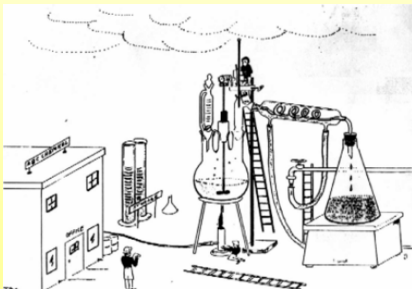


0. Einleitung

Literatur

1. M Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken
Technische Chemie,
Wiley-VCH, Weinheim, 2006
2. M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken
Chemische Reaktionstechnik, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 2. Auflage, 1992
3. E. Fitzer, W. Fritz
Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik
Springer, Berlin, 4. Auflage, 1995
4. J. Hagen
Chemische Reaktionstechnik
VCH, Weinheim, 1992
5. O. Levenspiel
Chemical Reaction Engineering
John Wiley & Sons, New York, 2nd ed., 1972
6. O. Levenspiel
The Chemical Reactor
OSU Book Stores, Corvallis, 1979

Problem der Maßstabsübertragung

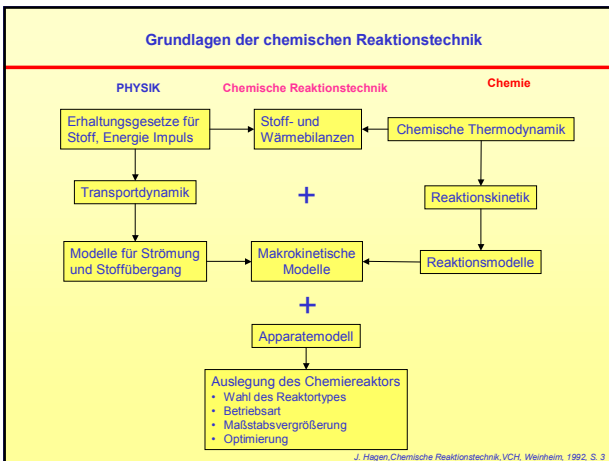


„The bench scale results were so good that we by-passed the pilot-plant“

**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,
Katalysatordesaktivierung
- Reaktorbauarten
- Kopplung von Reaktion und Trennung

1. Aufgaben 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

$$X_A = \frac{\text{umgesetzte Menge an A}}{\text{eingesetzte Menge A}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

$$Y_{C,A} = \frac{\text{zu C umgesetzte Menge an A}}{\text{eingesetzte Menge A}} = \frac{n_C - n_{C,0}}{n_{A0}} \cdot \frac{v_A}{v_C}$$

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

Komponente	I	A	B	C	D
eingesetzte Stoffmenge	n_{i0} , mol	4	6	0,1	0,2
vorhandene Stoffmenge	n_i , mol	0,5	1,5	5,1	3,2

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

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

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

Reaktionslaufzahl

Extensiv:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{V_i}$$

$$n_i = n_{i,0} + V_i \xi$$

für M Reaktionen:

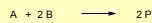
$$n_i = n_{i,0} + \sum_{j=1}^M V_{ij} \xi_j$$

Intensiv:

$$\lambda = \frac{\xi}{V} \quad \lambda' = \frac{\xi}{m} \quad \lambda'' = \frac{\xi}{n_0} = \frac{\lambda}{c_0}$$

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_B and x_P !

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

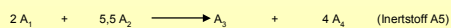
$$x_A = \frac{x_{A,0} + V_A \xi}{1 + \xi \sum_{j=1}^M V_j} = \frac{x_{A,0} + V_A \xi}{1 + \xi V} \quad v_A = -1 \quad \sum v_i = 2 - 2 - 1$$

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

$$\xi = \frac{x_{A,0} - x_A}{1 - x_A} \quad x_B = \frac{x_{B,0} - 2\xi}{1 - \xi} \quad x_P = \frac{x_{P,0} + 2\xi}{1 - \xi}$$

Beispiel einer stöchiometrischen Bilanzierung

Pyrit reagiere mit Luftsauerstoff gemäß



Welches Volumen an Luft bei Normalbedingungen (20.5 Vol% O_2 , 79.5 Vol. % N_2 , ideales Gasverhalten) ist erforderlich, um $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 100 \text{ mol}$ Pyrit vollständig umzusetzen, wenn das entstehende Röstgas SO_2 und O_2 im Molverhältnis 1:1 enthalten soll.

Die Stoffmengenanteile aller Komponenten im Röstgas sind zu berechnen.

Stöchiometrische Bilanzierung:

$$n_1 = n_{1,0} + v_1 \xi = 100 \text{ mol} - 2 \xi$$

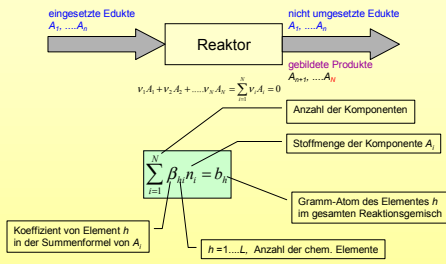
$$n_2 = n_{2,0} + v_2 \xi = n_{2,0} - 5.5 \xi$$

$$n_3 = n_{3,0} + v_3 \xi = 0 + 1 \xi$$

$$n_4 = n_{4,0} + v_4 \xi = 0 + 4 \xi$$

$$n_5 = n_{5,0} + v_5 \xi = n_{5,0}$$

Stöchiometrie chemische Reaktionen

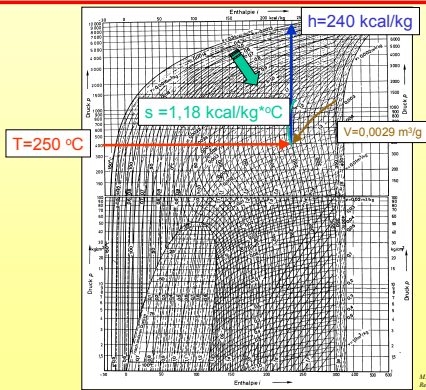


Satz von der Erhaltung der Masse

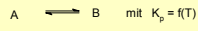
$$\sum_{i=1}^N \beta_{hi} \Delta n_i = 0$$

2.1.3 Thermodynamik chemischer Reaktionen

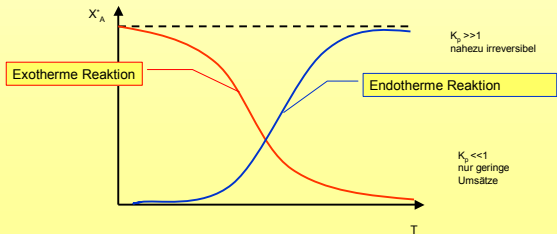
Zustandsdiagramm für Ethen



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

$$r_i = f_1(T) \cdot f_2(c_j)$$

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

benötigt: Teilordnung m_i
 Stoßfaktor k_0
 Aktivierungsenergie E_a
 Gesamtordnung $\sum m_i$

Spezifische Reaktionsgeschwindigkeit (rate)

