Technische Chemie, Teil II : Chemische Reaktionstechnik  
Aufgaben und Beispiele zu Kapitel 6 (Albert Renken)

Inhaltsverzeichnis

[6 Chemische Reaktoren und deren reaktionstechnische Modellierung 3](#_Toc48812226)

[6.1 Absatzweise betriebene Reaktoren 3](#_Toc48812227)

[6.1.1 Auslegung eines absatzweise betriebenen Rührkessels (Reaktion 1. Ordnung) 3](#_Toc48812228)

[6.1.2 Auslegung eines absatzweise betriebenen Rührkessels (Reaktion 0,5. Ordnung) 4](#_Toc48812229)

[6.1.3 Auslegung eines Satzreaktors für eine Gleichgewichtsreaktion 5](#_Toc48812230)

[6.1.4 Enzymatische Hydrolyse von Milchzucker in einem Satzreaktor 7](#_Toc48812231)

[6.1.5 Gasphasenreaktion mit Volumenzunahme bei konstantem Druck 8](#_Toc48812232)

[6.1.6 Temperaturregelung eines Satzreaktors (vgl. Aufgabe 6.1.1) 9](#_Toc48812233)

[6.1.7 Leistung eines Satzreaktors zur Herstellung von 4-Methylbenzoesäure-Methylester 11](#_Toc48812234)

[6.1.8 Leistung eines adiabaten Satzreaktors 14](#_Toc48812235)

[6.2 Halbkontinuierlich betriebene Reaktoren (Semi-Batch Reaktoren) 17](#_Toc48812236)

[6.2.1 Auslegung eines Semi-Batch-Reaktors 17](#_Toc48812237)

[6.3 Kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren 19](#_Toc48812238)

[6.3.1 Herstellung von Dibutyl-Phthalate 19](#_Toc48812239)

[6.3.2 Kinetik einer homogenen Flüssigphasen-Reaktion 20](#_Toc48812240)

[6.3.3 Leistung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors 21](#_Toc48812241)

[6.3.4 Autotherme Reaktionsführung eines kontinuierlichen Rührkessels 22](#_Toc48812242)

[6.3.5 Auslegen eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors 24](#_Toc48812243)

[6.3.6 Arbeitsbereiche eines autothermen kontinuierlichen Rührkessels 26](#_Toc48812244)

[6.3.7 Auslegung eines kontinuierlichen Rührkessels für eine exotherme Reaktion 29](#_Toc48812245)

[6.3.8 Übergangsverhalten kontinuierlicher Rührkesselreaktoren 32](#_Toc48812246)

[6.3.9 Oszillatorisches Verhalten kontinuierlicher Rührkesselreaktoren 36](#_Toc48812247)

[6.4 Ideale Strömungsrohrreaktoren (SR) 39](#_Toc48812248)

[6.4.1 Auslegen eines isothermen Strömungsrohrreaktors 39](#_Toc48812249)

[6.4.2 Vergleich von kontinuierlichem Rührkessel- und Strömungsrohr-Reaktor 40](#_Toc48812250)

[6.4.3 Strömungsrohrreaktor mit Rückführung 41](#_Toc48812251)

[6.4.4 Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin in der Gasphase 43](#_Toc48812252)

[6.5 Kaskade kontinuierlicher Rührkesselreaktoren 46](#_Toc48812253)

[6.5.1 Acylierung von Anilin in einer Kaskade von 2 kRK 46](#_Toc48812254)

[6.5.2 Auslegung einer Rührkesselreaktor-Kaskade zur Herstellung von 100 000 t/a Ethylenglykol 48](#_Toc48812255)

[6.6 Reale Reaktoren 50](#_Toc48812256)

[6.6.1 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung: Pulsfunktion 50](#_Toc48812257)

[6.6.2 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung: Sprungfunktion 52](#_Toc48812258)

[6.6.3 Umsatz in einem realen Reaktor bei vollständiger Segregation 54](#_Toc48812259)

[6.6.4 Umsatz in einem realen Reaktor: Reaktion 1. Ordnung 56](#_Toc48812260)

[6.6.5 Beschreibung der Verweilzeitverteilung nach dem Zellenmodell 57](#_Toc48812261)

