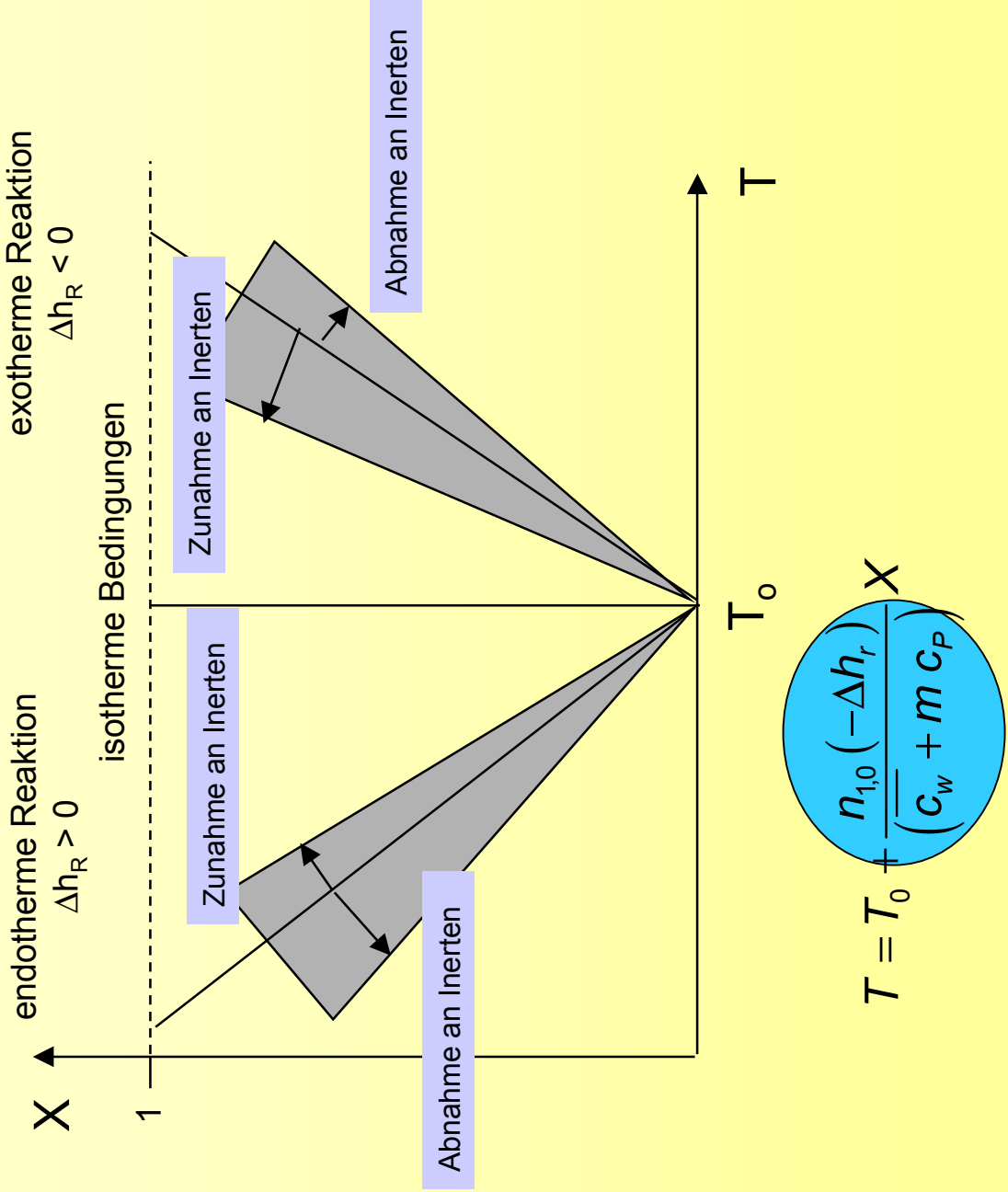
V=const.

$$\frac{t}{C_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{1}{(-r_A)} dX_A$$

$$t = \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{1}{(-r_A)} dC_A$$

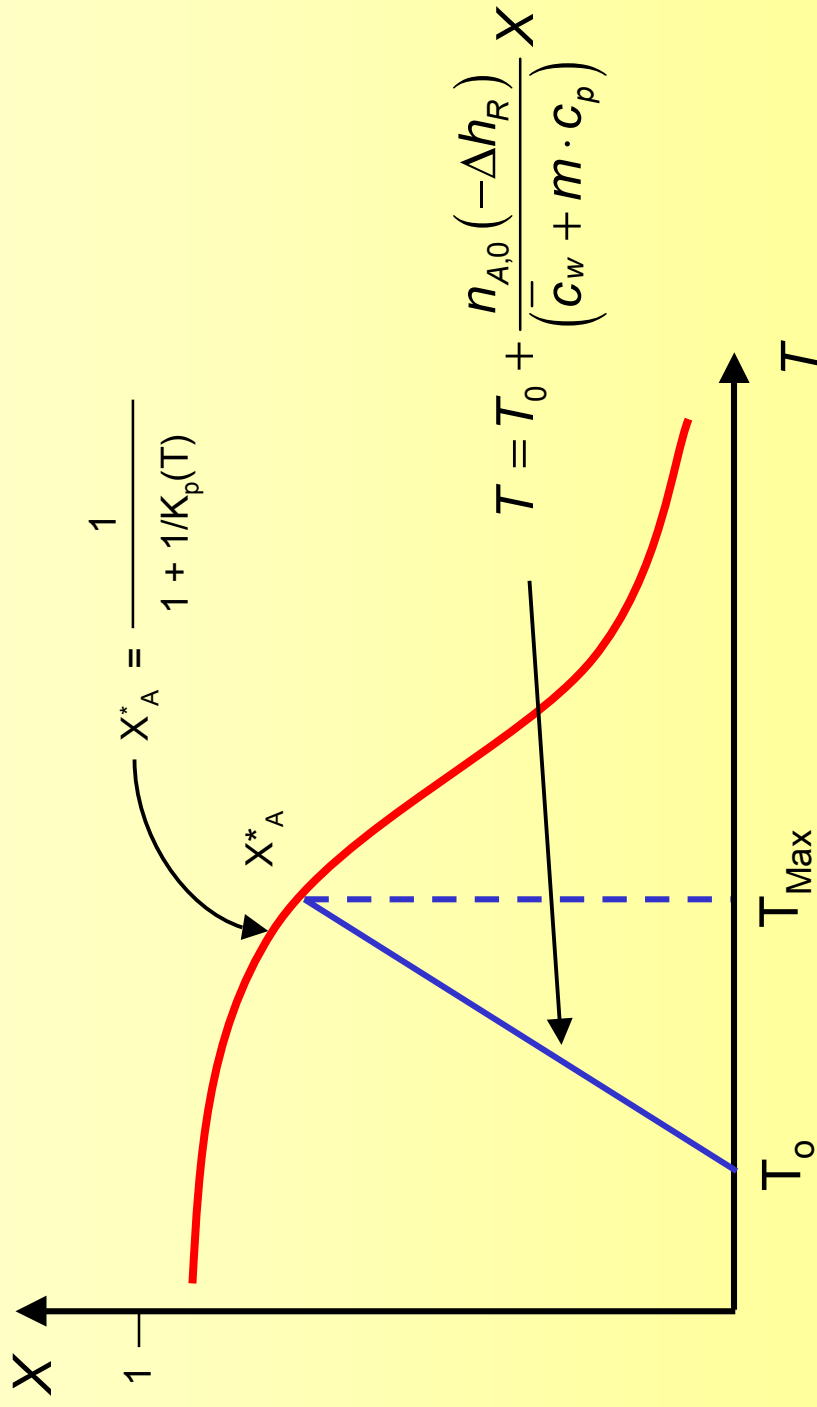
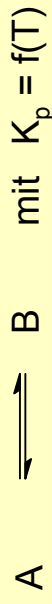


Adiabate Trajektorien für irreversible Reaktionen



Max. adiabate Temperaturerhöhung

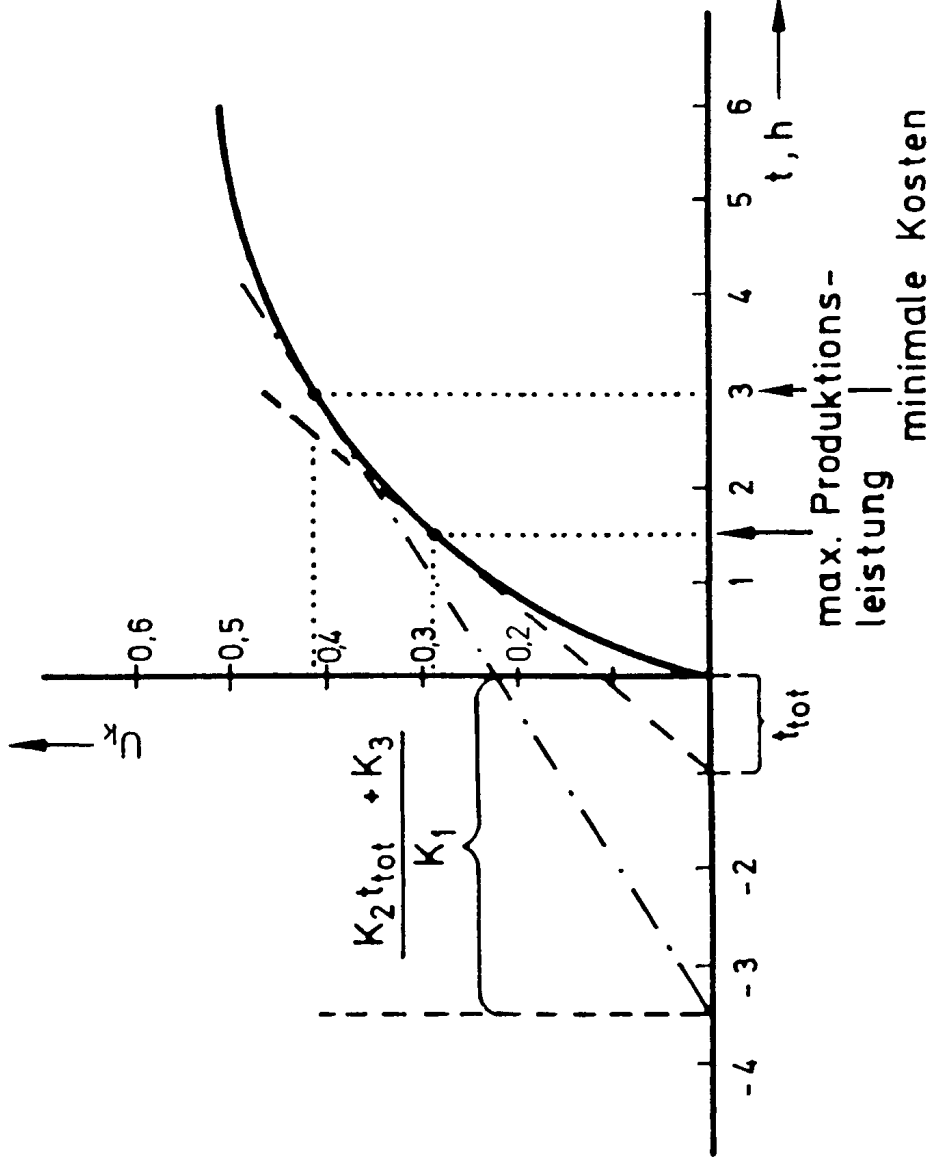
Adiabate Trajektorie bei einer exothermen Gleichgewichtsreaktion im Satzreaktor



C_w - gesamte mittlere Wärmekapazität des Reaktors
 c_p - mittlere Wärmekapazität des Reaktionsgemisches

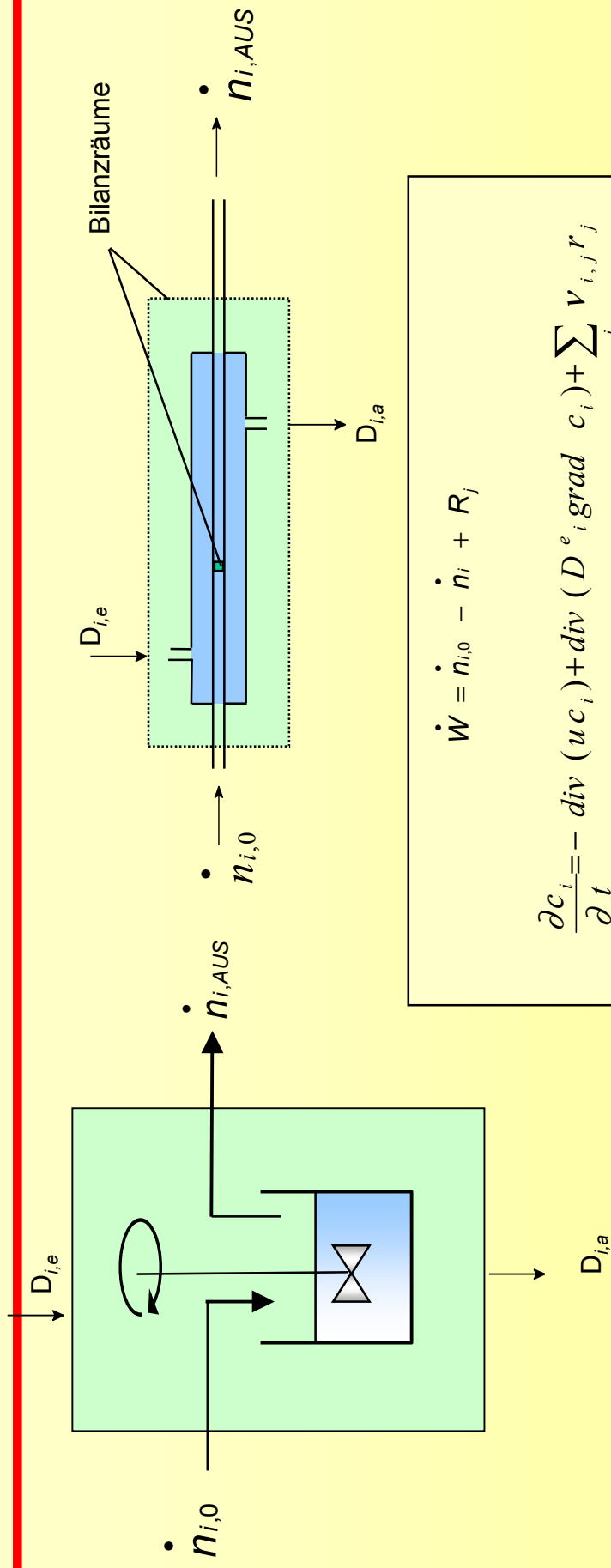
Optimaler Umsatz im Satzreaktor

Optimale Wahl des Umsatzes



3.1.3 Kontinuierlicher Rührkessel

Stoffbilanz



$$\dot{W} = \dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i + R_j$$

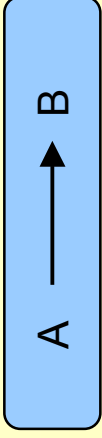
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \text{div}(u c_i) + \text{div}(D^e \text{grad } c_i) + \sum_j v_{i,j} r_j$$

Akkumulation Konvektion Diffusion Reaktion

Stationär: $\dot{W} = 0$ bzw. $\frac{\delta c}{\delta t} = 0$

- $\dot{n}_{i,0}$ eintretender Stoffstrom [mol/h]
- \dot{n}_i austretender Stoffstrom [mol/h]
- R Mengenänderung durch chemische Reaktion [mol/h]
- \dot{W} Akkumulation [mol/h]
- u lineare Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

Graphische Bestimmung der Verweilzeit im kontinuierlichen Rührkessel



$$\frac{dn_A}{dt} = n_{A,0} - \dot{n}_A + V_R(-r_A)$$

$$V_R \frac{dc_A}{dt} = \dot{V}_0 c_{A,0} - \dot{V}_0 c_A - V_R r_A = 0$$

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_0} = \frac{c_{A,0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A,0} X_A}{(-r_A)}$$

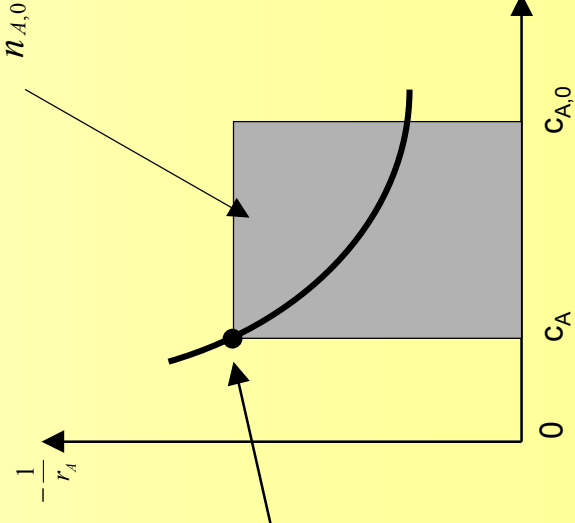
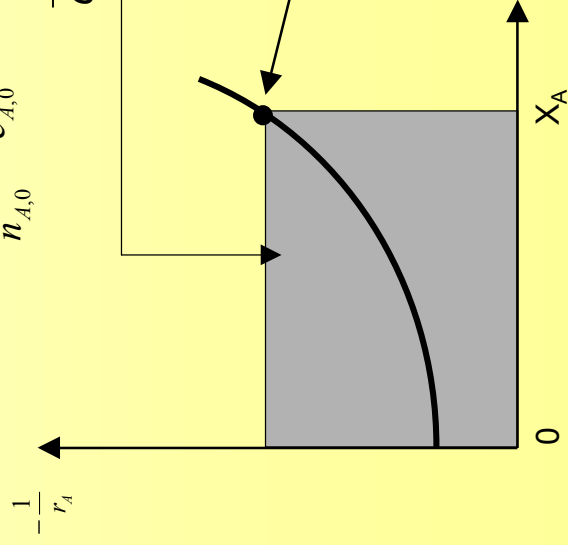
$$\tau = \frac{1}{(-r_A)} X_A$$

allgem.