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

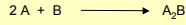
heterogen: $r_i = \frac{1}{m_{kav}} \frac{dn_i}{dt} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{h kg}} \right]$

Äquivalentreaktionsgeschwindigkeit

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

Bestimmung des Reaktionsmechanismus

Die irreversible Reaktion



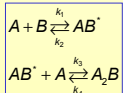
wurde kinetisch untersucht. Die Produktbildungsgeschwindigkeit korreliert mit folgender Beziehung:

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

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

© J. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons Inc., New York, 1972, S. 28

Hypothesis III



Steady state:

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

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

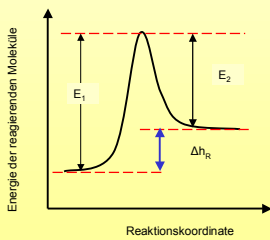
$$[AB^*] = \frac{k_1 [A][B] + k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

$$r_{A_2B} = \frac{k_3 k_1 [A]^2 [B] + k_4 k_3 [A_2B][A]}{k_2 + k_3 [A]} - \frac{k_4 [A_2B] (k_2 + k_3 [A])}{k_2 + k_3 [A]} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

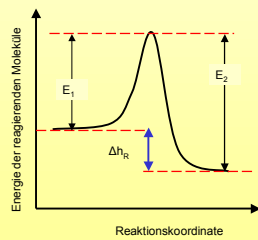
$K_{eq} \rightarrow 0$
irreversible reaction $r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{1 + \frac{k_2}{k_3} [A]}$

Energiediagramm einer elementaren Reaktion

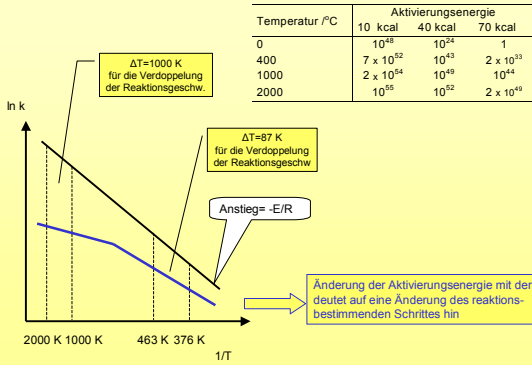
ENDOTHERM



EXOTHERM

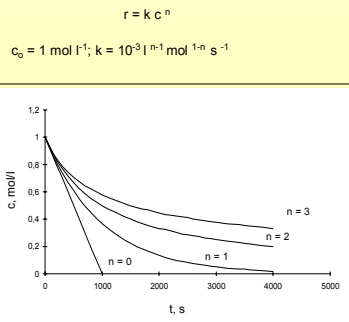


Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

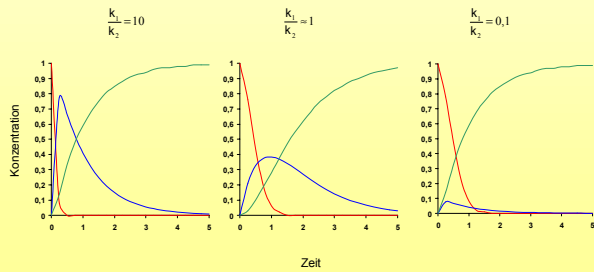
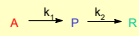


2.2.1.2 Formalkinetische Ansätze

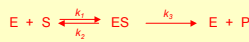
Einfluß der Reaktionsordnung



Konzentrationsverläufe bei Folgereaktionen



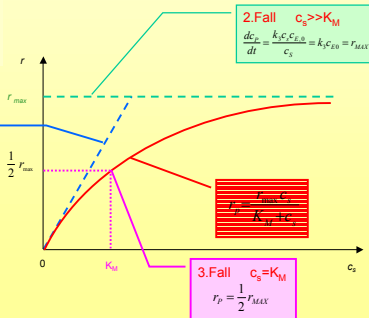
Geschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion



Michael-Menten-Gleichung

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

1. Fall $c_S \ll K_M$
 $\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_3}{K_M} c_E c_{E,0} = k' c_S$



2. Fall $c_S \gg K_M$
 $\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_3 c_E c_{E,0}}{c_S} = k_3 c_{E,0} = r_{MAX}$

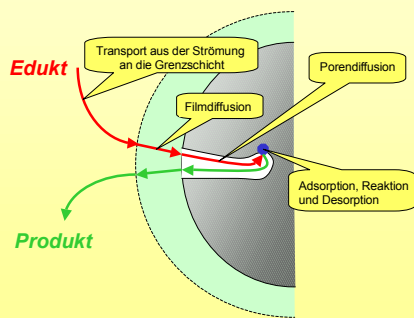
3. Fall $c_S = K_M$
 $r_P = \frac{1}{2} r_{MAX}$

2.2.1.3 Formalkinetische Ansätze für heterogen-katalysierte Reaktionen

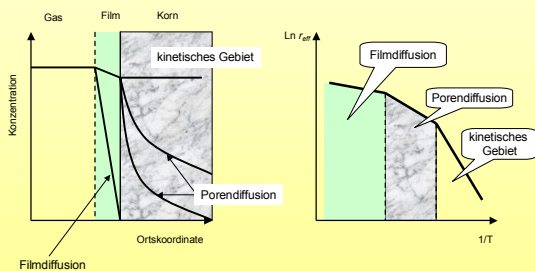
Influence of the Catalyst on the Selectivity of a Reaction

	catalyst	temperature	
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CHO	Cu	250...300
	C ₂ H ₄ + H ₂ O	Al ₂ O ₃	300...450
	C ₄ H ₈ + H ₂ O + H ₂	Al ₂ O ₃ / ZnO	420...450
	CH ₃ COCH ₃ + H ₂ O + H ₂	Cu/Cr ₂ O ₃	300
	CH ₃ COOC ₂ H ₅ + H ₂	Cu-Ce	300
	C ₂ H ₄ + H ₂ + CO	Ni	400
	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	Na	350

Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion



Konzentrations - Ort - Verlauf am Katalysatorkorn



Langmuir Isotherm

Multikomponentenadsorption

Oberflächenreaktion als limitierender Schritt Langmuir-Modell

allgemein

auf der Oberfläche: $A_{\text{Adsorb}} + B_{\text{Adsorb}} \rightarrow C$

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

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

1. Grenzfall: A und B werden nur schwach adsorbiert

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

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

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

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

$$k_A \ll 1 \ll k_B$$

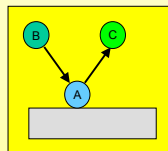
$$r_{C,\text{eff}} = k \frac{k_A p_A}{(1 + k_B p_B)} \frac{k_B p_B}{(1 + k_B p_B)} = k \frac{p_A}{p_B}$$

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

Insgesamt 0. Ordnung ?