[6.6.6 Beschreibung der Verweilzeitverteilung nach Modellen 58](#_Toc48812262)

[6.6.7 Umsatzberechnung nach Modellvorstellungen 59](#_Toc48812263)

[6.6.8 Vergleich unterschiedlicher kontinuierlich betriebener Reaktoren 60](#_Toc48812264)

# Chemische Reaktoren und deren reaktionstechnische Modellierung

## Absatzweise betriebene Reaktoren

### Auslegung eines absatzweise betriebenen Rührkessels **(Reaktion 1.** Ordnung)

Eine Reaktion 1. Ordnung wird in einem Satzreaktor durchgeführt. Die Reaktionsmasse nimmt ein Volumen von 1,50 m3 ein. Die Anfangskonzentration der Schlüsselkomponente A1 beträgt *c*1,0 = 0,5 kmol m–3. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 300 K wurde zu *k* = 5 · 10–4 s–1 bestimmt.

*Welche Reaktionszeit tR ist notwendig, um einen Endumsatz von Xa = 0,9 zu erreichen?*

**Lösung:** (vgl. Gl. 6.11 und Tabelle 6.1)

Für eine Reaktion 1. Ordnung und einen Umsatz von *X*a = 0,9 ergibt sich eine Damköhler-Zahl von *Da I* = 2,303. Die Reaktionsdauer beträgt daher tR =DaI/k=46050s  ≅ 77 min.­­­­­­­­­­­­­­­

### Auslegung eines absatzweise betriebenen Rührkessels (Reaktion 0,5. Ordnung)

Eine Reaktion 0,5. Ordnung wird in einem Satzreaktor durchgeführt. Die Reaktionsmasse nimmt ein Volumen von 2,0 m3 ein. Die Anfangskonzentration der Schlüsselkomponente A1 beträgt *c*1,0 = 2,0 kmol m–3. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 300 K wurde zu *k* = 2 · 10–3 kmol1/2 m–3/2 s–1 bestimmt.

*Welche Reaktionszeit tR ist notwendig, um einen vollständigen Umsatz  (Xa=1) zu erreichen?*

**Lösung:**

Für eine Reaktion 0,5. Ordnung und einen Umsatz von *X*a = 1 ergibt sich eine Damköhler-Zahl von

1. 
2. 

### Auslegung eines Satzreaktors für eine Gleichgewichtsreaktion

Die Bildung von Essigsäuremethylester erfolgt nach einer reversiblen Reaktion 2. Ordnung. Die Reaktion wird durch Säuren katalysiert.

(i) 

(ii) 

In wässriger Salzsäure-Lösung einer Konzentration von 1 kmol m–3 und der Temperatur von 298 K werden die folgenden Werte für die Geschwindigkeitskonstanten gefunden:



Die Konzentration der Reaktanten in dem Einsatzgemisch beträgt 19,4 % (Masse) Essigsäure und 48,5 % (Masse) Methanol, Rest Wasser. Die Dichte der Lösung wird als Konstant zu 298 = 1 030 kg/m3 angenommen.

*Bestimmen Sie   
a) den Gleichgewichtsumsatz und   
b) die Reaktionszeit, um einen Essigsäure-Umsatz von Xa=0,6 zu erreichen*

**Lösung:**

Die Anfangskonzentrationen betragen:









Die Konzentrationen der Reaktionspartner können in Abhängigkeit vom Umsatz der Schlüsselkomponente Essigsäure angegeben werden:

(iii) 

Damit erhält man für die Stoffbilanz des Satzreaktors:

(iv) 

Im chemischen Gleichgewicht folgt:

(v) 

(a) **Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:**



(b) **Einsetzen der Zahlenwerte und Integration von Gl. (iv) ergibt:**

(vi) 



### Enzymatische Hydrolyse von Milchzucker in einem Satzreaktor

Milchzucker (Lactose) kann mit Hilfe des Enzyms Lactase zu Glukose und Galaktose hydrolysiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich vereinfacht nach einer Michaelis-Menten-Kinetik beschreiben (vgl. Abschnitt 5.1.6).

1. 