$$\text{Fläche} = \frac{V}{\dot{n}_{A,0}} = \frac{\tau}{c_{A,0}}$$

$V = \text{const.}$

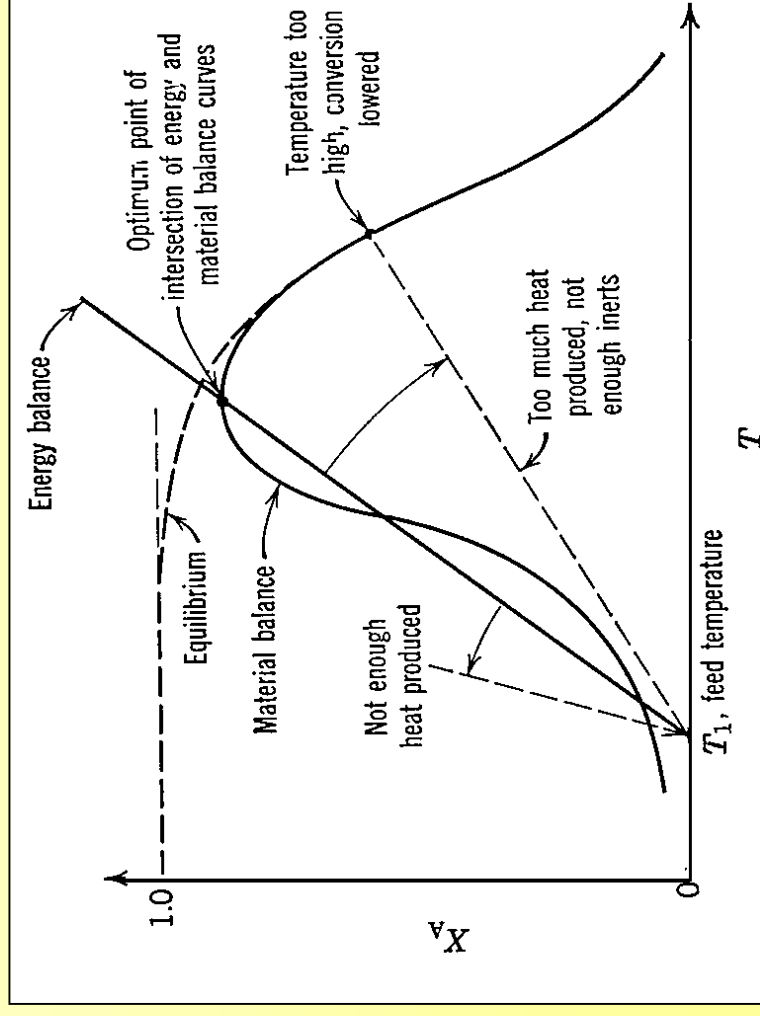
$$\text{Fläche} = \tau = \frac{V c_{A,0}}{\dot{n}_{A,0}}$$



Bedingungen
im Reaktor
und am Reaktorausgang

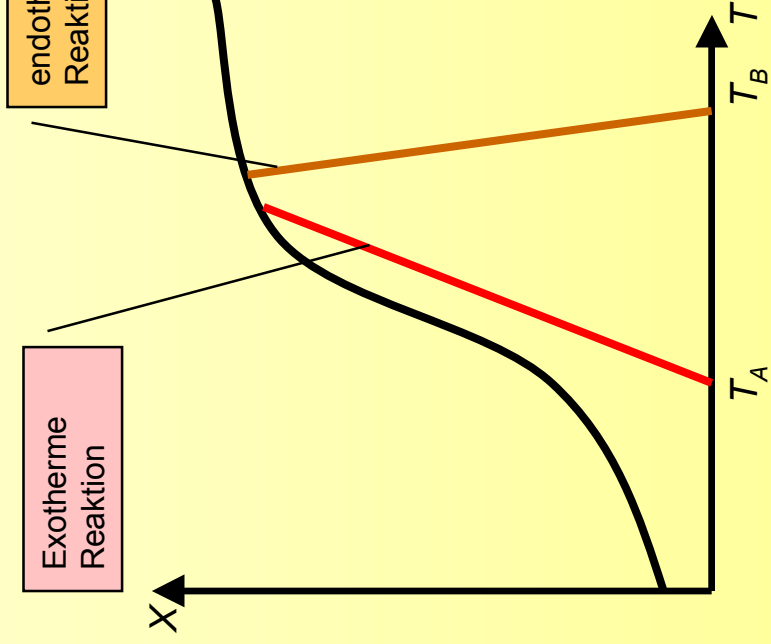
Material- und Energiebilanz für reversible exotherme Reaktionen im kontinuierlichen idealen Rührkessel

$$X = \frac{1}{T_{ad}} (T - T_0) = \frac{c_p \rho}{c_0 (-\Delta h_r)} (T - T_0)$$

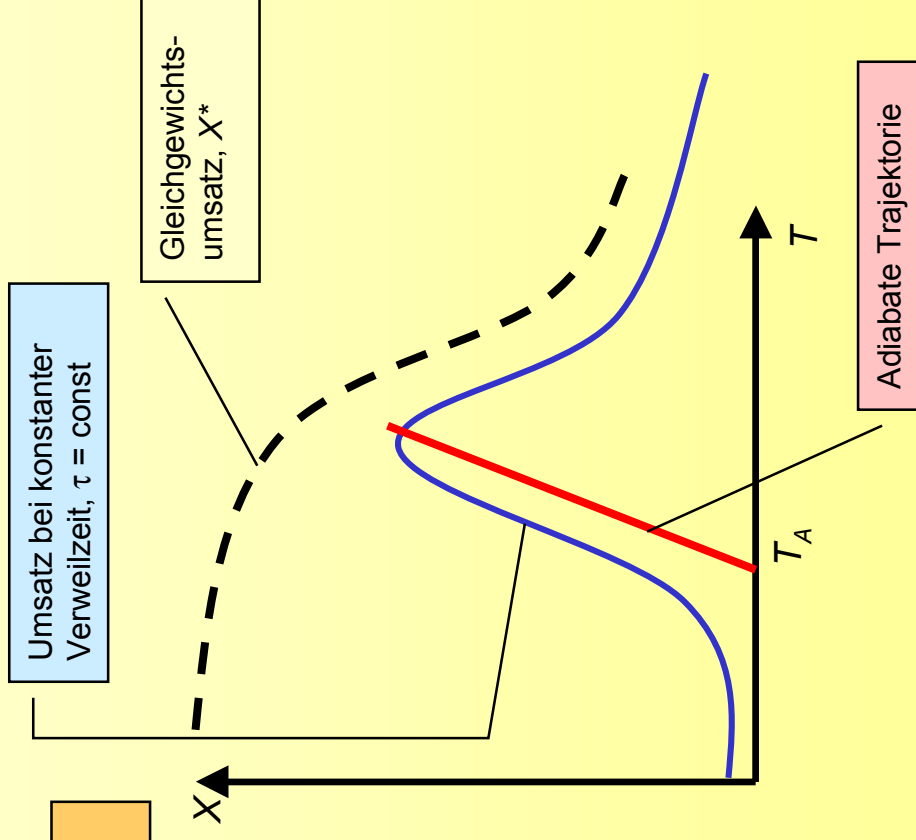


Arbeitspunkte adiabater kontinuierlicher idealer Rührkessel

Exotherme Reaktion 1. Ordnung



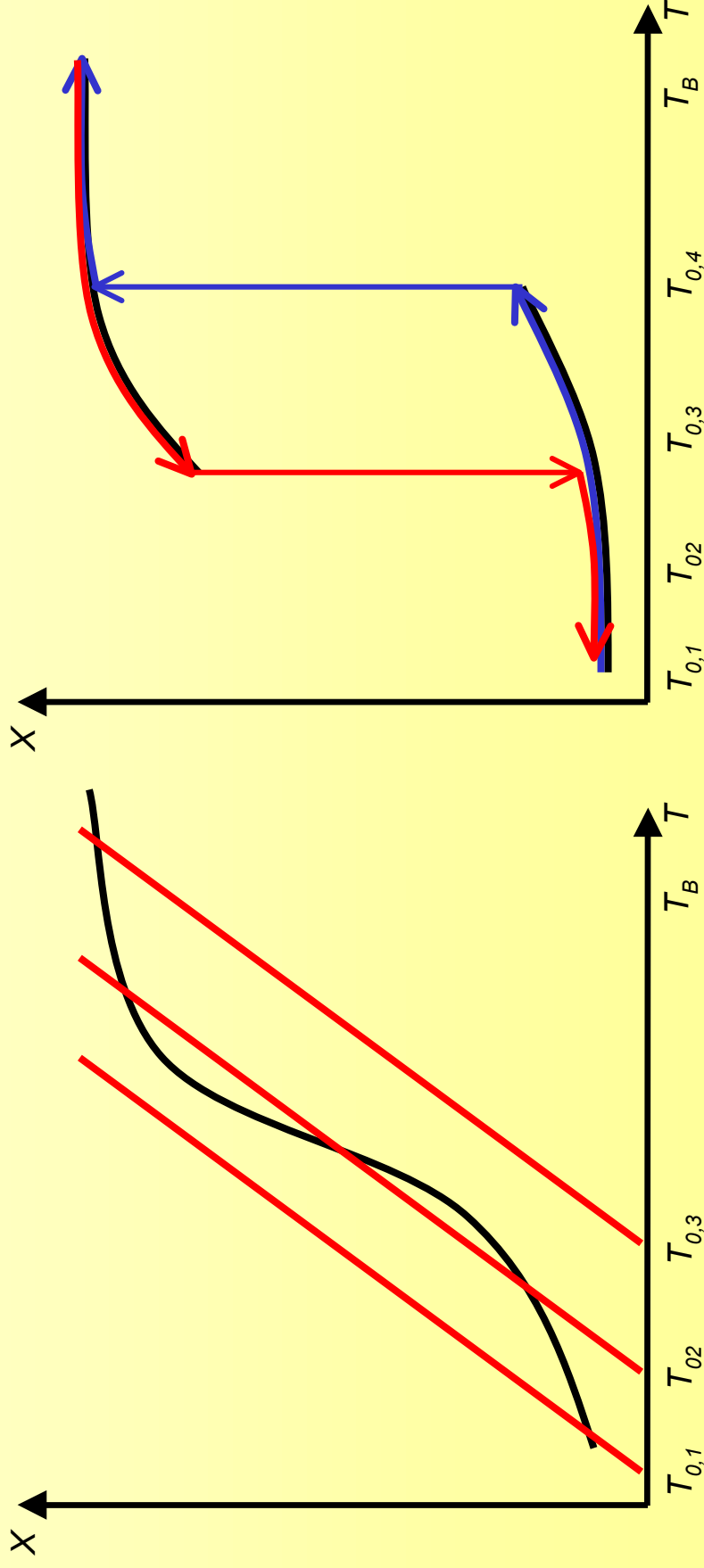
Exotherme reversible Reaktion 1. Ordnung



Sprunghafte thermische Instabilität eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors

Kriterium für stabilen Arbeitspunkt:

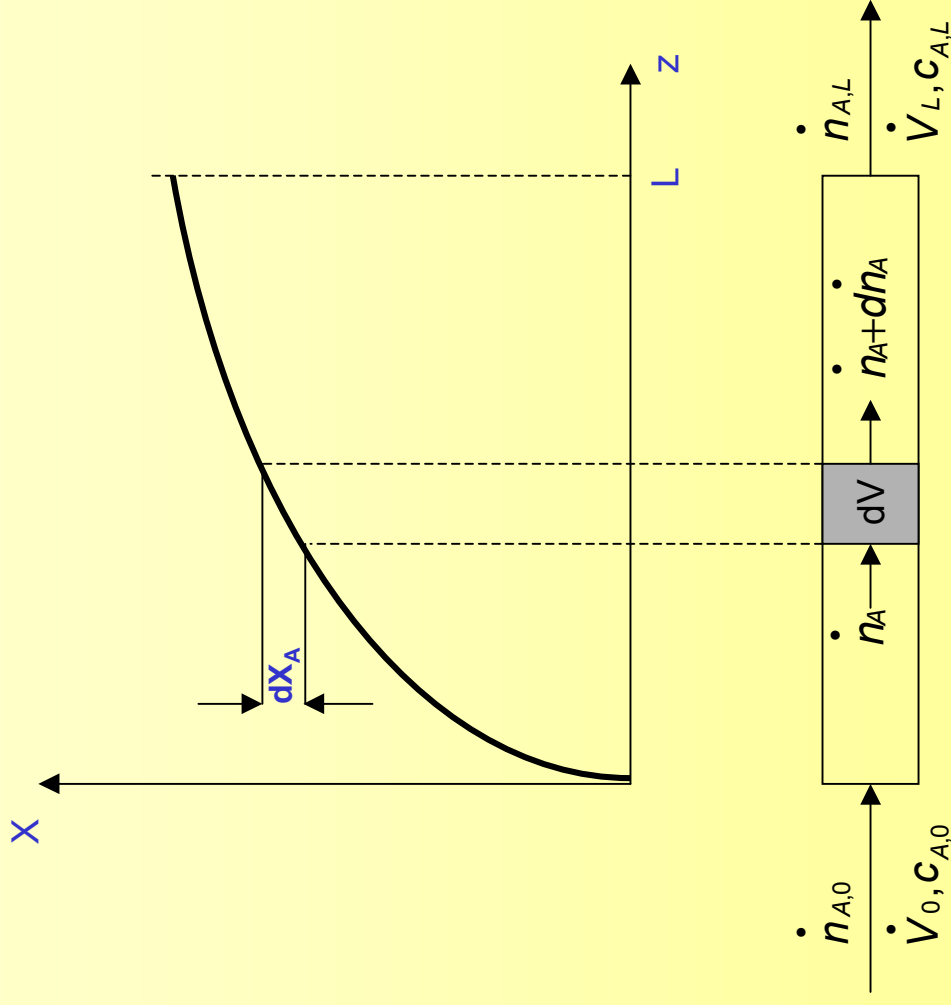
$$\left| \frac{dX}{dT} \right|_{\tau=const} < \frac{1}{\Delta T_{adiab}}$$



[Start](#)

3.1.4 Idealer Strömungsreaktor

Bilanzierung des idealen Strömungsrohres



L - Reaktorlänge
Z - Ortskoordinate

Verweilzeit im kontinuierlichen Strömungsrohr

$$X_{A0} = 0$$

$$V_R = \dot{n}_A \int \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\tau = C_{A0} \int \frac{dX_A}{(1 + \alpha X)(-r_A)}$$

Reaktion 1. Ordnung ($-r_A = k C_A$):

$$\tau = \frac{1}{k} \left[(1 + \alpha) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \alpha X_A \right]$$

$\varepsilon = 0$ ($V = \text{const}$)

$$\tau = \bar{t} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

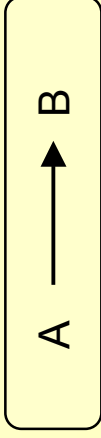
$\varepsilon \neq 0$

$$\begin{array}{l} \alpha > 1 \quad \bar{t} < \tau \\ \alpha < 1 \quad \bar{t} > \tau \end{array}$$

\bar{t} – (tatsächliche) mittlere Verweilzeit

τ – hydrodynamische Verweilzeit

Graphische Bestimmung der Reaktionszeit im kontinuierlichen idealen Rohrreaktor



$$\dot{n}_{A,0} dX = (-r_A) dV$$

$$\frac{dV}{\dot{n}_{A,0}} = \frac{dX}{(-r_A)}$$

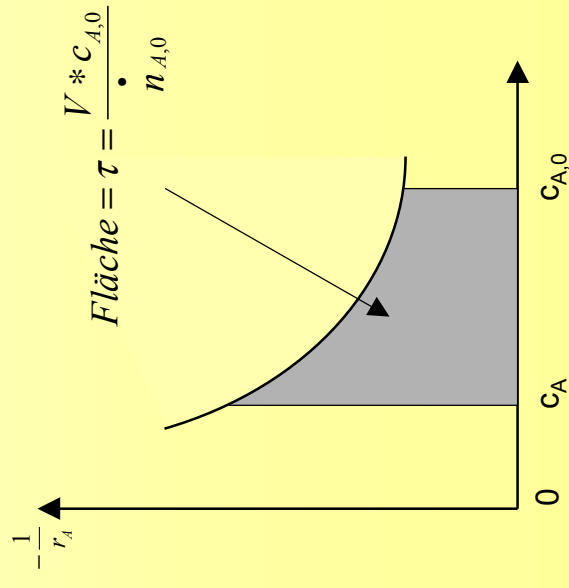
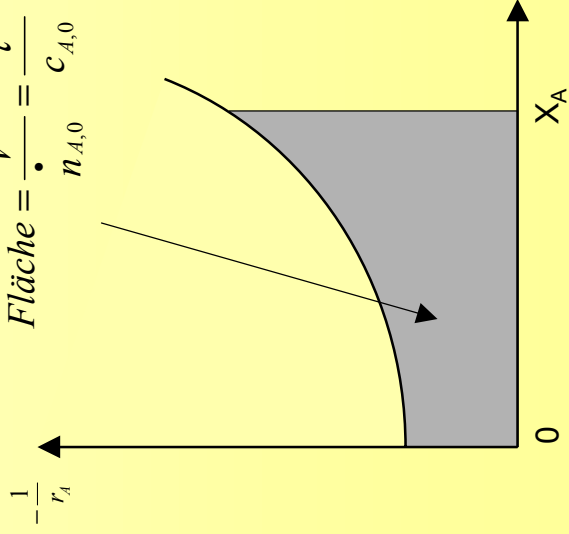
$$\varepsilon = 0$$

$$\int_0^X \frac{dV}{\dot{n}_{A,0}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}$$

$$\frac{\tau}{C_{A,0}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}$$

allgem.