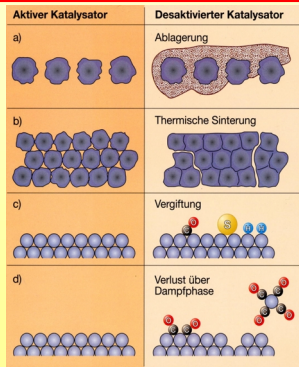
Surface reaction as rate determining step Eley-Rideal-Model

On the surface: $A_{\text{Adsorb}} + B_{\text{Gas}} \rightarrow C$



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

Grundtypen von Katalysator - Desaktivierungsmechanismen



Catalyst deactivation

$a = \frac{\text{rate at which the pellet converts A}}{\text{rate of reaction of A with a fresh pellet}} = \frac{-r_A}{-r_{A,0}}$
 $-r_A = -r_{A,0} a = k c_A^n a = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_A^n a$

Example: First order reaction and first order deactivation

$-r_A = k c_A a$ and $\frac{da}{dt} = k_D a$
 $a = a_0 e^{-k_D t}$

For unit initial activity $a_0 = 1$

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

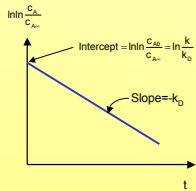
$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k e^{-k_D t} dt$ whereas $\int e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax}$

$-(\ln c_A - \ln c_{A,0}) = -\frac{k}{k_D} (e^{-k_D t} - 1)$ for $t \rightarrow \infty: \ln c_{A,0} = \ln c_{A,\infty} + \frac{k}{k_D}$

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

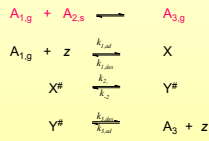
$-\left(\ln \frac{c_A}{c_{A,\infty}}\right) = \frac{k}{k_D} e^{-k_D t}$

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



2.2.1.4. Gas-Feststoffreaktionen

Kinetik von Gas/Feststoffreaktionen



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

$$K_2 = \frac{k_1}{k_2}$$

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

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

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

Desorptionslimitiert: $-R = k_{3,des} \frac{p_3 - [K_1 / (K_1 K_2)] p_1}{1 + (K_1 + K_2 K_1) p_1}$

2.2.2. Kinetik von Stoff- und Wärmetransportvorgängen

2.2.2.1. Molekulare Transportvorgänge

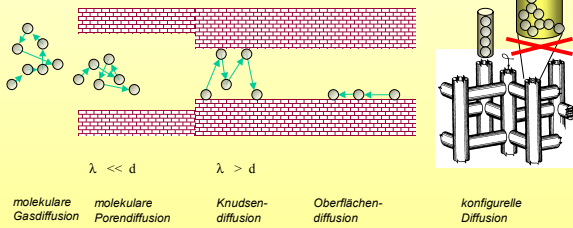
Gasdiffusionskoeffizienten

System	T (K)	D_{12} (cm ² ·s ⁻¹)	System	T (K)	D_{12} (cm ² ·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 ₆	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 ₂ 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



λ – mittlere freie Weglänge, d - Porendurchmesser

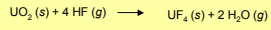
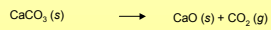
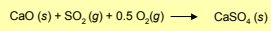
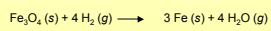
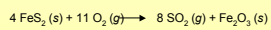
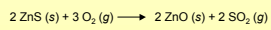
2.2.2.3. Stofftransport an Phasengrenzflächen

2.2.3 Zusammenwirken von Transportvorgängen - Makrokinetik

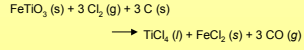
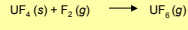
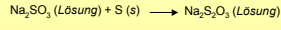
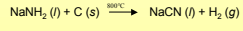
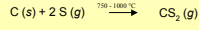
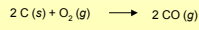
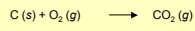
2.2.3.1 Gas-Feststoff-Reaktionen

Nichtkatalysierte Gas-Feststoffreaktionen

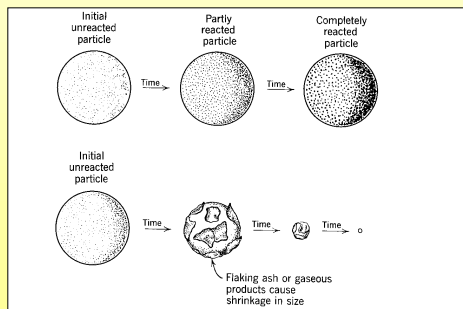
unter vernachlässigbarer Größenänderung



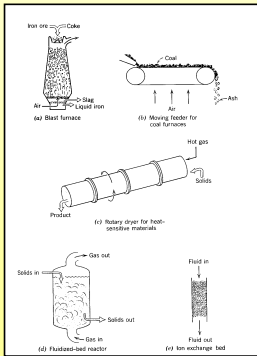
unter Größenänderung (Schrumpfung)



Verhalten von abreagierenden Festkörpern



Fluid-Solid Reactors

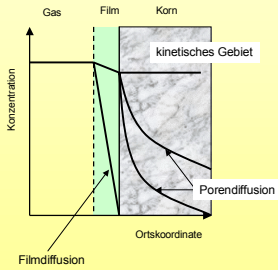


- (a) countercurrent,
- (b) crosscurrent,
- (c) cocurrent plug flow,
- (d) intermediate gas flow, mixed solid flow,
- (e) semi-batch operation

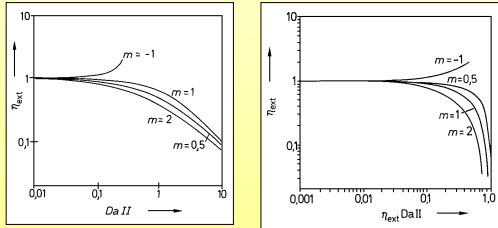
2.2.3.2. Heterogen-katalysierte Gasreaktionen

Konzentrations - Ort - Verlauf am Katalysatorkorn

Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion

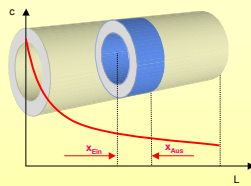


Damköhlerzahl vs. ext. Wirkungsgrad



M. Sauer, Chemische Reaktionstechnik, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992, S. 114

Porendiffusion und Reaktion

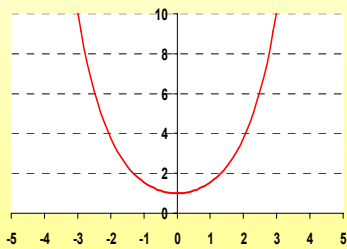


Stoffbilanz:

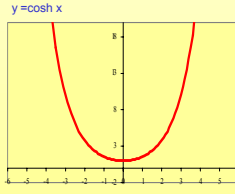
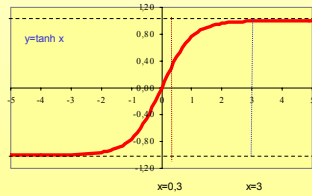
$$\text{Austrittsmenge} - \text{Eintrittsmenge} + \text{abreagierte Menge} = 0$$