Bei einer Temperatur von *T* = 323 K und einem pH-Wert von pH = 3,5 wurden die folgenden Werte bestimmt:[[1]](#footnote-1) .

*Welche Reaktionszeit wird für einen Laktose-Umsatz von Xa=0.9 benötigt, wenn die Anfangskonzentration der Lactose c1,0 = 150*mol m–3 *bzw. 300*mol m–3 *beträgt? Die Enzymkonzentration beträgt in beiden Fällen cE,0 =*0.5 kg m–3*.*

**Lösung:**

Für die Massenbilanz für Laktose folgt:

1. 

Integration ergibt:

1. 

**Einsetzen der Zahlenwerte gibt:**



### Gasphasenreaktion mit Volumenzunahme bei konstantem Druck

Eine Gasphasen-Reaktion wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur in einem Satzreaktor durchgeführt (vgl. Abschnitt 6.2.1). Die Reaktion läuft nach einer Kinetik zweiter Ordnung ab.

(i) 

*Bestimmen Sie die Reaktionsdauer, um einen Umsatz von Xa = 0,75 zu erreichen. Das Anfangsvolumen beträgt V=0,010 m3, die Anfangskonzentration des reinen Reaktanten wird zu c1,0*= 0,5 kmol m–3 *angenommen. Da bei konstanter Temperatur gearbeitet wird, folgt =0* *(vgl Gl.6.9).*

**Lösung:**

Aus der Massenbilanz für die Komponente A1 ergibt sich:

(ii) 

Einsetzen von  und  führt zu

1. 

Der Ausdehnungskoeffizient ergibt sich zu  = 1 (Gl. (6.9)).

Daraus folgt: ***Da I* = 4,614** und mit  folgt ***t*R = 369 s.**

### Temperaturregelung eines Satzreaktors (vgl. Aufgabe 6.1.1)

Eine Reaktion 1. Ordnung wird in einem Satzreaktor durchgeführt. Die Reaktionsmasse nimmt ein Volumen von *V*=1,50 m3 ein. Die Anfangskonzentration der Schlüsselkomponente A1 beträgt *c*1,0 = 0,5 kmol m–3. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 300 K wurde zu *k*300 = 5 · 10–4 s–1 bestimmt. Die Reaktion ist exotherm; die Reaktionsenthalpie beträgt:   
- HR = 60 000 kJ kmol–1. Die Wärmeaustauschfläche des verwendeten Rührkessels beträgt *A* = 1,6 m2, und der Wärmedurchgangskoeffizient wurde zu *k*W = 1 kW m–2 K–1 bestimmt.

Um eine konstante Reaktionstemperatur von *T*R=300K aufrecht zu erhalten, muss die Temperatur des Kühlmediums an die Wärmeproduktion angepasst werden.

*Berechnen Sie das Temperaturprofil des Kühlmediums während der gesamten Reaktionszeit.*

**Lösung:**

Die Reaktionstemperatur wurde auf *T*R = 300 K festgelegt. Die durch Reaktion erzeugte Wärme ergibt sich zu:

1. 

Mit zunehmendem Umsatz nimmt die Konzentration von anfänglich 0,5 kmol m–3 auf 0,05 kmol m–3 (*X*a = 0,9) ab. Damit sinkt entsprechend die abzuführende Wärmemenge. Der Konzentrationsverlauf in dem isothermen Reaktor mit einer Reaktion 1. Ordnung ergibt sich zu:

1. 

und die Wärmeerzeugung zu

1. 

Durch Anpassung der mittleren Kühlmitteltemperatur kann die abzuführende Wärme geregelt werden:

1. 
2. 

Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 6.1.1 dargestellt.

|  |
| --- |
| Abb. 6.1.1: Mittlere Kühlmitteltemperatur und erzeugte Wärme als Funktion der Reaktionszeit  (Endumsatz, *X*a=0,9, Reaktionszeit, *t*R=4605) |

### Leistung eines Satzreaktors zur Herstellung von 4-Methylbenzoesäure-Methylester

4-Methylbenzoesäure-Methylester kann durch Veresterung von 4-Methylbenzoesäure mit Methanol nach dem folgenden Schema hergestellt werden.