$$\text{Fläche} = \frac{V}{\dot{n}_{A,0}} = \frac{\tau}{C_{A,0}}$$



Energiebilanz für idealen Reaktor

Zeitliche Änderung der Wärme
im Volumenelement

= Durch Konvektion in das Volumenelement
eintretender Wärmestrom

- Durch Konvektion aus dem Volumenelement
austretender Wärmestrom

+ Durch effektive Wärmeleitung in das
Volumenelement eintretender Wärmestrom

- Durch effektive Wärmeleitung aus dem
Volumenelement austretender Wärmestrom

+ Durch Reaktion pro Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge
im Volumenelement

$$\frac{\partial(\rho \cdot c_p \cdot T)}{\partial t} = -\text{div}(\rho \cdot c_p \cdot T) + \text{div}(\lambda^e \cdot \text{grad } T) + \sum_j r_j (-\Delta H_{R,j})$$

ρ - Dichte

c_p - Wärmekapazität

T - Temperatur

kg/m³

kJ/kg · K

K

λ^e -

effektiver Wärmeleitkoeffizient

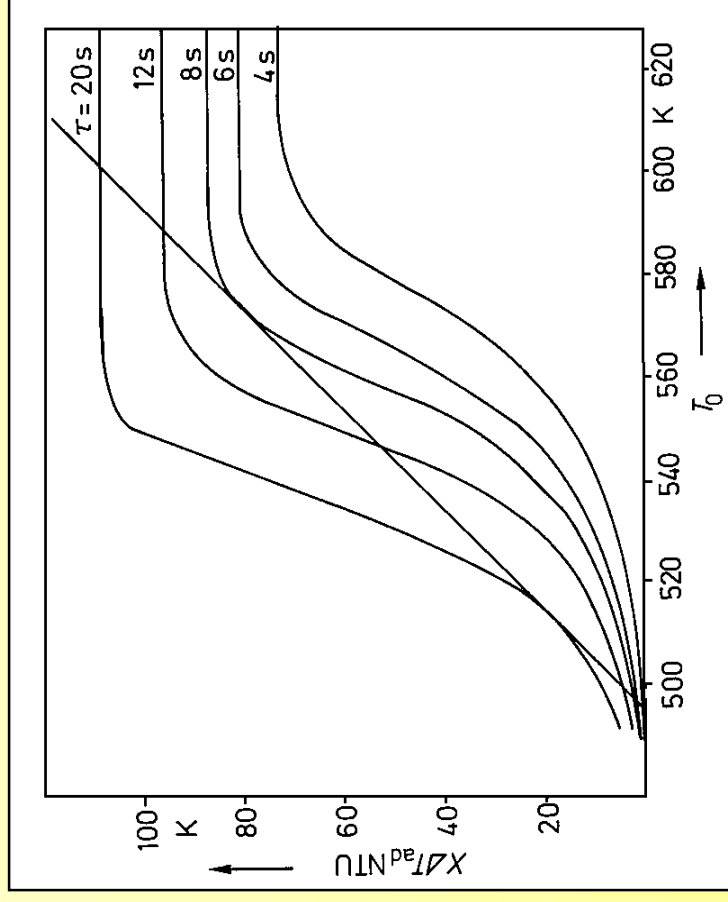
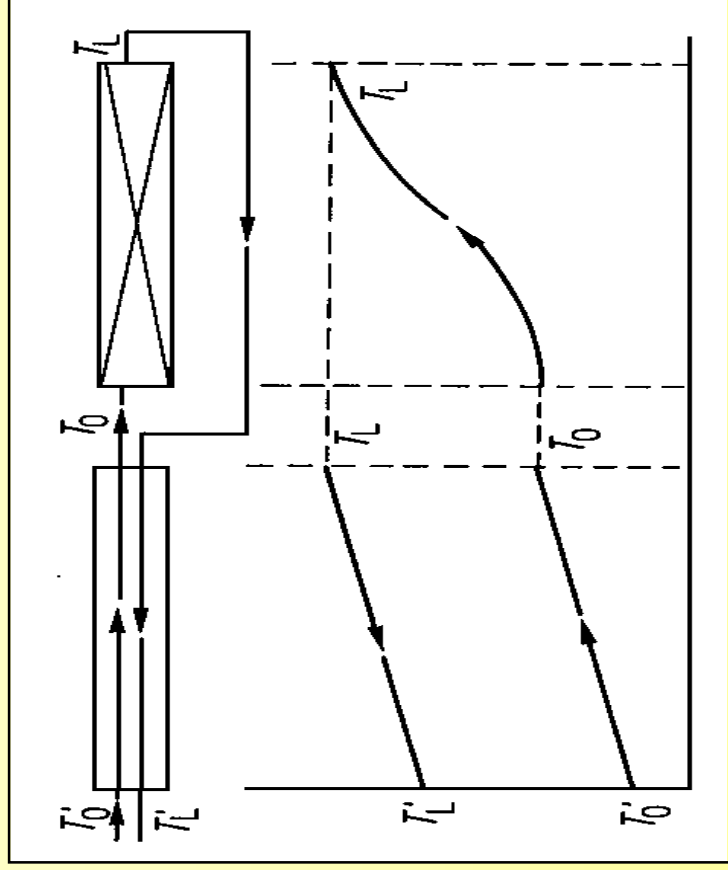
J/m · K · s

J/mol

$\Delta H_{R,j}$ - Reaktionsenthalpie

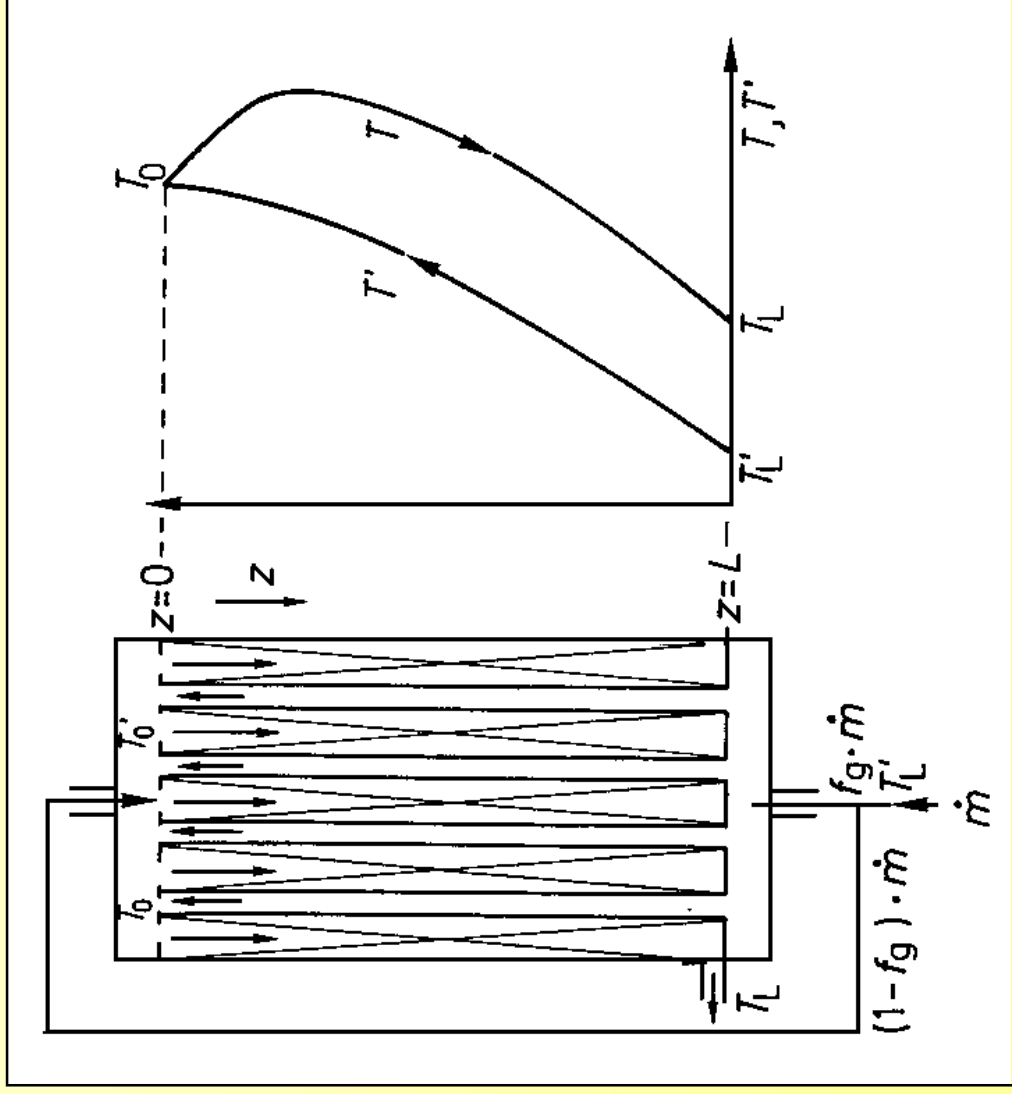
r_j - Reaktionsgeschwindigkeit

Autotherme Reaktionsführung

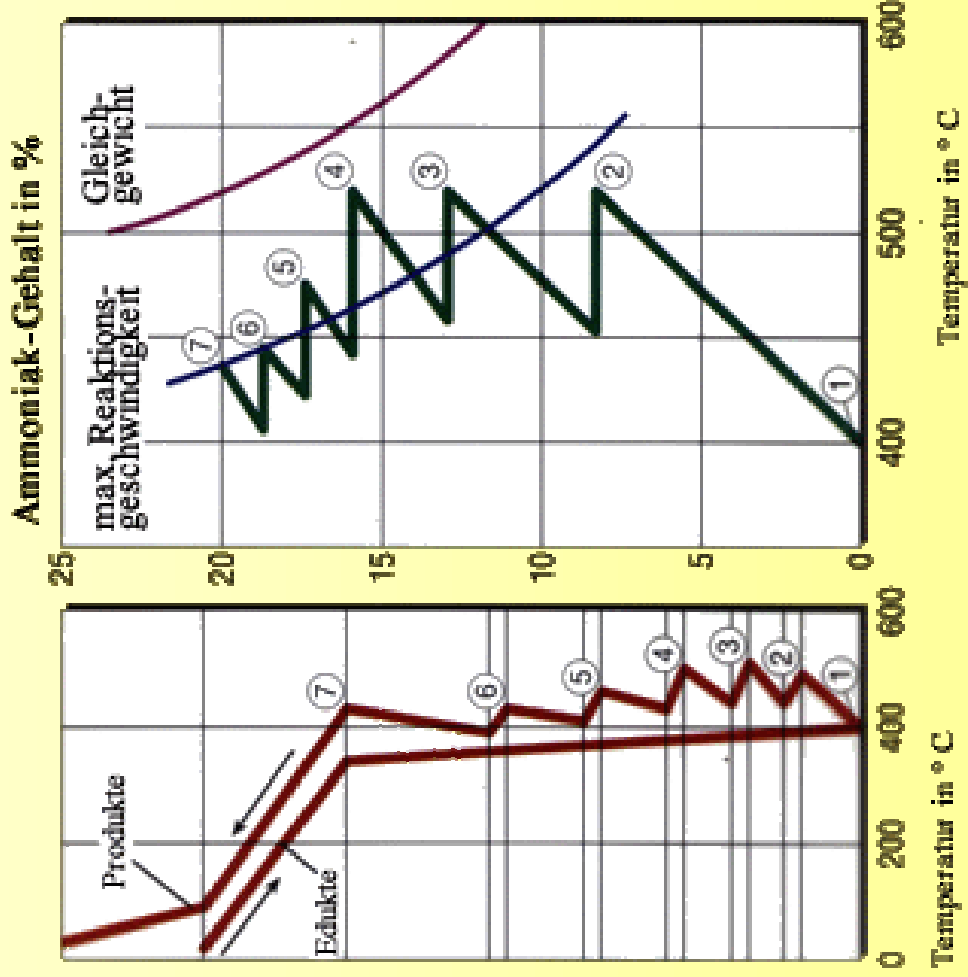
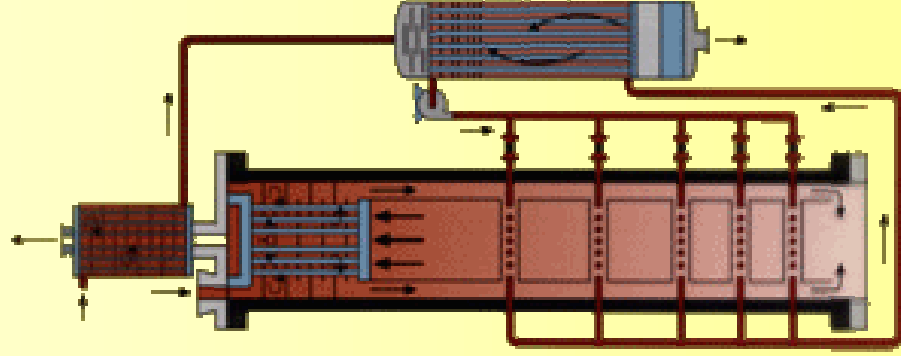


NTU - Übertragungseinheit des Wärmeaustauschers

Autotherme Reaktionsführung durch Kühlung mit Reaktionsgas



Kühlung mit Kaltgaseinspeisung



Aufbau Hordenreaktor

Betrieb Hordenreaktor

3.1.5 Vergleich Idealer Reaktoren

Vergleich des Verweilzeitverhaltens des kontinuierlichen Rührkessel mit dem idealen Strömungsrohr

$$\tau_{KIK} = \frac{c_{A0} X_A}{-r_A} = \frac{X_A (1 + \varepsilon X_A)^n}{k c_{A0}^{n-1} (1 - X_A)^n}$$



$$\tau_{KIR} = c_{A0} \int \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1}} \int \frac{(1 + \varepsilon X_A)^n dX_A}{(1 - X_A)^n}$$



$$\frac{(\tau c_{A0}^{n-1})_{KIK}}{(\tau c_{A0}^{n-1})_{KIR}} = \frac{X_A \left(\frac{1 + \varepsilon X_A}{1 - X_A} \right)^n}{\int \left(\frac{1 + \varepsilon X_A}{1 - X_A} \right)^n dX_A}$$

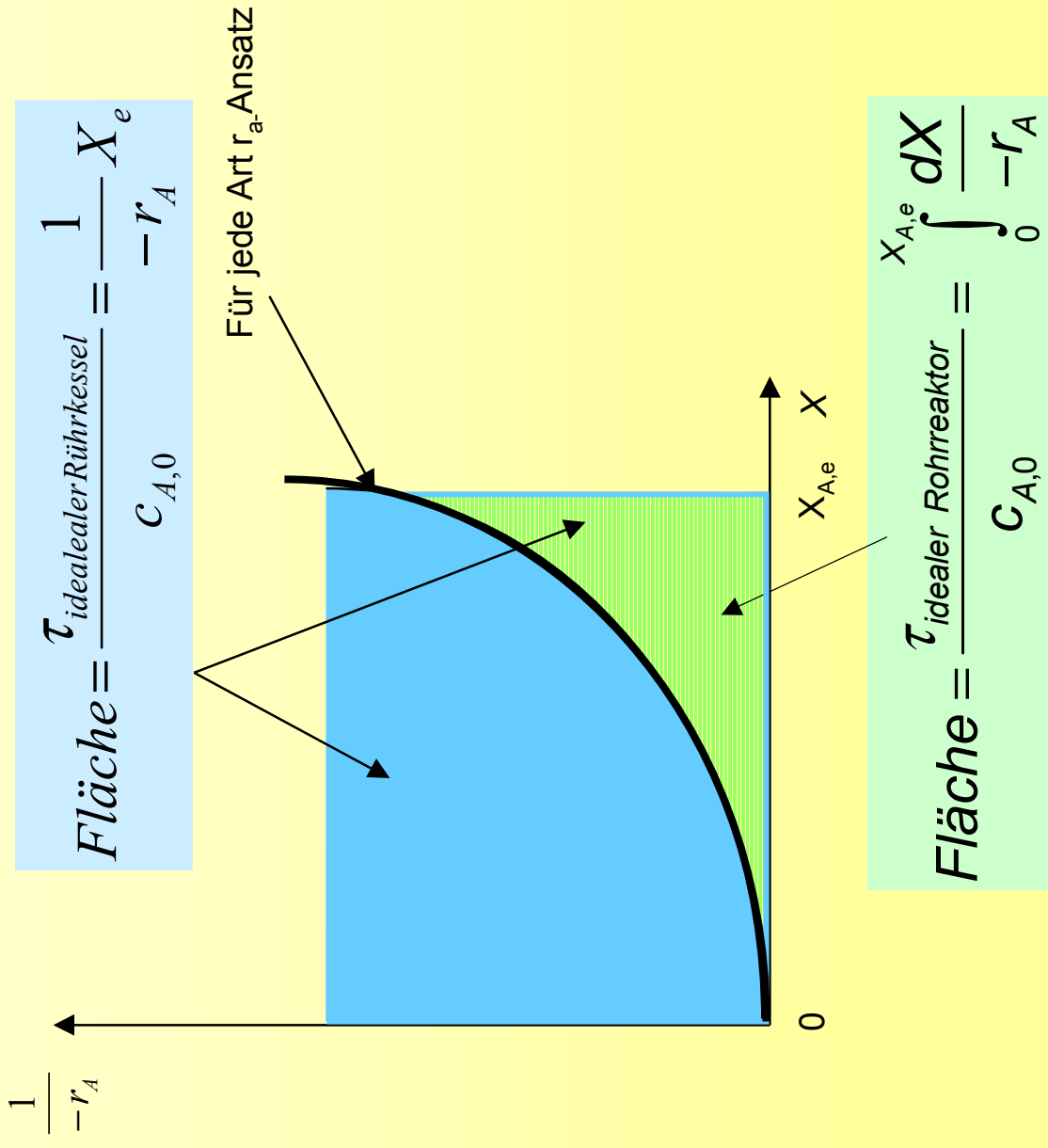
Verhältnis τ_{KIK} / τ_{KIR}
für den allgemeinen Fall:

$$\frac{(\tau c_{A0}^{n-1})_{KIK}}{(\tau c_{A0}^{n-1})_{KIR}} = \frac{\left[\frac{X_A}{(1 - X_A)^n} \right]_{KIK}}{\left[\frac{(1 - X_A)^{1-n} - 1}{n - 1} \right]_{KIR}} \quad n \neq 1$$