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

Die cosh-Funktion



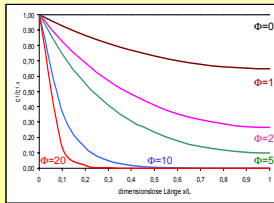
Hyperbolische Funktionen



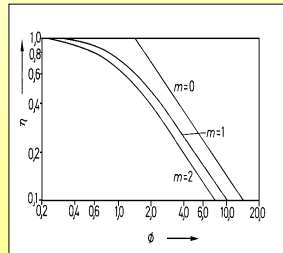
$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

Porendiffusionshemmung

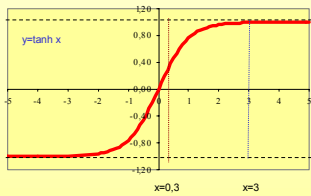
Abhängigkeit der dimensionslosen Konzentration c/c_0 von der dimensionslosen Porenlänge x/L für verschiedene Werte des Thiele-Moduls Φ bei einer Reaktion 1. Ordnung



Abhängigkeit des Porennutzungsgrads η vom Thiele-Modul für verschiedene Reaktionsordnungen



Porennutzungsgrad



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

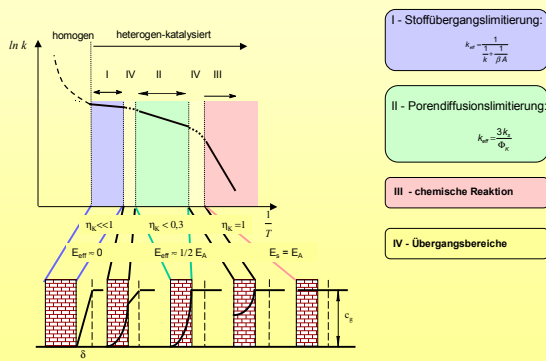
$$\eta = \frac{r_{eff}}{r} = \frac{\tanh \Phi}{\Phi}$$

Für $\Phi < 0.3$ gilt: $\tanh \Phi < 0.3$ und somit $\frac{\tanh \Phi}{\Phi} = \frac{0.3}{0.3} \quad \eta = 1$
 Für $\Phi > 3$ gilt: $\tanh \Phi = 1$ und somit $\frac{\tanh \Phi}{\Phi} = \frac{1}{\Phi} \quad \eta = \frac{1}{\Phi}$

Thiele-Moduli für ausgewählte exotherme Reaktionen

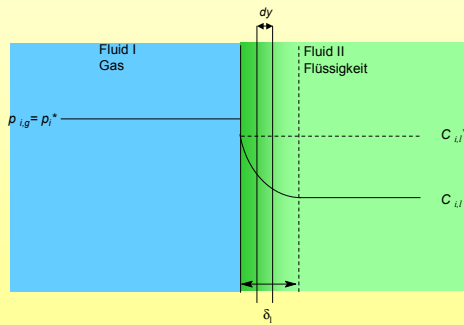
Reaktion	Φ_c	β	γ
NH ₃ -Synthese	1,2	0,000061	29,4
Synthese höherer Alkohole aus CO und H ₂	-	0,00085	28,4
Oxidation von CH ₃ OH zu CH ₂ O	1,1	0,0109	16,0
Synthese von Vinylchlorid aus Acetylen und HCl	0,27	0,25	6,5
Ethylenhydrierung	0,2-2,8	0,066	23-27
Oxidation von H ₂	0,8-2,0	0,10	6,7-7,5
Oxidation 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

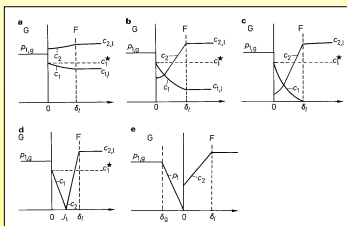
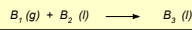


2.2.3.3. Fluid-Fluid Reaktionen

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: $Ha \gg 3,$

$$E = 1 + \frac{v_1 D_{2,1} c_{2,1}}{v_2 D_{1,1} c_1^*}$$
- e momentane Reaktion in der Phasengrenzfläche: $c_1^* = 0$

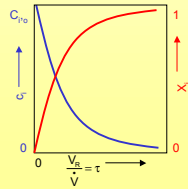
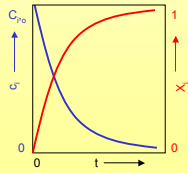
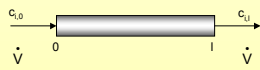
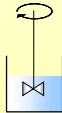
2.3. Experimentelle Bestimmung kinetischer Daten

2.3.1 Laborreaktoren

Allgemeine apparative Gesichtspunkte

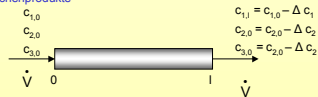
	Satzreaktor	Strömungsrohrreaktor
Vorteil	<ul style="list-style-type: none"> keine Strömungsregelung 	<ul style="list-style-type: none"> differentielle und integrale Betriebsweise möglich on-line Probenahme
Nachteil	<ul style="list-style-type: none"> Aufrechterhaltung der Isothermie Homogenisierung der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

Satz- und Strömungsrohrreaktor für kinetische Messungen

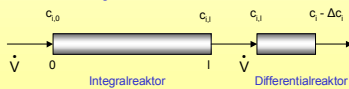


Integralreaktor zur Gewinnung kinetischer Daten

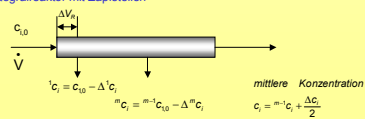
1. Zumischung der Zwischenprodukte



2. Kombination von Integral- und Differentialreaktor

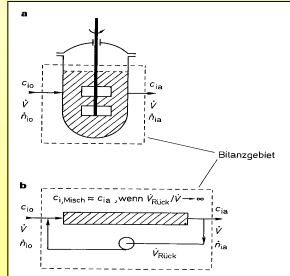


3. Integralreaktor mit Zapfstellen



Rückvermischungsreaktoren für kinetische Messungen

(a) kontinuierlich betriebener, ideal durchmischter Rührkesselreaktor

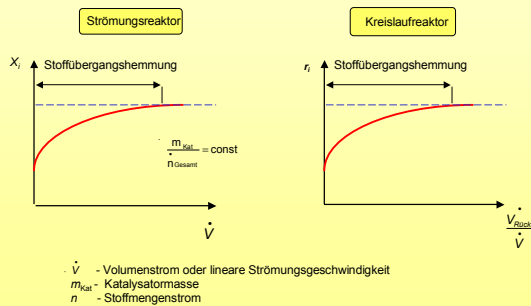


(b) Strömungsrohrreaktor mit Rückführung

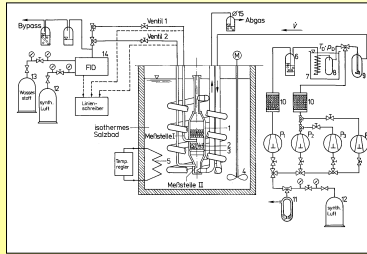
Charakterisierung von Laborreaktoren

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



Festbettreaktor für kinetische Messungen

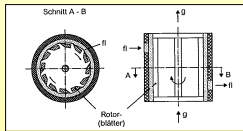


- 1 Festbettreaktor
 - 2 Katalysatorschüttung
 - 3 Glasfritte
 - 4 Rührvorrichtung
 - 5 Heizspirale
 - 6 Waschflasche mit Frittenplatte P1
 - 7 Dewargefäß
 - 8 Kühlfalle
 - 9 Mischgefäß
 - 10 Aktivkohlefilter
 - 11 Perlggefäß
 - 12 Druckluftflaschen
 - 13 Wasserstoffflaschen
 - 14 Kohlenwasserstoff-Analysator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