Die Reaktionskinetik kann durch eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich 4-Methylbenzoesäure und erster Ordnung bezüglich Methanol beschrieben werden.

1. 

mit  und *E*a=60710 kJ∙kmol-1

Die Anfangszusammensetzung des Reaktionsgemisches besteht 65% (Masse) Methanol und 35% (Masse) 4-Methylbenzoesäure. Die Reaktion wird in einem absatzweise betriebenen Rührkessel bei einer Temperatur von 220°C durchgeführt. Die Reaktionsmasse nimmt ein Volumen von *V*=5m3 ein; die Dichte wird mit =885 kg∙m3 angegeben. Sie wird während der Reaktion als konstant angenommen. Die Rüstzeit zum Füllen und Leeren des Reaktors beträgt *t*rüst= 1h.

*Wie groß ist die Reaktorleistung, wenn ein Umsatz von X*a*= 0.25, 0.50, 0.75 oder 0.95 gefordert wird?*

**Lösung:**

In der Ausgangsmischung liegt der Reaktionspartner Methanol in großem Überschuss vor, wie aus der folgenden Rechnung hervorgeht:

35% (Masse) *A*1: 

65% (Masse) *A*2: 

Die Methanolkonzentration kann daher während der Reaktionszeit als konstant angenommen werden. Zur Berechnung wird die mittlere Konzentration über den Reaktionszeitraum angenommen, die wie folgt ermittelt wird:

1. 

Die zum Erreichen eines bestimmten Endumsatzes notwendige Damköhler-Zahl ergibt sich nach Tabelle 6.1 (Lehrbuch) zu:

1. mit m>1: Reaktionsordnung.

Da die Methanolkonzentration als konstant angesehen werden kann, ergibt sich formal eine Reaktion zweiter Ordnung (*m*=2). Daraus folgt für die Damköhler-Zahl:

1.   
   Für die notwendige Reaktionszeit folgt:
2. 

Die Reaktorleistung ergibt sich aus der pro Zyklus *t*z hergestellten Produktmenge. Die Zyklus-Zeit setzt sich aus der Reaktionszeit und der Rüstzeit zusammen.

1. 

Für die betrachtete Reaktion soll eine Selektivität von *S*3,1= 1 vorausgesetzt werden. Daraus folgt, dass, die Produktausbeute dem Umsatz der Schlüsselkomponente *A*1 entspricht.

1. 

Die Reaktorleistung wird dann zu:

1. 

Nach Gl. (iv) und (v) folgt für einen Endumsatz von *X*a=0.95, wird eine Reaktionszeit von



Die Reaktorleistung beträgt:



Entsprechend werden Reaktionszeit und Reaktorleistung für die anderen Endumsätze ermittelt (siehe nachfolgende Tabelle).

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Endumsatz, *X*1,a | mittlere Konz. | *k‘* [h-1] | *DaI* | Reaktionszeit, *t*R [h] | Reaktorleistung  *L*p [kmol h-1] |
| 0.25 | 17.695 | 0.82282 | 0.33 | 0.178 | 2.42 |
| 0.5 | 17.41 | 0.80957 | 1 | 0.542 | 3.70 |
| 0.75 | 17.125 | 0.79631 | 3 | 1.65 | 3.32 |
| 0.95 | 16.897 | 0.78571 | 19 | 10.61 | 0.933 |

Die Reaktorleistung ist offensichtlich stark vom Endumsatz abhängig; er durchläuft einen Maximalwert, der von der Kinetik und der Rüstzeit abhängt. Dies wird Abschnitt 7.1.1.1 des Lehrbuches weiter diskutiert.

### Leistung eines adiabaten Satzreaktors

Für eine irreversible Reaktion erster Ordnung soll ein absatzweise betriebener Rührkesselreaktor eingesetzt werden.

Nach dem Füllen des Reaktors, das 10 min in Anspruch nimmt, wird die Reaktionsmischung von 15 °C auf 55 °C mit Dampf aufgeheizt ( = 120 °C, *k*W,h = 1 360 W m–2 K–1). Anschließend wird die Reaktion unter adiabaten Bedingungen bis zu einem Umsatz von 90 % (*X*a = 0,9) durchgeführt. Schließlich wird das Gemisch auf 45 °C abgekühlt ( = 10 °C, *k*W,k = 1 180 W m–2 K–1). Die Entleerung des Reaktors dauert 15 min.