Vereinfachung $\varepsilon = \text{const}$
(Dichte konstant, keine Volumenänderung)

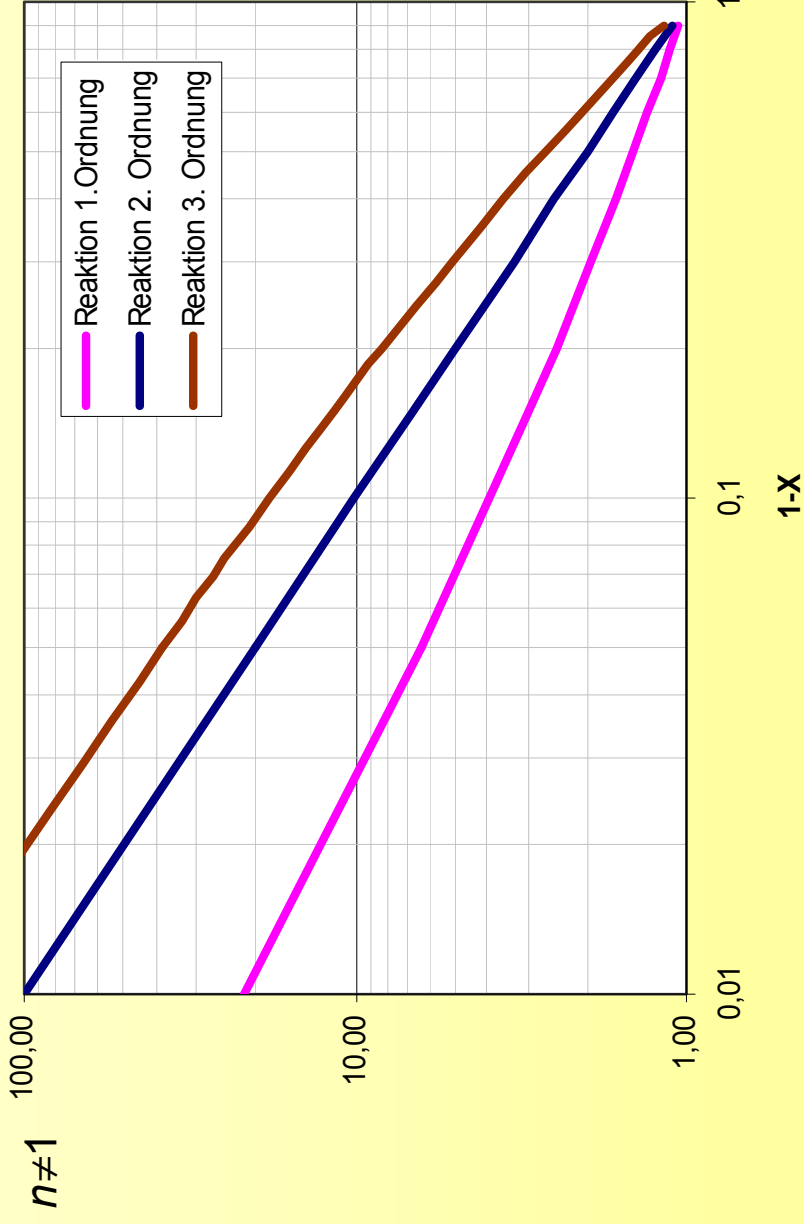
$$\frac{(\tau c_{A0}^{n-1})_{KIK}}{(\tau c_{A0}^{n-1})_{KIR}} = \frac{\left[\frac{X_A}{(1 - X_A)^n} \right]_{KIK}}{\left[-\ln(1 - X_A) \right]_{KIR}} \quad n = 1$$

Vergleich der Reaktionszeiten im idealen Strömungsrohr und im kontinuierlichen Rührkessel

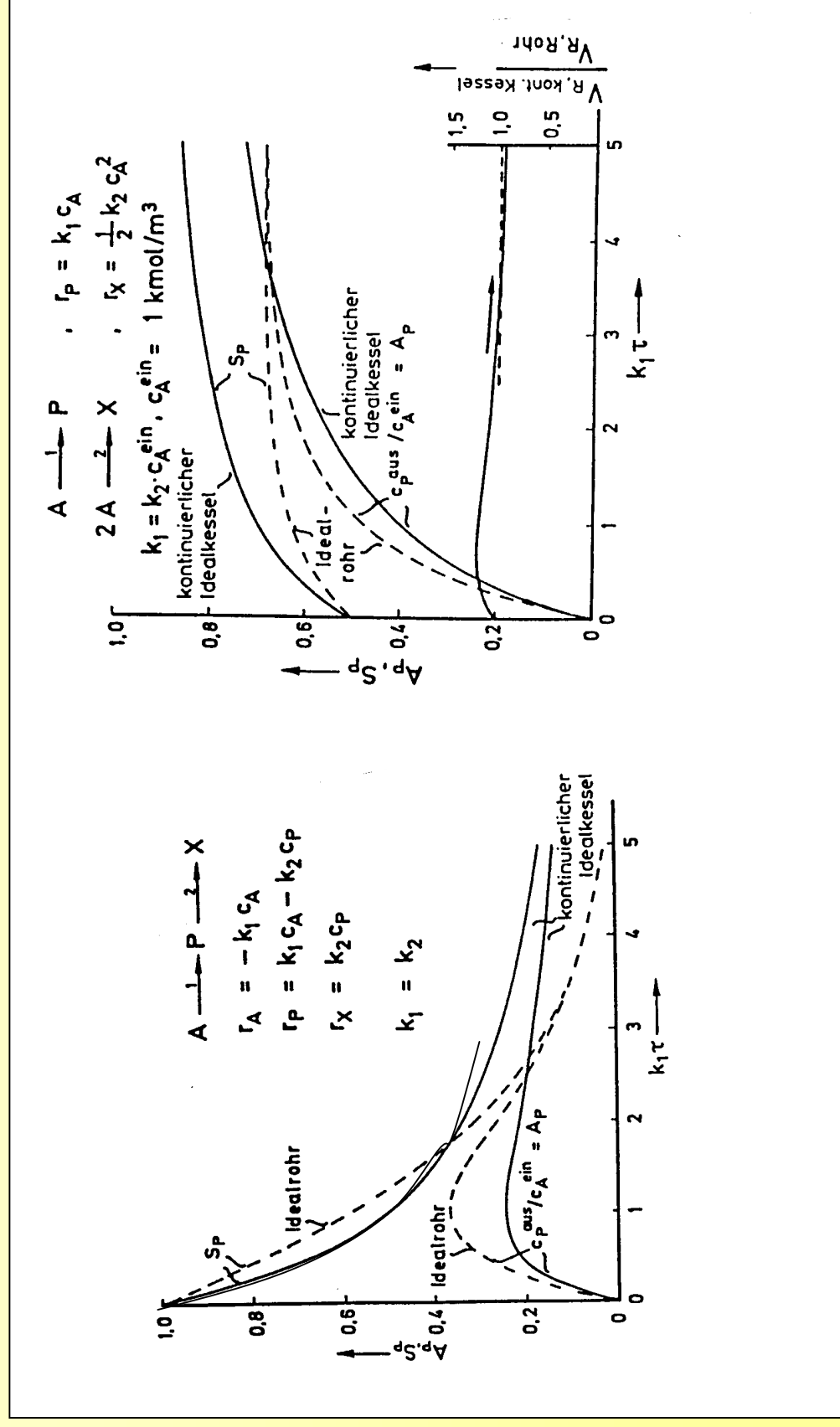


Vergleich von kontinuierlichen Rührkessel und Strömungsrohr Verweilzeitverhalten

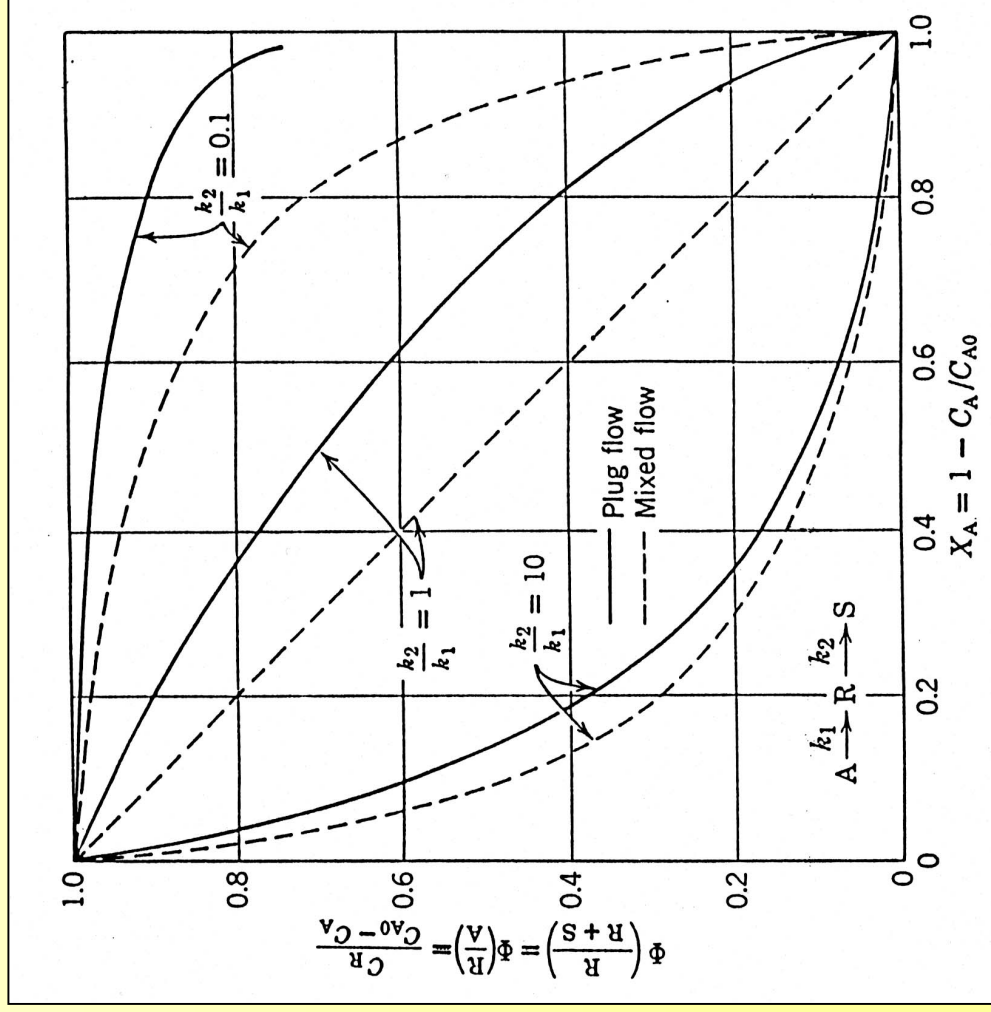
$$\frac{(\tau C_{A0})^{n-1} \text{ kontinuierlicher Rührkessel}}{(\tau C_{A0})^{n-1} \text{ idealer Rohrreaktor}}$$



Vergleich von kontinuierlichen Rührkessel und Strömungsrohr Folge- und Parallelreaktionen



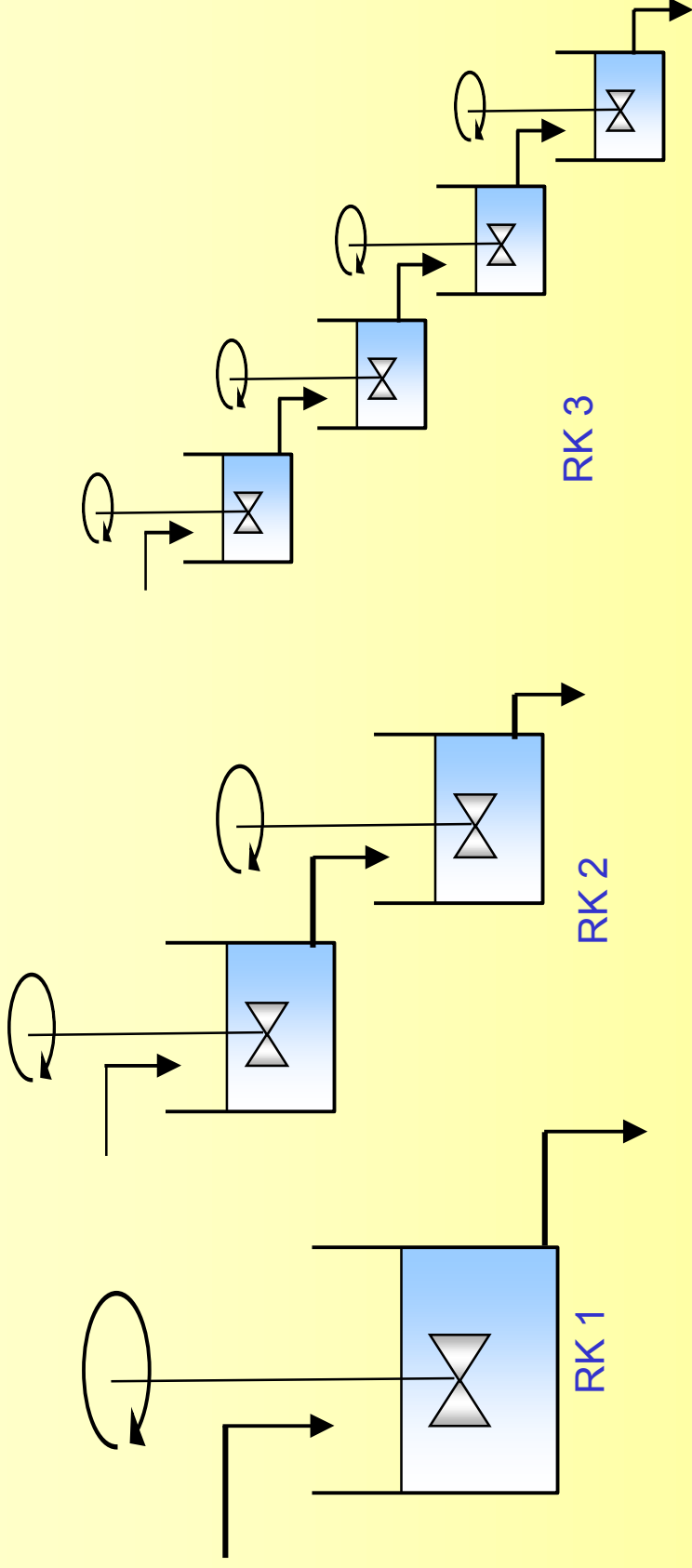
Vergleich der Zwischenproduktbildung im Strömungsrohr und im kontinuierlichen Rührkessel