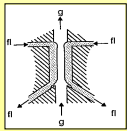
1994-01-11-08

M. Boerns, Chemische Reaktionstechnik, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992, S. 178

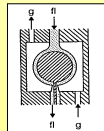
Laborreaktoren für Gas-Flüssig-Systeme



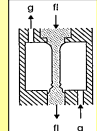
gradientenfreier Reaktor



Fallfilmabsorber



Kugelabsorber



Laminarstrahlabsorber

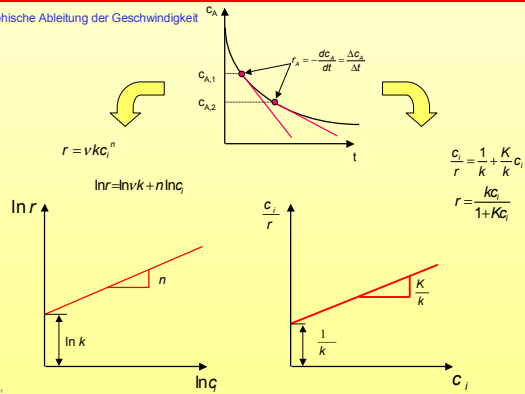
1994-01-11-08

E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, Technische Chemie, Springer, Berlin, 4. Auflage, 1993, S. 439

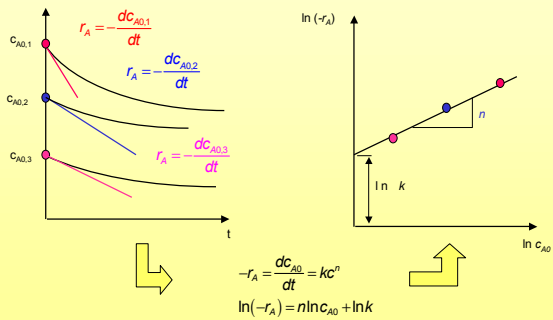
2.3.2 Auswertung kinetischer Messungen

Differentialmethode zur Bestimmung kinetischer Daten

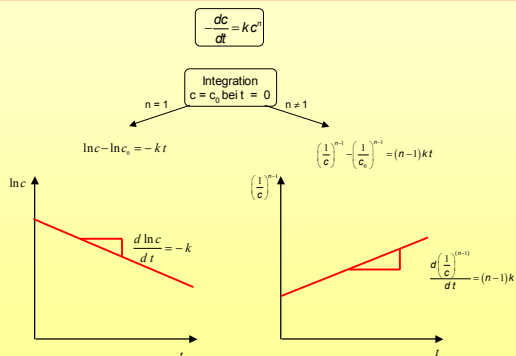
Graphische Ableitung der Geschwindigkeit



Methode der initialen Reaktionsgeschwindigkeiten



Integralmethode zur Bestimmung kinetischer Daten



Kinetik heterogen-katalysierter Reaktionen

Mikrokinetik $A \longrightarrow B$

Homogen $r_r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$ (Reaktorvolumen, Stoffmenge)

Heterogen $r_r = -\frac{1}{S} \frac{dn}{dt}$ (Katalysatoroberfläche)

$r_r = -\frac{1}{m_{katal}} \frac{dn}{dt}$ (Katalysatormasse)

l.o.f.: $r_r = -\frac{1}{Z} \frac{dn}{dt}$ (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

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

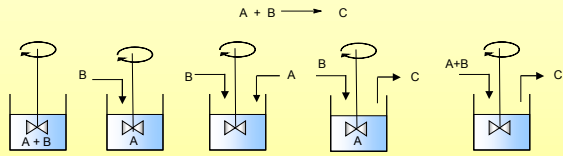
$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(u c_i) + \text{div}(D^s \text{grad } c_i) + \sum v_{i,j} r_j$

Akkumulation Konvektion Diffusion Reaktion

$h_{i,0}$ eintretender Stoffstrom [mol/h]
 h_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

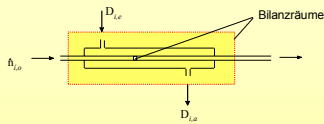
Betriebsarten von Rührkesseln



diskontinuierlich	halbkontinuierlich	halbkontinuierlich	halbkontinuierlich	kontinuierlich
$V = \text{const}$	$V = f(t)$	$V = f(t)$	$V = \text{const}$	$V = \text{const}$
$c_i = f(t)$	$c_i = f(t)$	$c_i = \text{const}$	$c_i = f(t)$	$c_i = \text{const}$

3.1.2. Diskontinuierlicher Rührkessel

Stoffbilanz des diskontinuierlichen Rührkessels



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

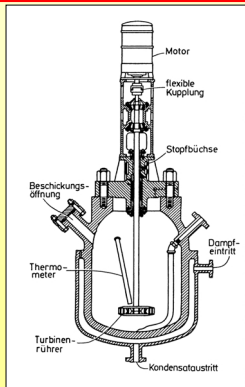
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(u c_i) + \text{div}(D^s \text{grad } c_i) + \sum_{j \neq i} v_{i,j} r_j$$

Akkumulation Konvektion Diffusion Reaktion

Stationär: $W = 0$ bzw. $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$
 Diskont.: $\dot{n}_i = \dot{n}_{i,0} = 0$

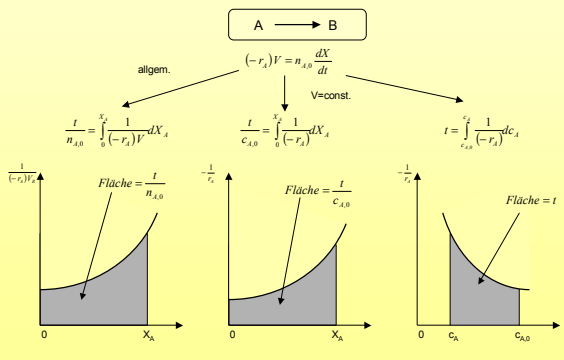
- $\dot{n}_{i,0}$ eintretender Stoffstrom [mol/h]
- \dot{n}_i austretender Stoffstrom [mol/h]
- R Mengenänderung durch chemische Reaktion [mol/h]
- \dot{W} Akkumulation [mol/h]
- u lineare Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