Φ - Fraktion, Anteil

3.2. Kombination idealer Reaktoren

Konzentrationsprofil in einer N-stufigen Rührkesselkaskade



$$V_{RK 1} > V_{RK 2} > V_{RK 3}$$

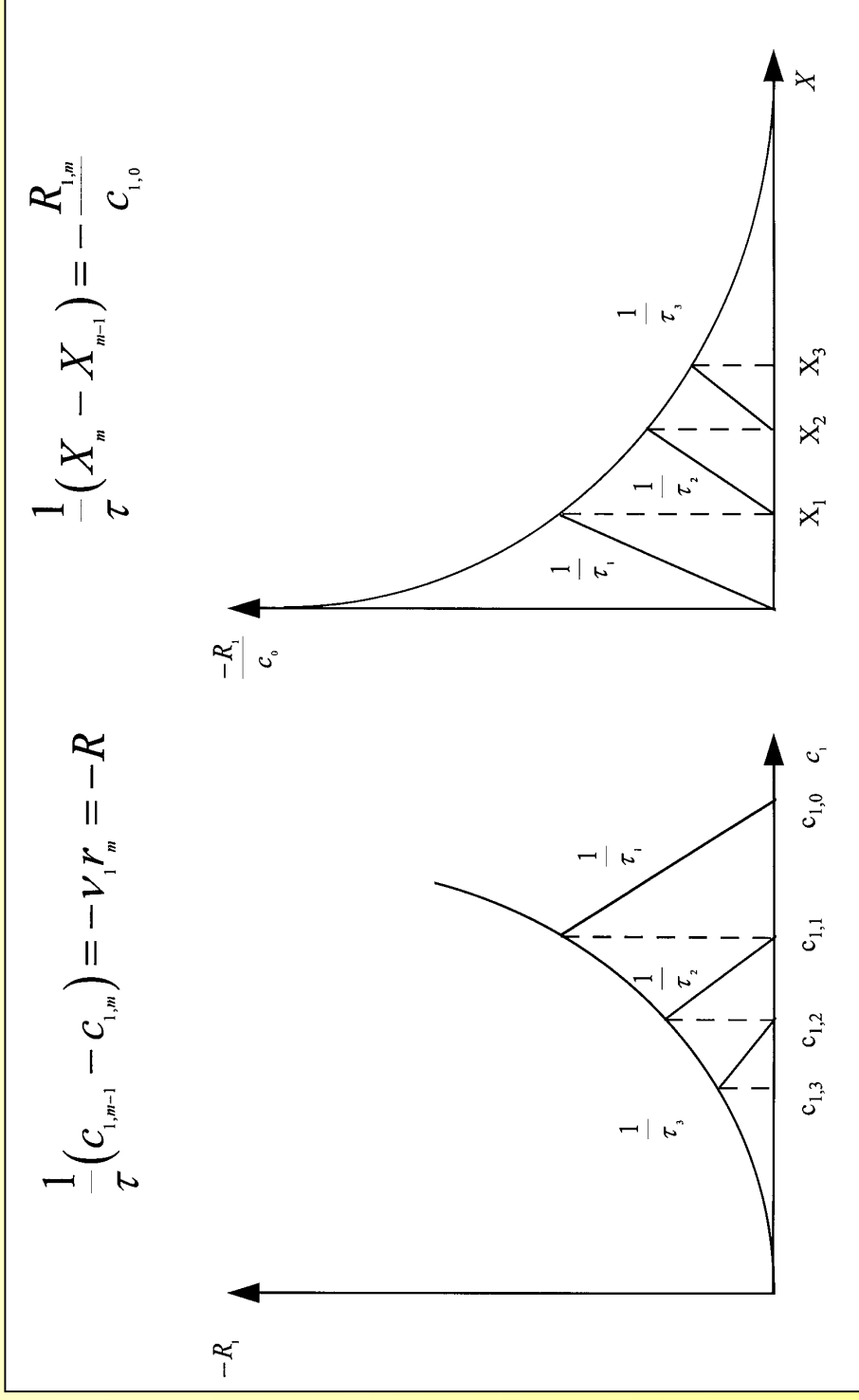
$$V_G = V_{RK 1}$$

$$V_G = V_{RK 2} + V_{RK 2}$$

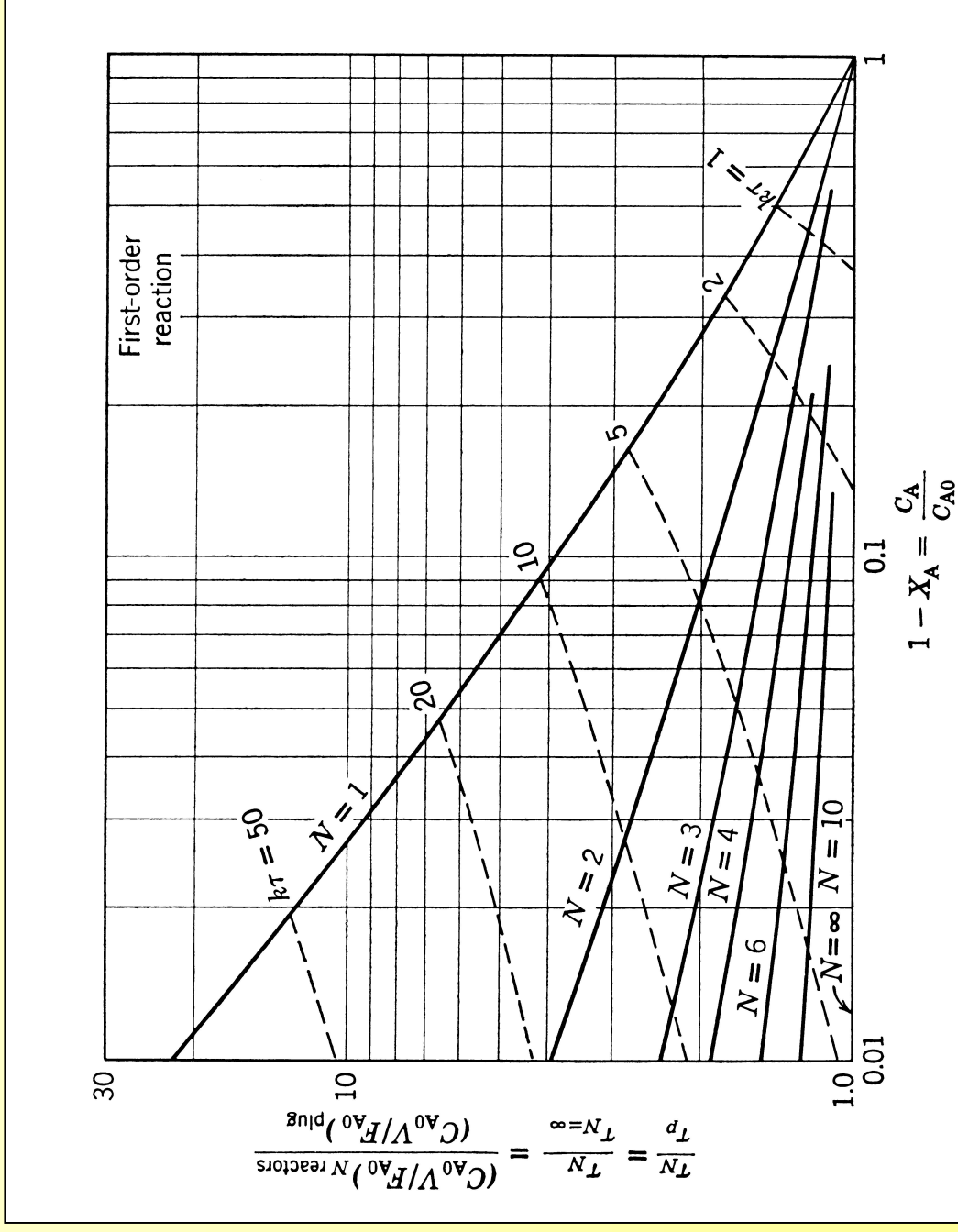
$$V_G = V_{RK 3} + V_{RK 3} + V_{RK 3}$$

Rührkesselkaskade

Auslegung von Rührkesselkaskaden

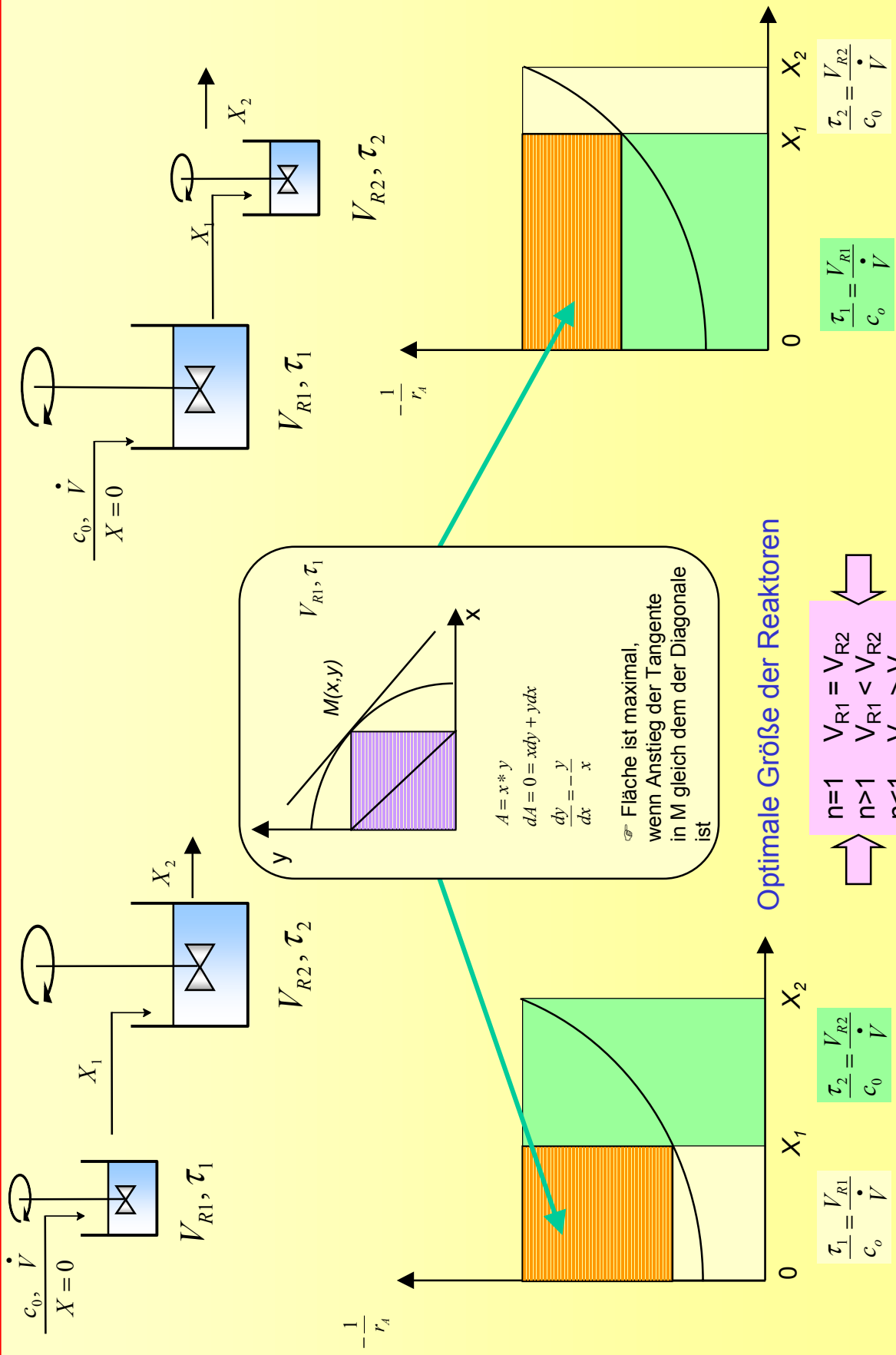


Vergleich der Verweilzeiten in einer Rührkesselkaskade mit denen im idealen Strömungsrohr

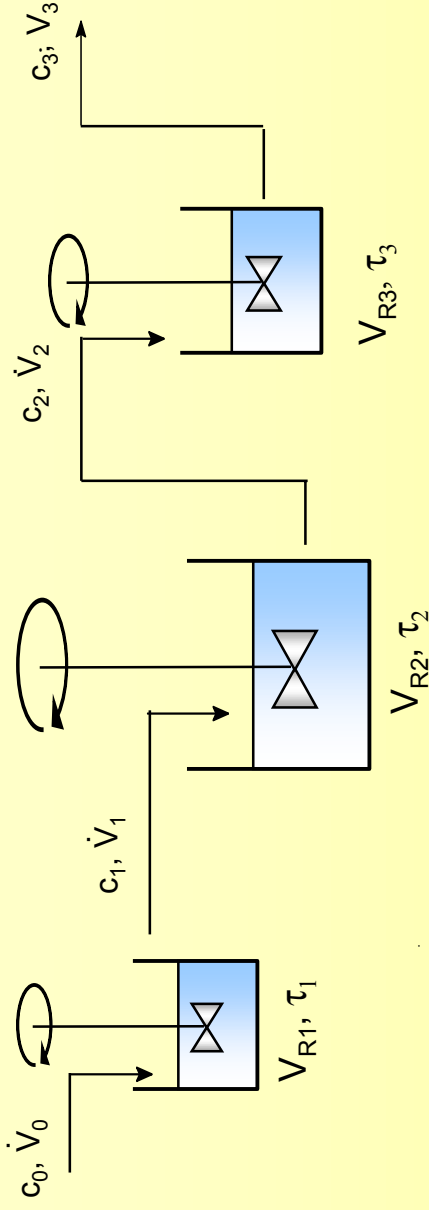


F_A - Volumengeschwindigkeit, mol/s

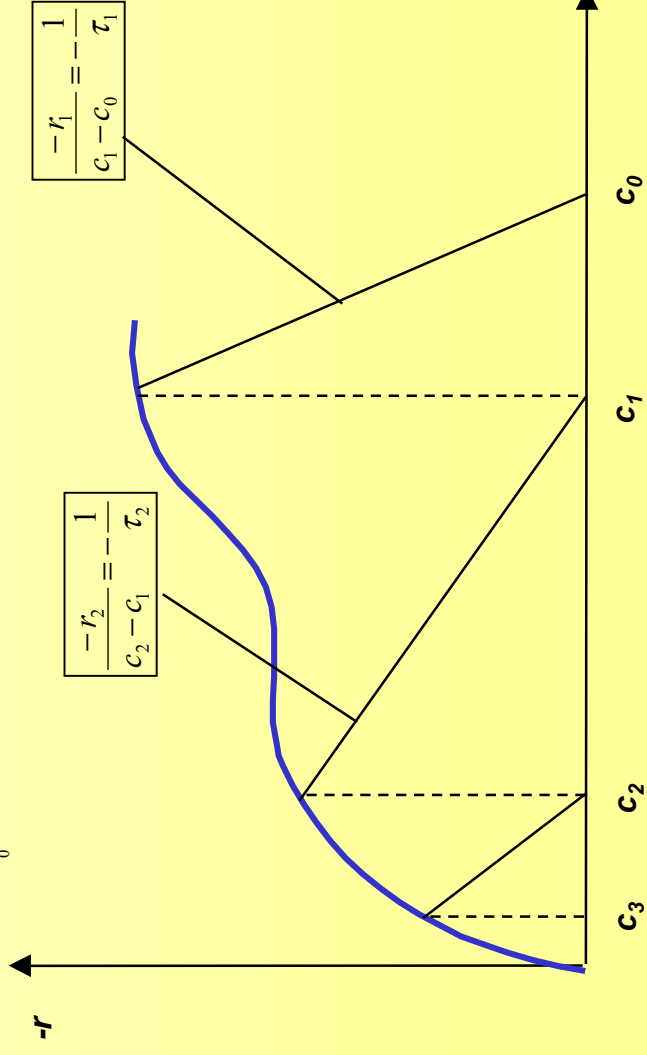
Kaskade aus zwei unterschiedlichen Rührkesseln



Rührkesselkaskade mit Kesseln unterschiedlicher Größe

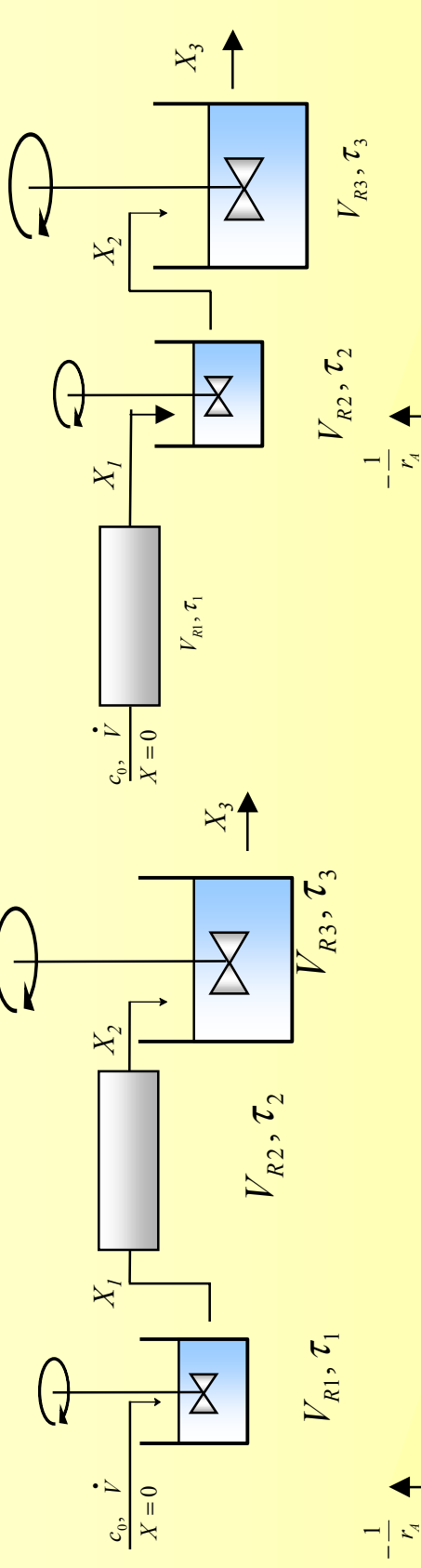


$$V_1 = V_0 \frac{c_1}{c_0}$$



Kaskade aus unterschiedlichen Rührkesseln und Strömungsrohr

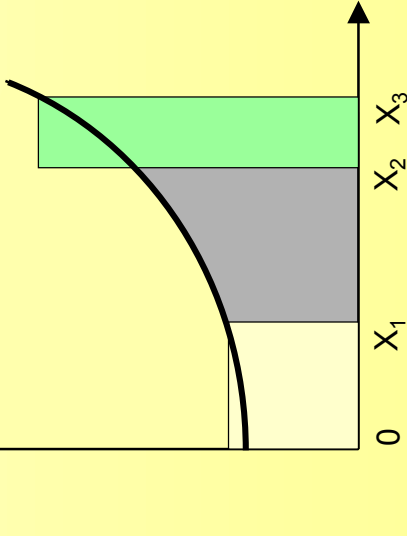
Problem: In welcher Reihenfolge muss Verknüpfung erfolgen ?



1. Bei monoton steigender Kurve ($n > 0$) \Rightarrow **Serienschaltung**
2. Bei konkavem Kurvenverlauf $n > 1$

$$\text{KIR} - \text{KIK}_{\text{klein}} - \text{KIK}_{\text{gross}}$$
3. bei konvexem Kurvenverlauf $n < 1$

$$\text{KIK}_{\text{gross}} - \text{KIK}_{\text{klein}} - \text{KIR}$$

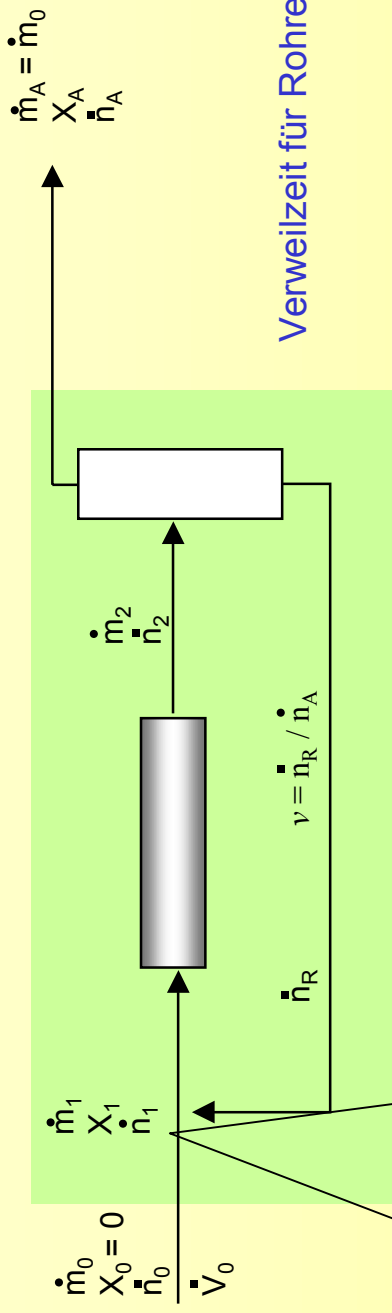


$$\dot{V} \frac{X_1 - X_0}{-r_A}$$

$$\dot{V} \frac{dX}{-r_A} = \int_{X_1}^{X_2}$$

$$\dot{V} \frac{X_2 - X_3}{-r_A}$$

Strömungsreaktor mit Rückführung Stoffbilanz



Verweilzeit für Rohrreaktor:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} = c_0 (1 + \nu) \int_0^{X_A} \frac{dX}{\frac{\nu}{\nu+1} X_A - r_A}$$

$\nu = 0$ KIR

$$\tau = c_0 \int_0^{X_A} \frac{dX}{-r_A}$$

$\nu = \infty$ KIK

$$\tau = c_0 \frac{X_A}{-r_A}$$

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_0 + \dot{n}_R = \dot{n}_0 (1 + \nu)$$

$$X_A = \frac{\dot{n}_0 - \dot{n}_A}{\dot{n}_0}$$

$$X_1 = \frac{\dot{n}_0 - \dot{n}_1}{\dot{n}_1} = \frac{\nu}{\nu + 1} X_A$$

$$V = \dot{n}_0 (1 + \nu) \int_{X_1}^{X_A} \frac{dX}{-r_A}$$

Stoffstromführung bei kontinuierlicher Betriebsweise

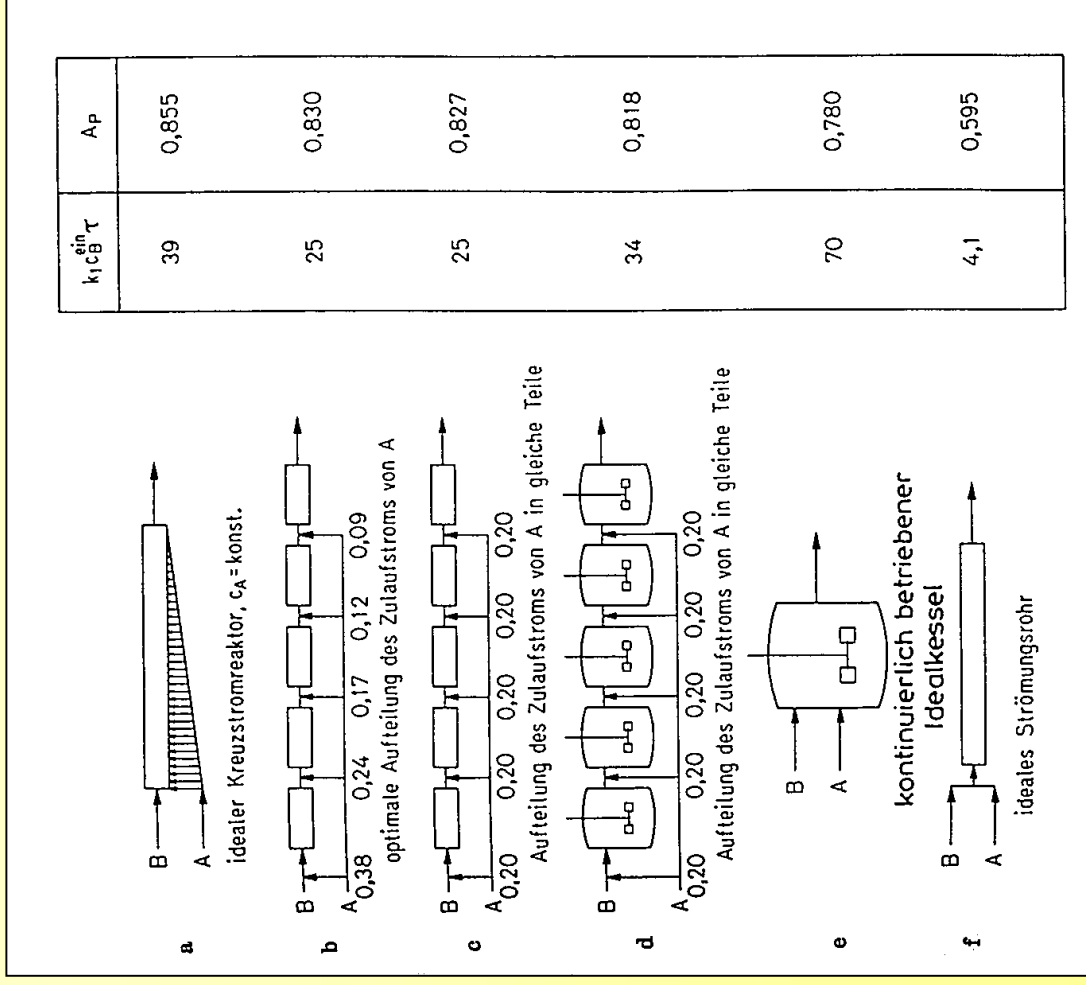


$$r_p = k_1 C_A C_B$$



$$r_N = \frac{k_2}{2} C_A^2$$

$$\begin{aligned} \text{Modell: } k_1 &= k_2 \\ n_{A,\text{Ein}} &= n_{B,\text{Ein}} \\ X &= 0,95 \end{aligned}$$



Vergleich der Produktivität verschiedener idealer Reaktoren

Die Kondensation von Natrium-2,4-dichlorphenolat (A) mit Natriummonochloracetat (B) zur Herstellung des Herbicides Natrium-2,4-dichlorphenoxyacetat (C) wird bei 100°C in wässriger Lösung durchgeführt. Die Produktion von 2 kt/a betragen.

Es ist zu entscheiden, ob die Reaktion

1. in drei gleichgroßen Satzreaktoren;
2. in drei in Reihe geschalteten, gleichgroßen Rührkesseln;
3. in einem kontinuierlichen betriebenen Rührkessel, oder
4. in einem Strömungsreaktor betrieben werden soll.

Folgende Parameter sind gegeben:

Geschwindigkeitskonstante:

$$k = 20,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Ausgangskonzentration:

$$c_A = c_B = 2,2 \text{ mol/L}$$

Umsatz:

$$X_A = 98 \%$$

Ausbeute:

$$A_C = 85 \%$$

Rüstzeit:

$$t_{\text{Rüst}} = 7 \text{ h}$$

3.3 Verweilzeit in idealen Reaktoren

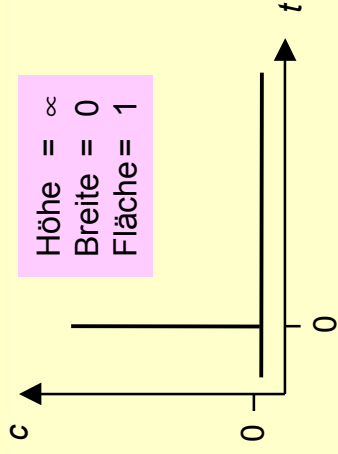
Verweilzeitversuch in einem Rührkessel

Verweilzeitsimulation

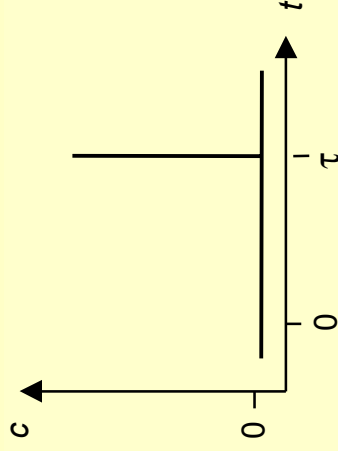
Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig

Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

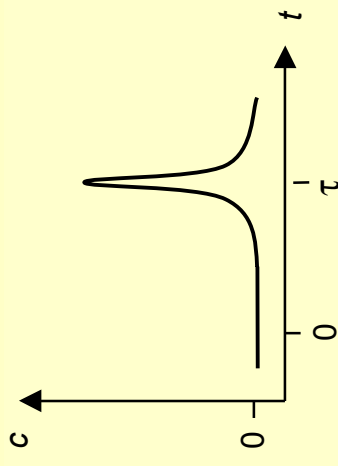
Eingangssignal



Antwortsignal



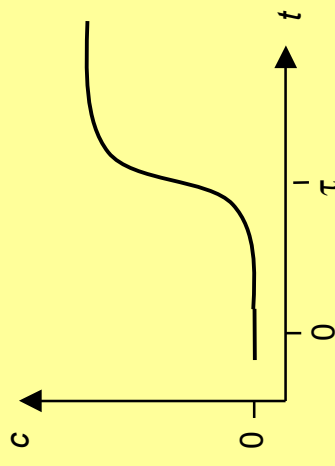
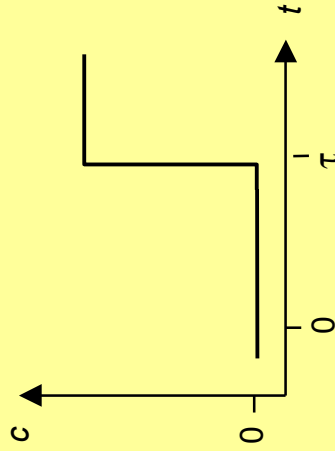
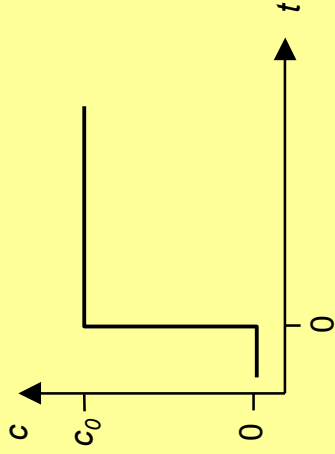
reales Verhalten



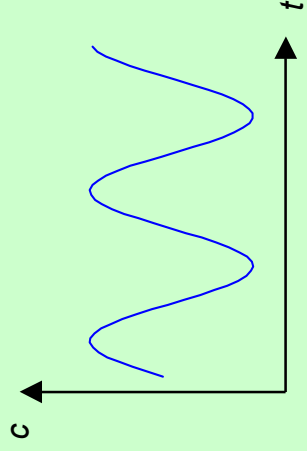
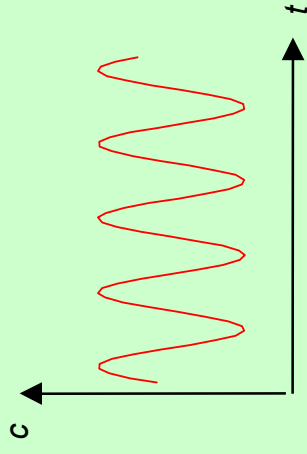
Stoßmarkierung

Höhe = ∞
Breite = 0
Fläche = 1

Verdrängungs-
markierung



Frequenz-
markierung



Verweilzeitfunktionen

Verweilzeitsummenfunktion

$F(t)$

Verweilzeitdichtefunktion

$E(t)$

Definition

Der Wert von $F(t)$ stellt den Anteil der Volumenelemente dar, die den Reaktor bis zum Zeitpunkt t nach ihrer Zugabe zum Zeitpunkt $t=0$ wieder verlassen haben

Der Wert von $E(t) \cdot \Delta t$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Volumenelement eine Verweilzeit im Bereich $(t \dots t + \Delta t)$ besitzt

Zusammenhang

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt$$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt}$$

Experimentelle Bestimmung

Stufenmarkierung

$$F(t) = 0 \quad t < \tau$$
$$F(t) = 1 \quad t \geq \tau$$

Stoßmarkierung

$$E(t) = 0 \quad t \neq \tau$$
$$E(t) = \infty \quad t = \tau$$

Ideales

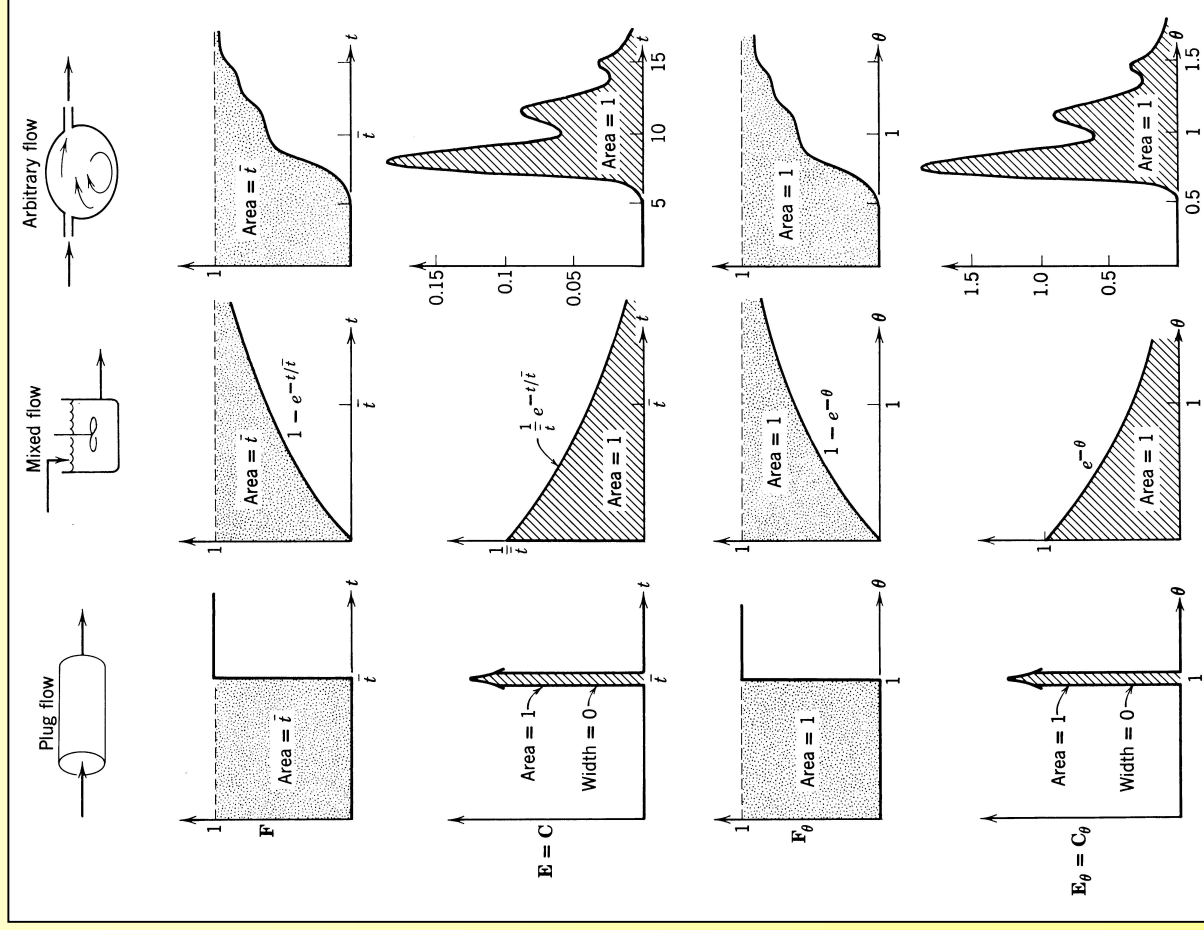
Strömungsrohr

Idealer
Rührkessel

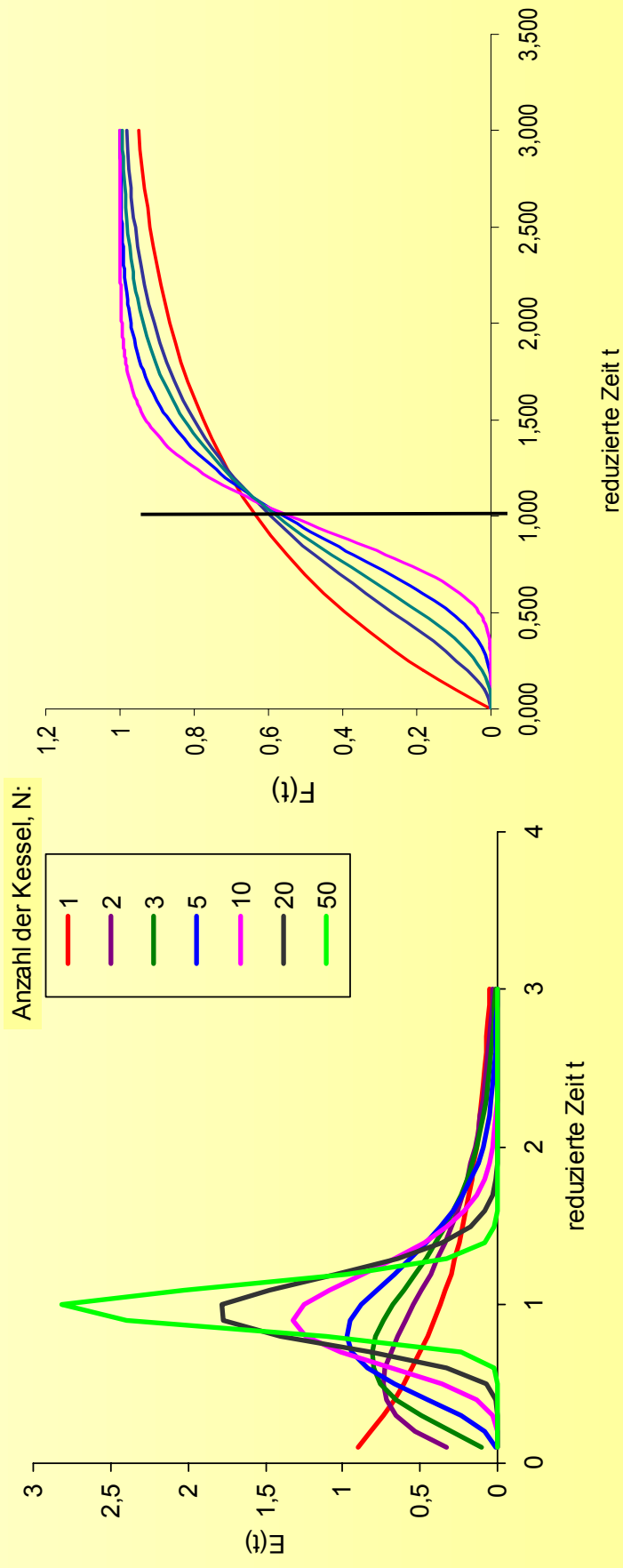
$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Verweilzeitfunktionen verschiedener Reaktoren