Rührkessel für den Satzbetrieb

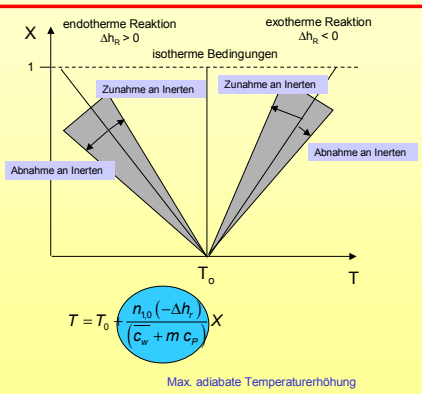


E. Fieser, W. Fritz, G. Emig, Technische Chemie, Springer, Berlin, 1. Auflage, 1995, S. 485

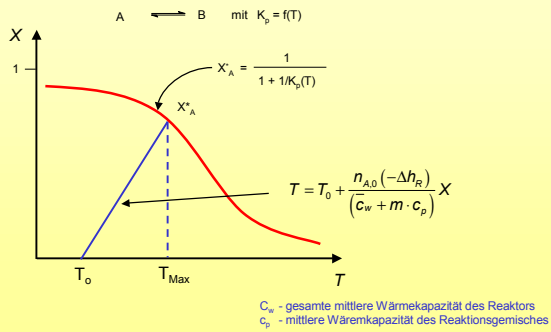
Graphische Bestimmung der Reaktionszeit im Satzreaktor



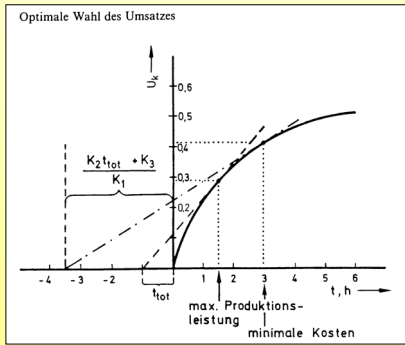
Adiabate Trajektorien für irreversible Reaktionen



Adiabate Trajektorie bei einer exothermen Gleichgewichtsreaktion im Satzreaktor

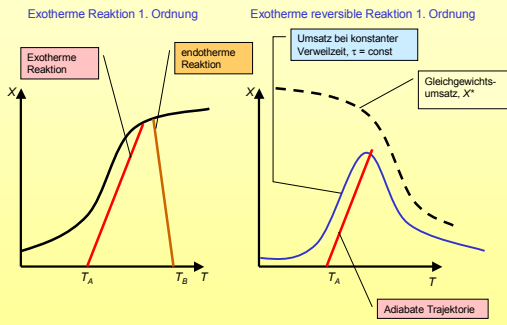


Optimaler Umsatz im Satzreaktor



3.1.3 Kontinuierlicher Rührkessel

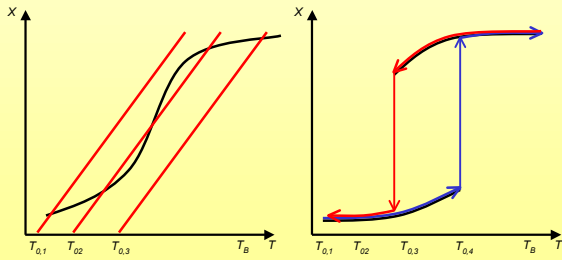
Arbeitspunkte adiabater kontinuierlicher idealer Rührkessel



Sprunghafte thermische Instabilität eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors

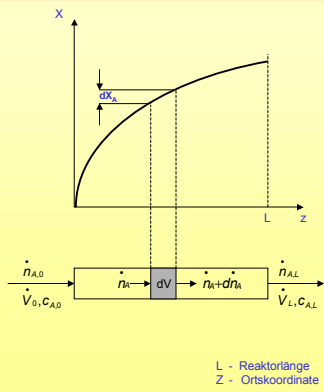
Kriterium für stabilen Arbeitspunkt:

$$\left| \frac{dX}{dT} \right|_{\tau=\text{const}} < \frac{1}{\Delta T_{\text{ad,iab}}}$$



3.1.4 Idealer Strömungsreaktor

Bilanzierung des idealen Strömungsrohres



Verweilzeit im kontinuierlichen Strömungsrohr

$$X_{A0} = 0$$

$$V_r = \dot{n}_A \int_0^X \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\tau = c_{A0} \int_0^X \frac{dX_A}{(1+\alpha X)(-r_A)}$$

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

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

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

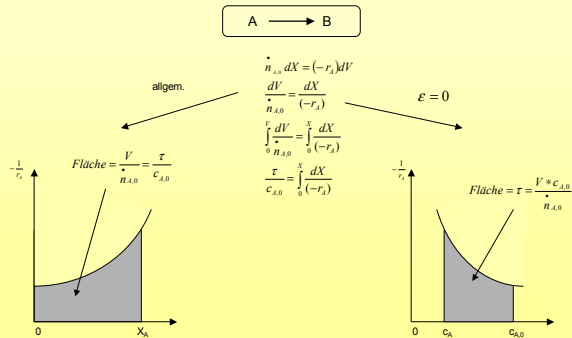
$$\tau = \bar{\tau} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-X_A}$$

$\varepsilon \neq 0$

$$\begin{matrix} \alpha > 1 & \bar{\tau} < \tau \\ \alpha < 1 & \bar{\tau} > \tau \end{matrix}$$

$\bar{\tau}$ - (tatsächliche) mittlere Verweilzeit
 τ - hydrodynamische Verweilzeit

Graphische Bestimmung der Reaktionszeit im kontinuierlichen idealen Rohrreaktor



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 kg/m³ λ^e - effektiver Wärmeleitkoeffizient J/m·K·s
 c_p - Wärmekapazität kJ/kg·K $\Delta H_{R,j}$ - Reaktionsenthalpie J/mol
 T - Temperatur K r_j - Reaktionsgeschwindigkeit

Autotherme Reaktionsführung

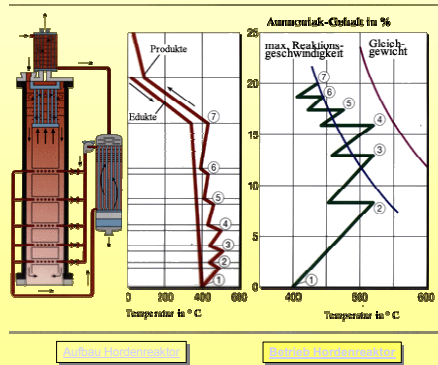
NTU - Übertragungseinheit des Wärmeaustauschers

M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992, S. 306 ff

Autotherme Reaktionsführung durch Kühlung mit Reaktionsgas

M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992, S. 308

Kühlung mit Kaltgaseinspeisung



3.1.5 Vergleich Idealer Reaktoren

Vergleich des Verweilzeitverhaltens des kontinuierlichen Rührkessel mit dem idealen Strömungsröhre