Verweilzeitverhalten einer Rührkesselkaskade



Mittlere Verweilzeit und Varianz

Mittlere Verweilzeit

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t E(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt}$$

$$\bar{t} \approx \frac{\sum t_i c_i \Delta t_i}{\sum c_i \Delta t_i}$$

Varianz

Def.: Varianz ist das Quadrat der Abweichung vom Mittelwert multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt$$

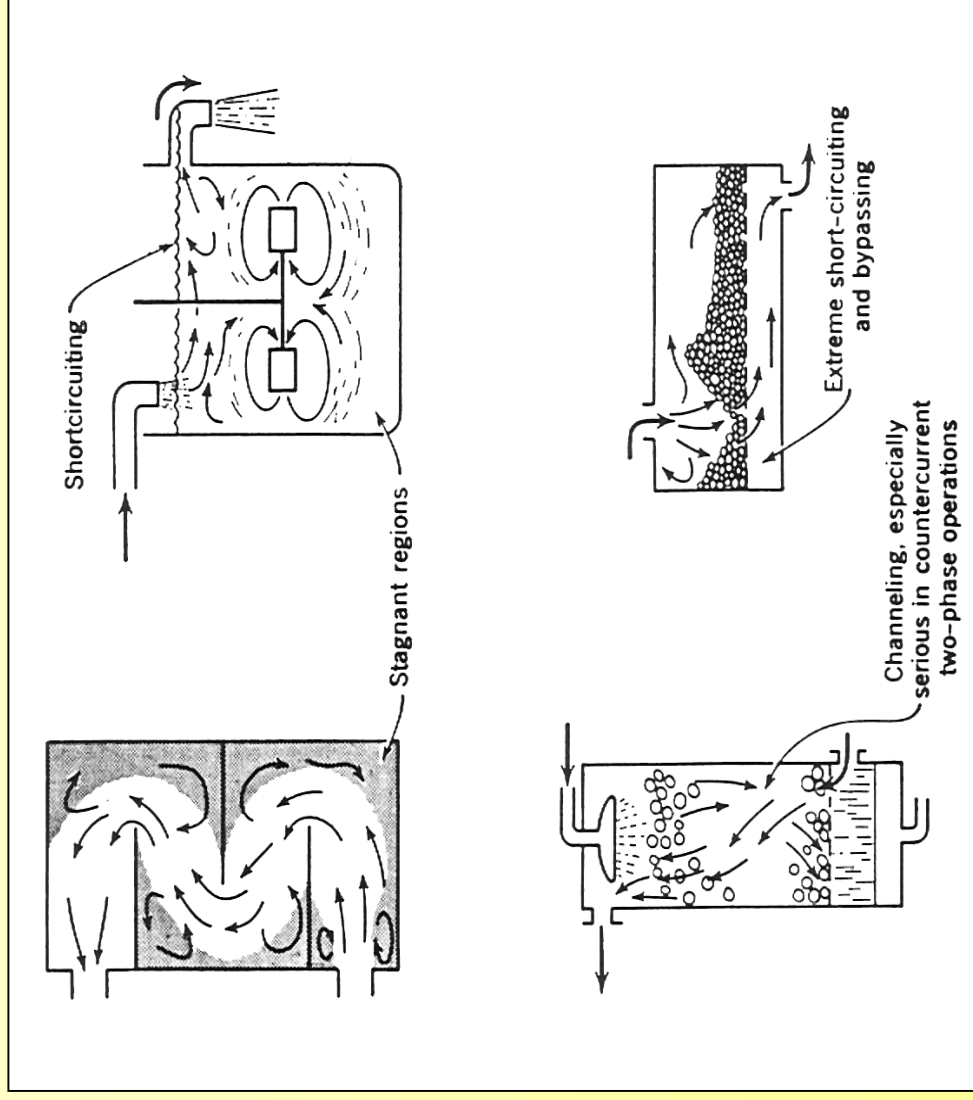
$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - 2\bar{t} \int_0^{\infty} t E(t) dt + \bar{t}^2 \int_0^{\infty} E(t) dt$$

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - \bar{t}^2$$

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum t_i^2 c_i \Delta t_i}{\sum c_i \Delta t_i}$$

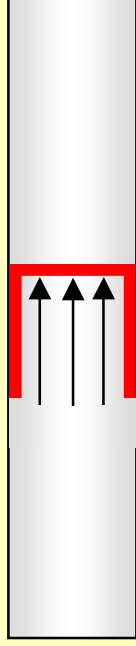
3.4. Verweilzeitmodelle realer Reaktoren

Nicht-ideales Strömungsverhalten realer Reaktoren

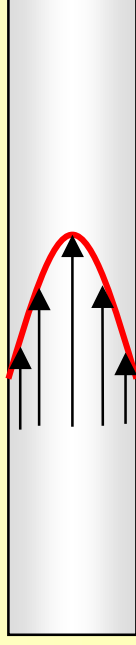


Reales Strömungsverhalten

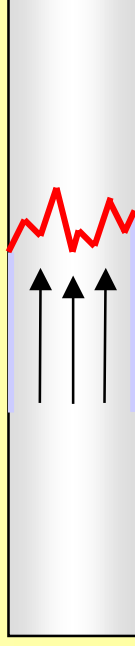
Pfropfenströmung
Kolbenströmung
plug flow



laminare Strömung

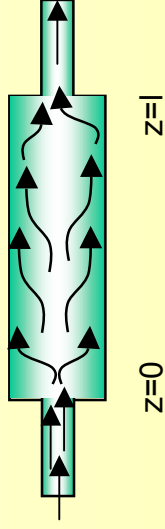


Längsvermischung infolge molekularer Diffusion
und turbulenter Vermischung



Randbedingung und Eigenschaften für reale Strömungsreaktoren

Geschlossenes System (closed-closed)

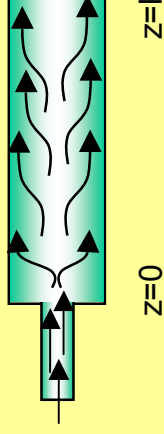


$E(\Theta)$ keine Lösung

$$\sigma_{\Theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} (1 - \exp(-Bo))$$

Bo iterativ

Halboffenes System (closed-open)

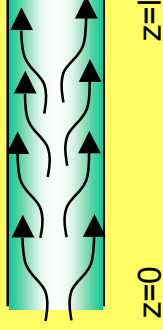


$E(\Theta)$ keine Lösung

$$\sigma_{\Theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = \frac{2}{Bo} + \frac{3}{Bo^2}$$

$$Bo = \frac{1 + \sqrt{1 + 3\sigma_{\Theta}^2}}{\sigma_{\Theta}^2}$$

Offenes System (open - open)



$$E(\Theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi \Theta}} \exp\left(-\frac{(1-\Theta)^2 Bo}{4\Theta}\right)$$

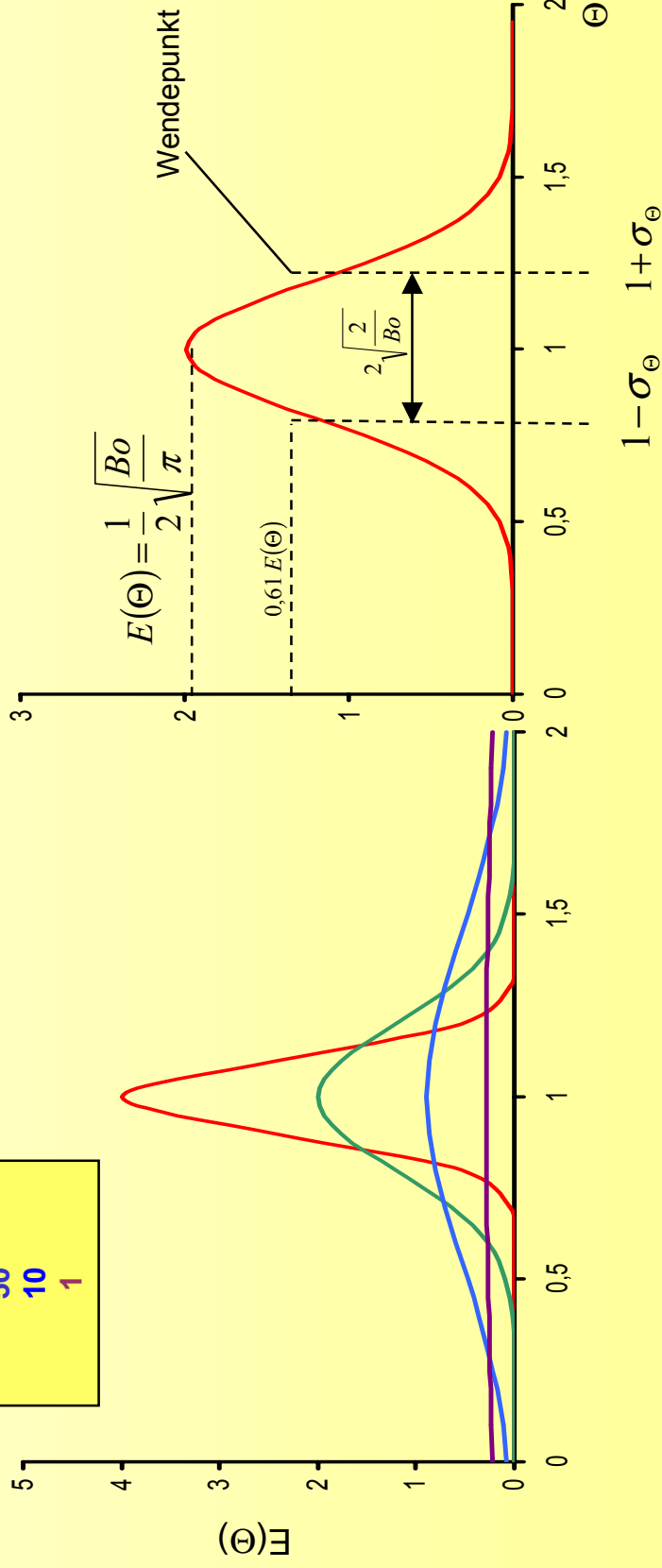
$$\sigma_{\Theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2}$$

$$Bo = \frac{1 + \sqrt{1 + 8\sigma_{\Theta}^2}}{\sigma_{\Theta}^2}$$

Dispersionsmodell

$$E(\Theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} \exp\left(-\frac{(1-\Theta)^2 Bo}{2}\right)$$

Bodensteinzahl
200
50
10
1

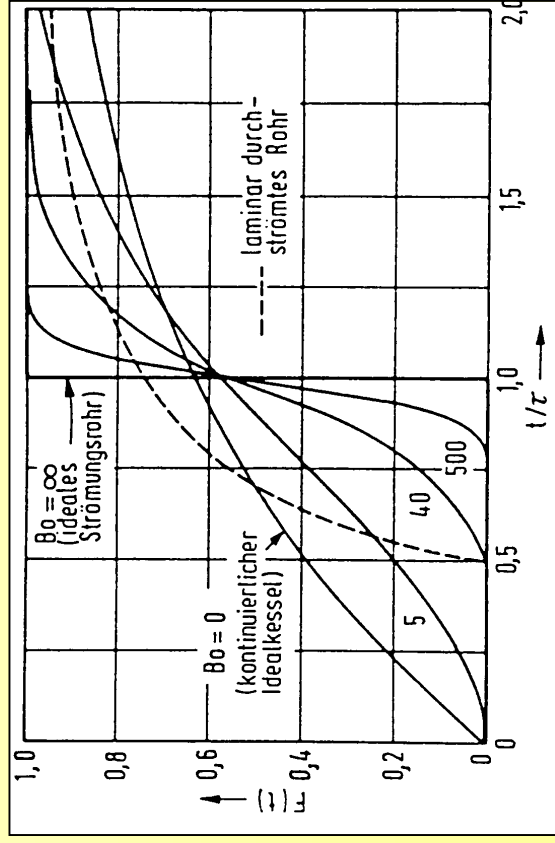
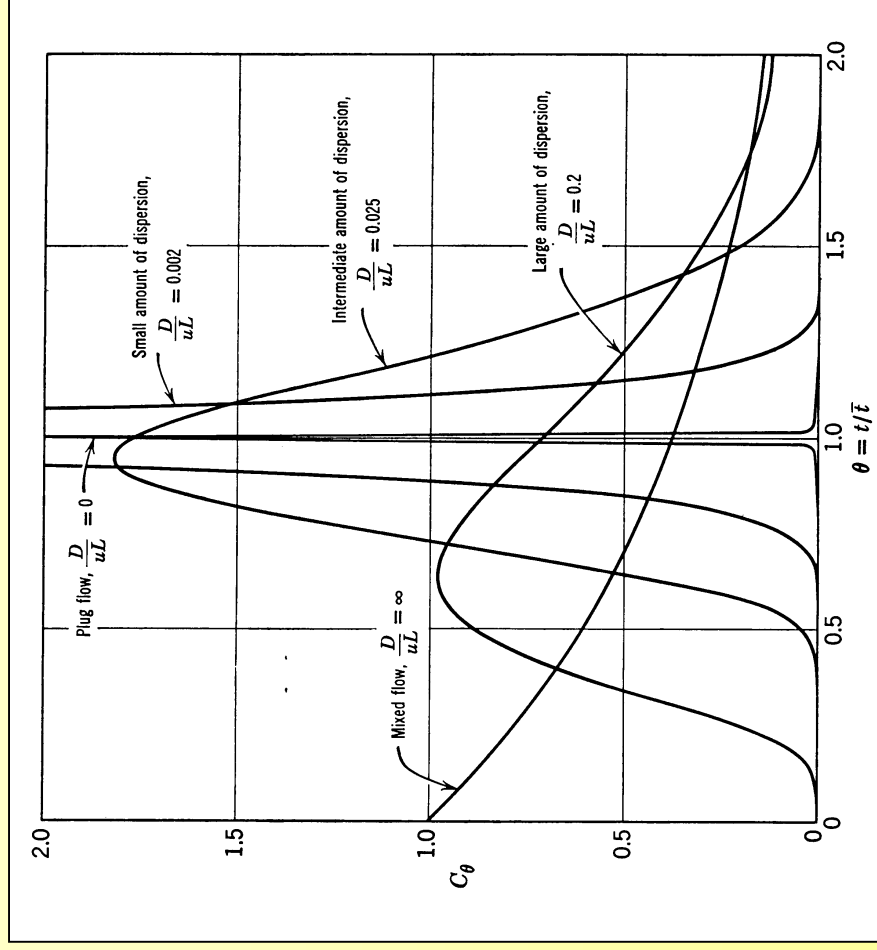


Fehler < 5% für $\frac{D}{u^* L} = \frac{1}{Bo} < 0,02$

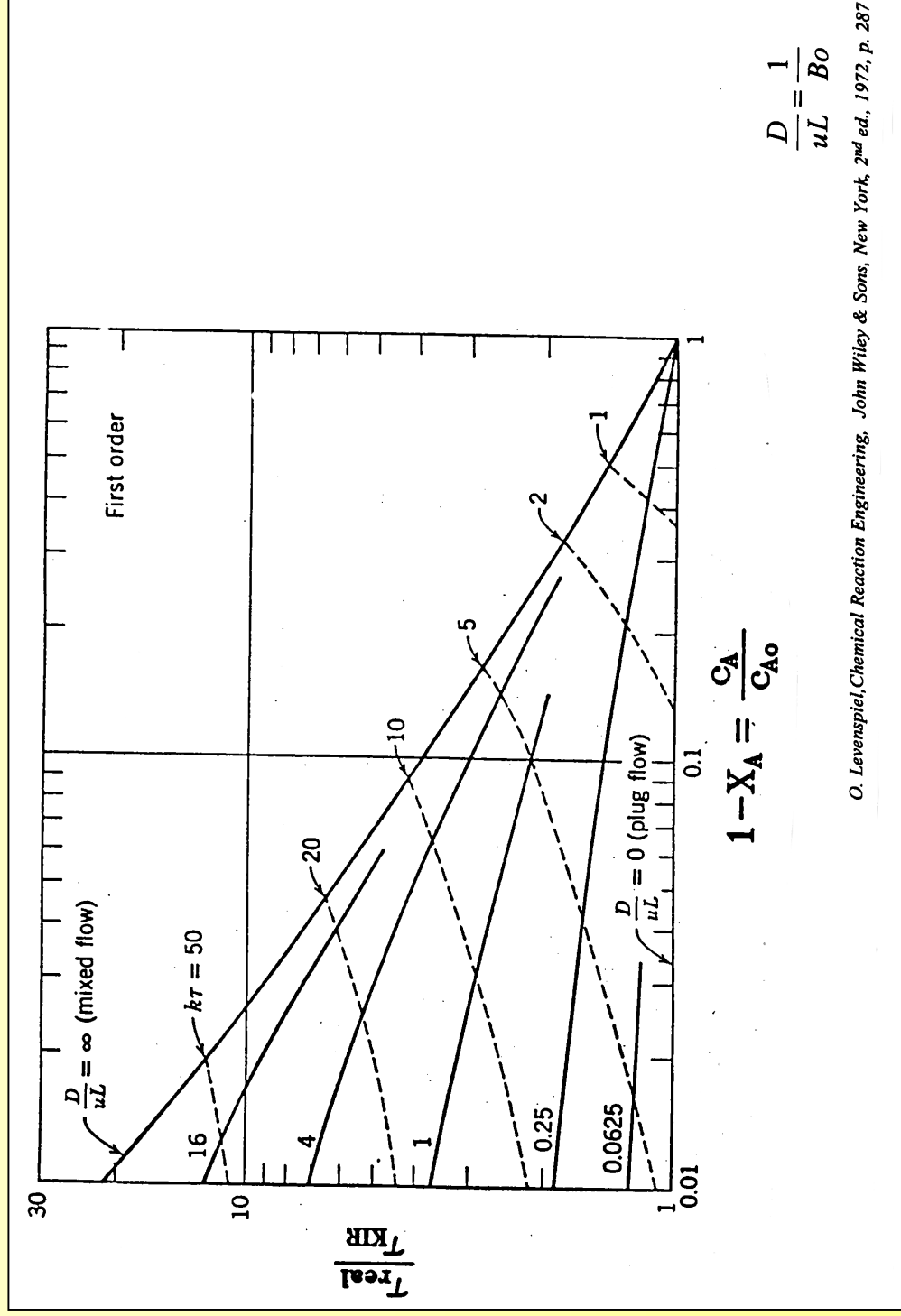
Fehler < 0,5% für $\frac{D}{u^* L} = \frac{1}{Bo} < 0,001$