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

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

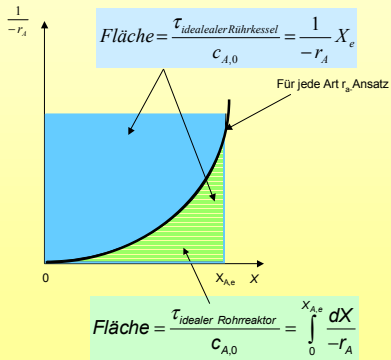
$$\left(\frac{\tau c_{A0}^{n-1}}{\tau c_{A0}^{n-1}} \right)_{KIK} = \frac{X_A \left(\frac{1 + \epsilon X_A}{1 - X_A} \right)^n}{\int \left(\frac{1 + \epsilon X_A}{1 - X_A} \right)^n dX_A}$$

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

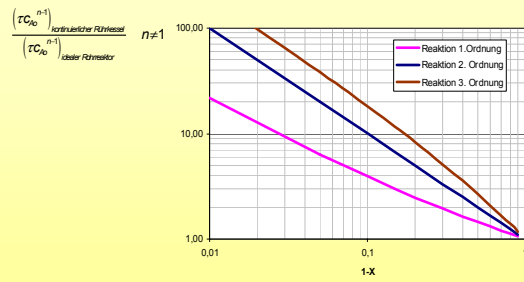
Vereinfachung $\epsilon = \text{const}$
(Dichte konstant, keine Volumenänderung)

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

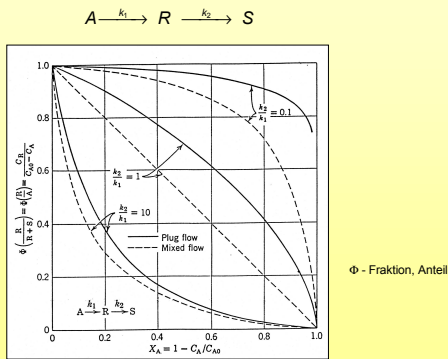
Vergleich der Reaktionszeiten im idealen Strömungsrohr und im kontinuierlichen Rührkessel



Vergleich von kontinuierlichen Rührkessel und Strömungsrohr Verweilzeitverhalten



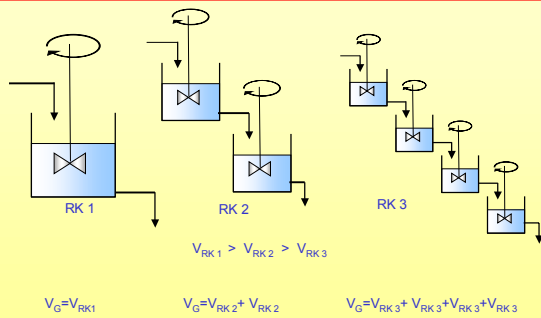
Vergleich der Zwischenproduktbildung im Strömungsrohr und im kontinuierlichen Rührkessel



O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, 1972, S. 181

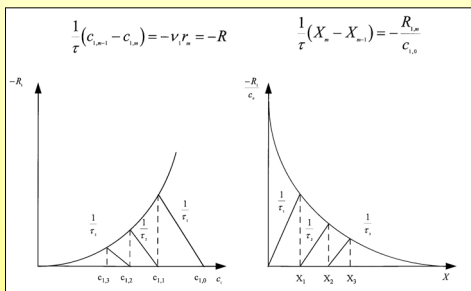
3.2. Kombination idealer Reaktoren

Konzentrationsprofil in einer N-stufigen Rührkesselkaskade



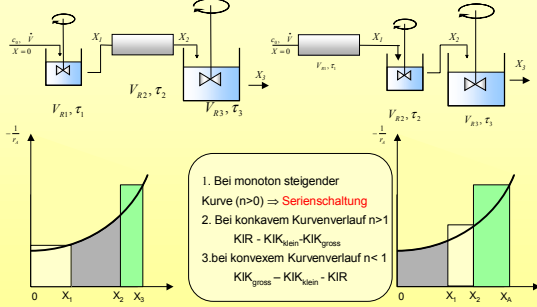
<http://www.russelchemie.de>

Auslegung von Rührkesselkaskaden



Kaskade aus unterschiedlichen Rührkesseln und Strömungsrohr

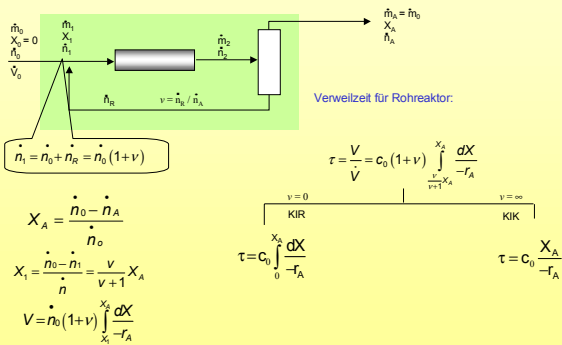
Problem: In welcher Reihenfolge muss Verknüpfung erfolgen ?



1. Bei monoton steigender Kurve ($n > 0$) \Rightarrow **Serienschaltung**
2. Bei konkavem Kurvenverlauf $n > 1$
KIR - KIK_{klein} - KIK_{gross}
3. bei konvexem Kurvenverlauf $n < 1$
KIK_{gross} - KIK_{klein} - KIR

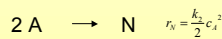
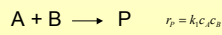
$$\frac{V_{R1}}{V} = \frac{X_1 - X_0}{-r_A} \quad \frac{V_{R2}}{V} = \frac{\int_0^{X_1} dX}{-r_A} \quad \frac{V_{R3}}{V} = \frac{X_2 - X_1}{-r_A}$$

Strömungsreaktor mit Rückführung Stoffbilanz

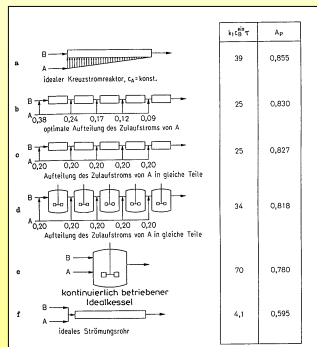


v - Kreislaufverhältnis

Stoffstromführung bei kontinuierlicher Betriebsweise



Modell: $k_1 = k_2$
 $\eta_{A, Ein} = \eta_{B, Ein}$
 $X = 0,95$



Vergleich der Produktivität verschiedener idealer Reaktoren

Die Kondensation von Natrium-2,4-dichlorphenolat (A) mit Natriummonochloracetat (B) zur Herstellung des Herbizids 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: $t_{\text{Rüst}} = 7 \text{ h}$