[Interaktive Darstellung](#)

Dispersionsmodell für Strömungsrohr

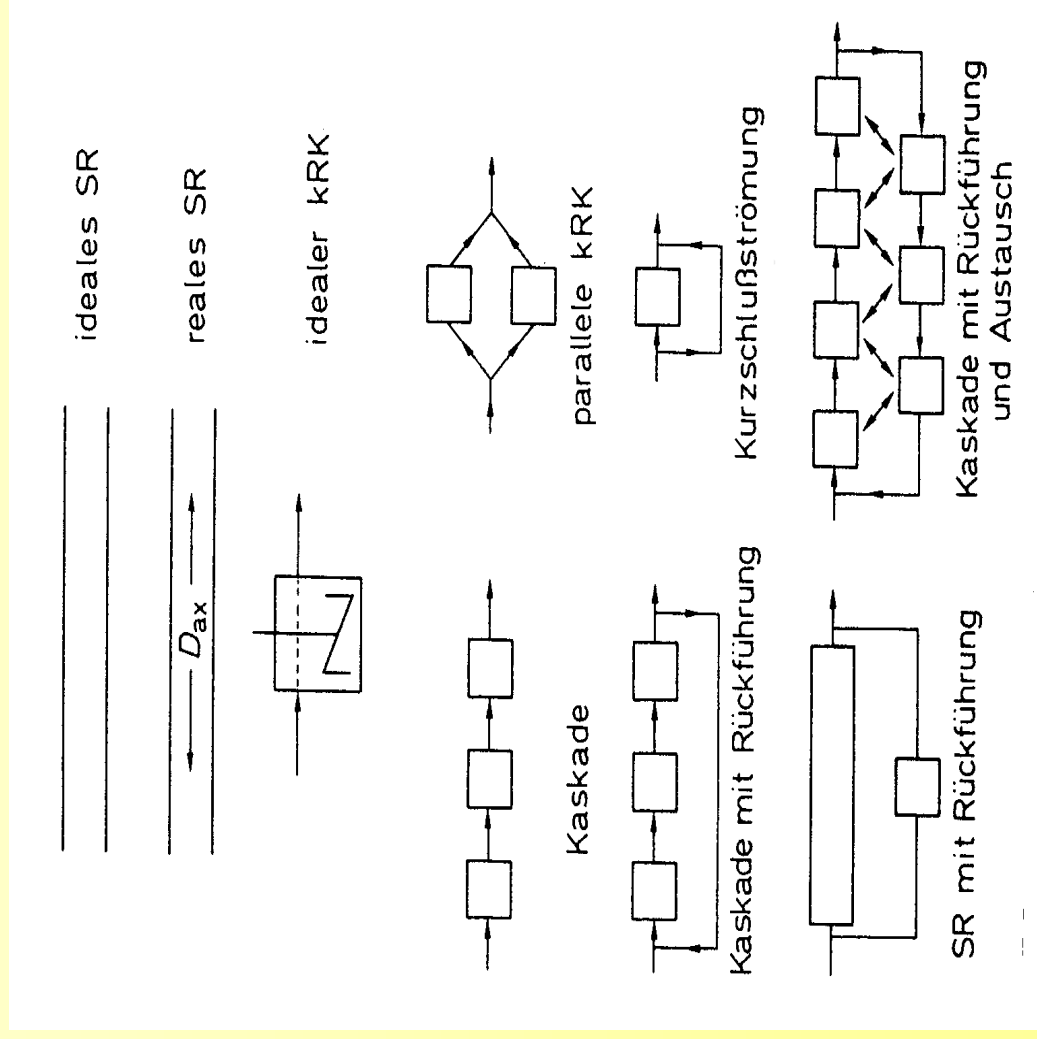


Relative Raumzeit für einen realen Rohrreaktor



O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, New York, 2nd ed., 1972, p. 287

Mehrparametrische Modelle mit Idealreaktoren

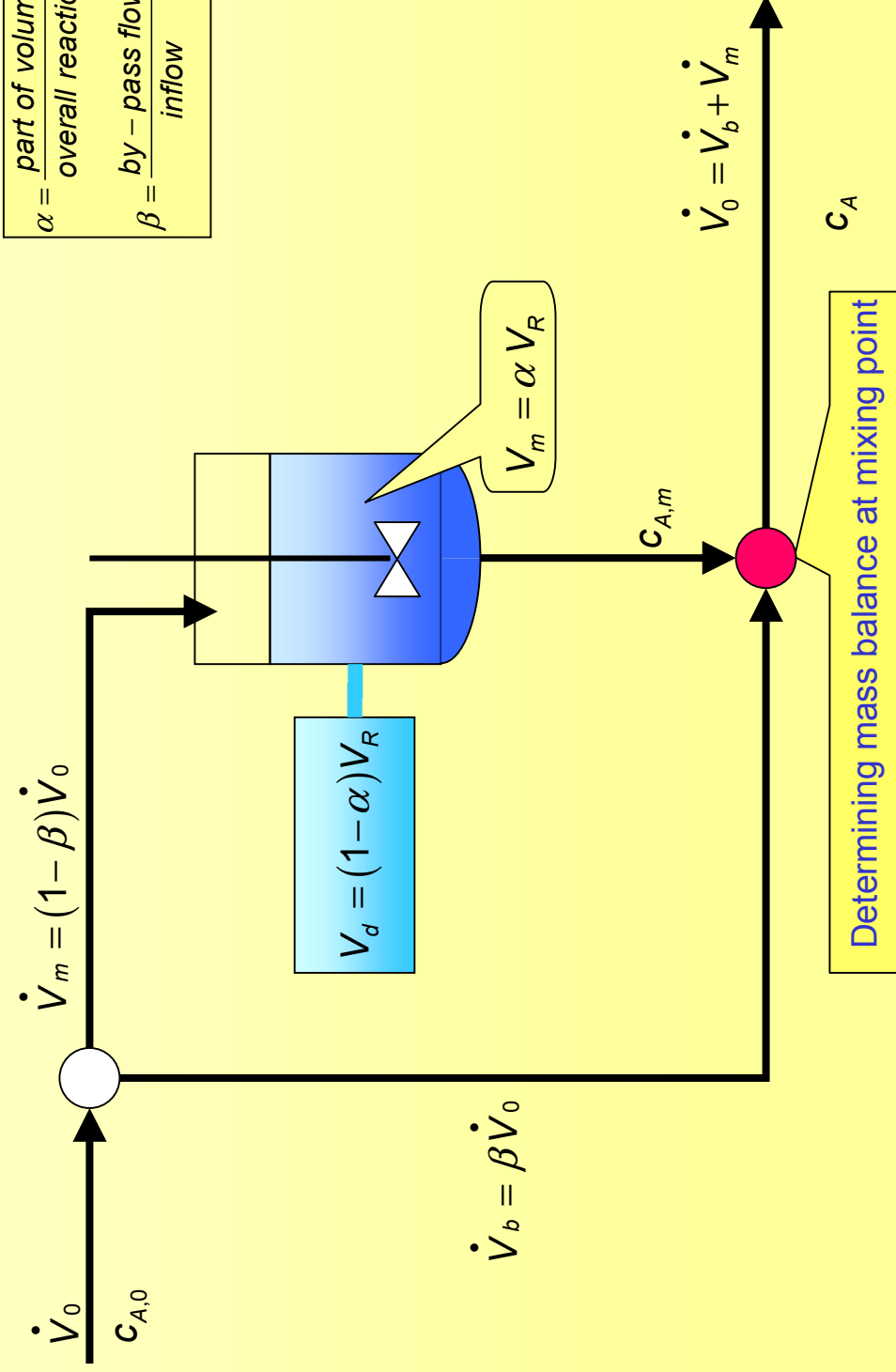


Two Parameter Model

Development of a model for a real CSTR

Problems: - non-ideal behaviour
 - short-circuiting (by-pass flow)
 - stagnation region (dead volume)

A → B

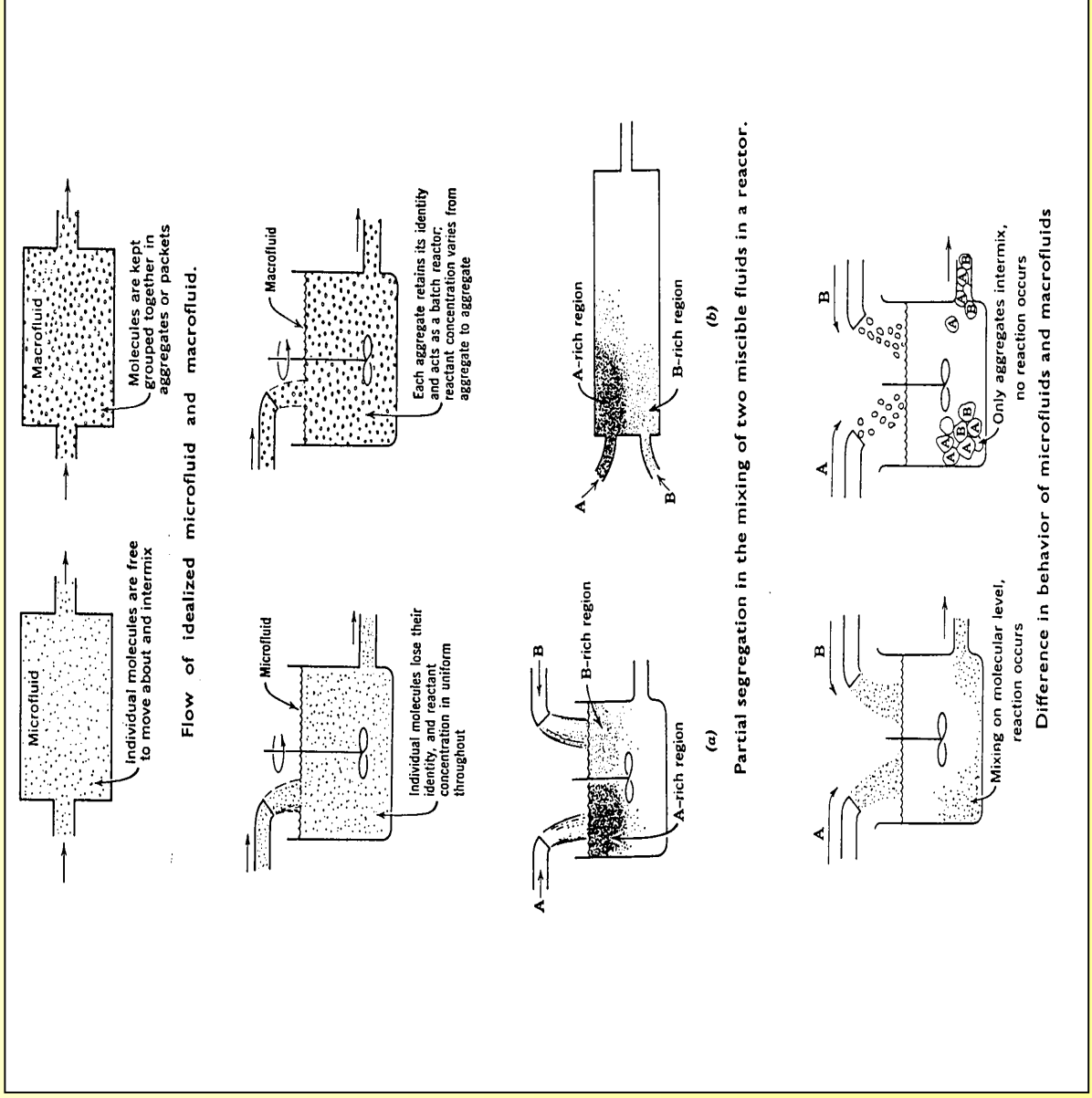


$$\alpha = \frac{\text{part of volume vessel}}{\text{overall reaction volume}} = \frac{V_m}{V_R}$$

$$\beta = \frac{\text{by-pass flow}}{\text{inflow}} = \frac{\dot{V}_b}{\dot{V}_0}$$

Determining mass balance at mixing point

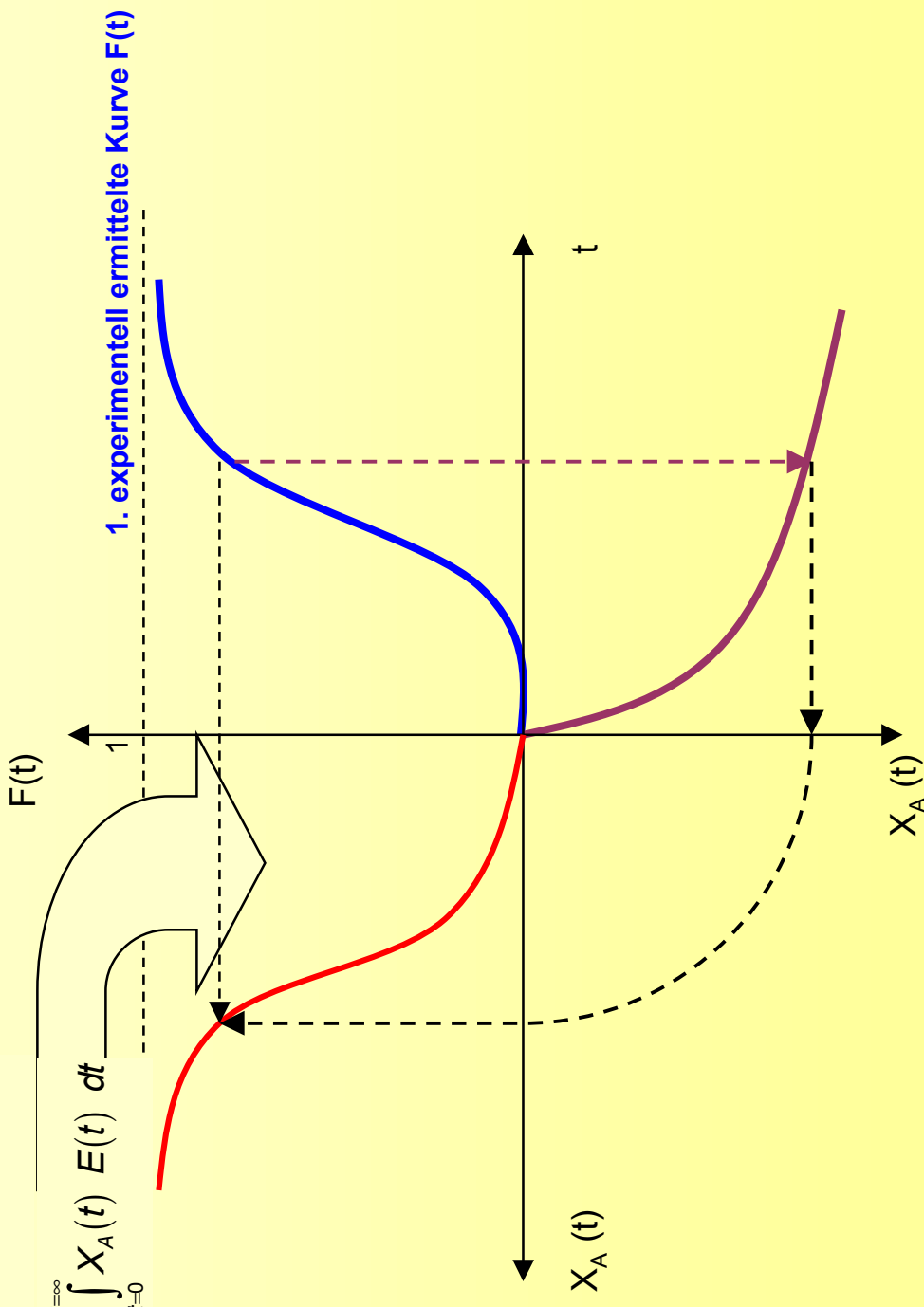
Mikro- und Makrovermischung



Berechnung des Umsatzes bei bekanntem Verweilzeitverhalten und bekanntem Segregationsgrad

Mittlerer Umsatz durch Vereinigung segregierter Ströme:

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



Ideales Strömungsrohr

[Animation](#)

**Das war's für dieses Semester mit der TC.
Auf ein neues im SS 05/06**