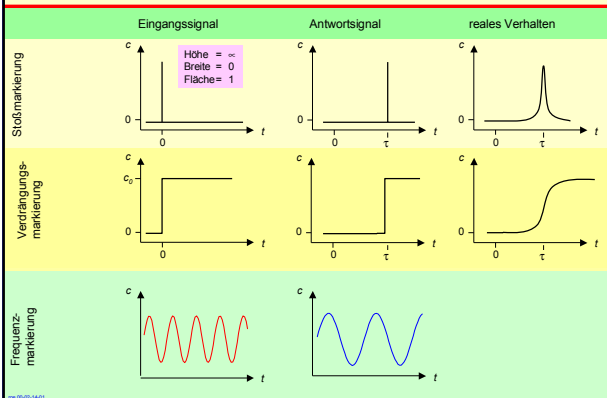
3.3 Verweilzeit in idealen Reaktoren

Verweilzeitversuch in einem Rührkessel

Verweilzeitsimulation

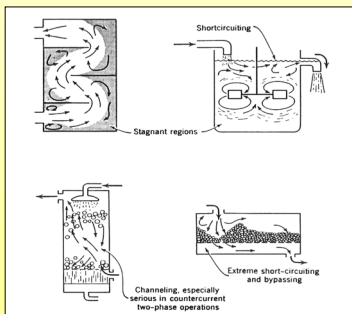
Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig

Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens



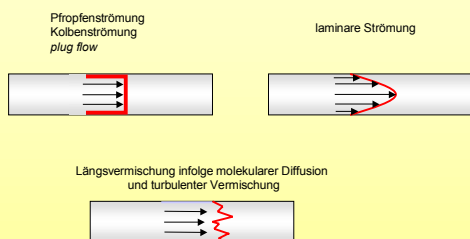
3.4. Verweilzeitmodelle realer Reaktoren

Nicht-ideales Strömungsverhalten realer Reaktoren



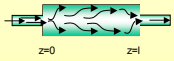
O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, New York, 2nd ed., 1972, p. 254

Reales Strömungsverhalten



Randbedingung und Eigenschaften für reale Strömungsreaktoren

Geschlossenes System (closed-closed)

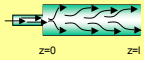


$E(\Theta)$ keine Lösung

$$\sigma_0^2 = \frac{\sigma_1^2}{r^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} (1 - \exp(-Bo))$$

Bo iterativ

Halboffenes System (closed-open)



$E(\Theta)$ keine Lösung

$$\sigma_0^2 = \frac{\sigma_1^2}{r^2} = \frac{2}{Bo} + \frac{3}{Bo^2}$$

$$Bo = -\frac{1 + \sqrt{1 + 3\sigma_0^2}}{\sigma_0^2}$$

Offenes System (open - open)



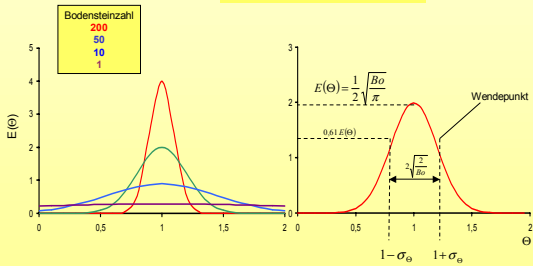
$$E(\Theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} \exp\left(-\frac{(1-\Theta)^2 Bo}{4\Theta}\right)$$

$$\sigma_0^2 = \frac{\sigma_1^2}{r^2} = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2}$$

$$Bo = -\frac{1 + \sqrt{1 + 8\sigma_0^2}}{\sigma_0^2}$$

Dispersionsmodell

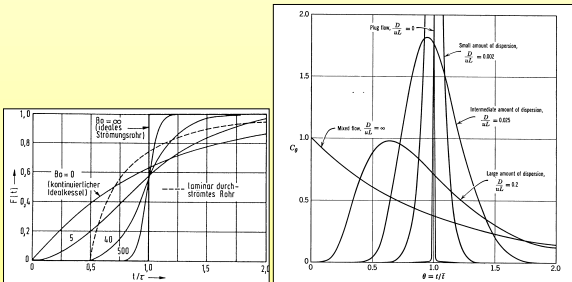
$$E(\Theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} \exp\left(-\frac{(1-\Theta)^2 Bo}{2}\right)$$



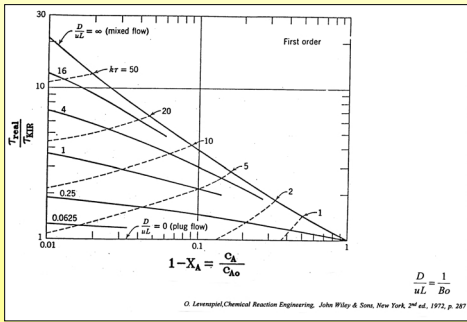
Interaktive Darstellung

Fehler < 5% für $\frac{D}{u \cdot L} = \frac{1}{Bo} < 0,02$
 Fehler < 0,5% für $\frac{D}{u \cdot L} = \frac{1}{Bo} < 0,001$

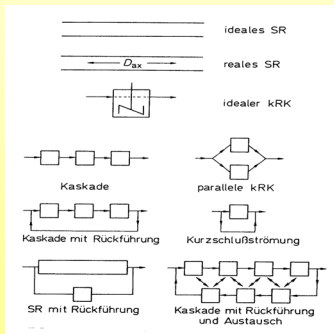
Dispersionsmodell für Strömungsrohr



Relative Raumzeit für einen realen Rohrreaktor



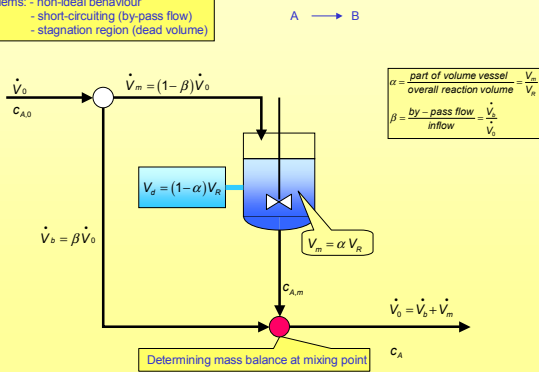
Mehrparametrische Modelle mit Idealreaktoren



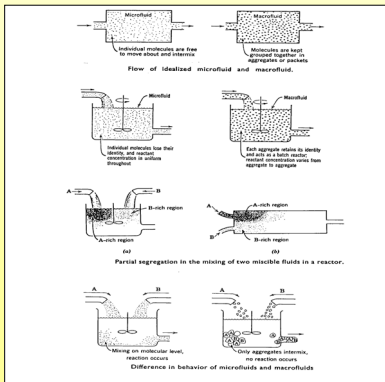
Two Parameter Model

Development of a model for a real CSTR

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

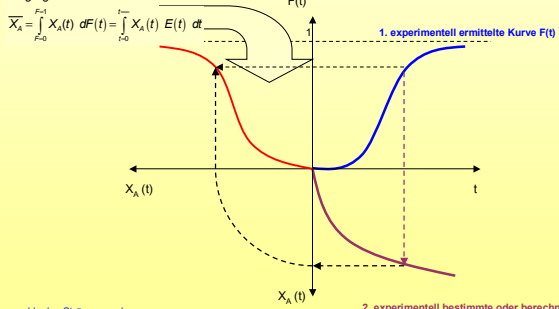


Mikro- und Makrovermischung



Berechnung des Umsatzes bei bekanntem Verweilzeitverhalten und bekanntem Segregationsgrad

Mittlerer Umsatz durch Vereinigung segregierter Ströme:



Ideales Strömungsrohr

Animation

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