Berechne die Leistung des Reaktors unter Vernachlässigung der Reaktion während der Heiz- und Kühlphase.

Reaktionsdaten:

1. 
2. 
3. 

**Lösung:**

Der gesamte Reaktionszyklus ist in 5 Zeitabschnitte aufgeteilt:

1. Füllen des Reaktors (*t*1 = 10 min = 600 s)

2. Heizphase (*t*2)

3. Reaktionsphase (*t*3)

4. Kühlphase (*t*4)

5. Entleeren des Reaktors (*t*5 = 15 min = 900 s)

Die Dauer der Heizphase kann mithilfe der Wärmebilanz berechnet werden.

1. 

1. 

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt: *t*2 = 2 244 s ≅ 37 min.

In der Reaktionsphase arbeitet der Reaktor unter adiabaten Bedingungen. Unter Vernachlässigung der Wärmekapazität des Reaktors wird die adiabate Temperaturerhöhung berechnet nach

1. 

Mit den angegebenen Zahlenwerten folgt:

1. ,

sodass sich die Reaktionsmischung am Ende Reaktionsphase von   
T0 = 328 K auf T1 = 363,8 K aufgeheizt hat.

Die Dauer der Reaktionsphase wird mithilfe der Massenbilanz berechnet.

1. 
2. 

Mit *X*a = 0,9 wird eine Reaktionszeit von tR = 4 101 s ≅ 68 min berechnet.

Die Dauer der Kühlphase wird wiederum über die Wärmebilanz berechnet (Gl.(v)):

(x) 

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt: *t*4 = 4 512 s ≅ 75 min.

Der Gesamtzyklus dauert entsprechend

***tz = t1 + t2 + t3 + t4 + t5* = 205 min = 3,4 h.**

Die Reaktorleistung ergibt sich zu:

1. 

## Halbkontinuierlich betriebene Reaktoren (Semi-Batch Reaktoren)

### Auslegung eines Semi-Batch-Reaktors

Bei der Temperatur von 100 °C verläuft eine Reaktion vom Typ



mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit, sodass eine halbkontinuierliche Reaktionsführung eingesetzt werden muss, um Wärmeexplosionen zu vermeiden (vgl. Beispiel 7.9).

Die Reaktion wird in einem 1‑m3-Kessel durchgeführt, in dem 0,5 m3 einer Lösung der Komponente *A*1 vorgelegt werden. Die Komponente *A*2 wird über 180 min mit konstanter Geschwindigkeit zudosiert. Die Konzentration des Reaktanten *A*1 beträgt *c*1,0 = 2 kmol m–3. Die Temperatur der Dosierlösung wird auf Reaktionstemperatur gehalten (*T*r = 100 °C). Da die Dosierzeit sehr lang im Vergleich zur charakteristischen Reaktionszeit ist, kann von einer augenblicklichen Abreaktion der zudosierten Komponente ausgegangen werden. Bei einer Damköhler-Zahl von *DaI*=*t*d/*t*r>500, ist die Akkumulation des dosierten Reaktanten *f*2,akku<0.05.

*Welche Temperatur muss das Kühlmedium haben, wenn der Reaktor bei konstanter Temperatur gehalten werden soll?*

Weitere Daten:



**Lösung:**

Im Reaktor befinden sich zu Reaktionsbeginn



der Komponente *A*1. Die gleiche Menge an *A*2 wird über einen Zeitraum von 180 min mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit von



zugeführt.

Unter Annahme einer augenblicklichen Reaktion ergibt sich die Wärmeentwicklung zu



Um eine Aufheizung oder Abkühlung des Reaktionsgemisches zu vermeiden, muss die ausgetauschte Energie der erzeugten entsprechen:



Einsetzen der Zahlenwerte ergibt eine Kühlmitteltemperatur von ca. = 95 °C.

## Kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren

### Herstellung von Dibutyl-Phthalate

Zur Herstellung von Dibutyl-Phthalat wird ein kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor mit einem Reaktionsvolumen von *V*=1,6 m3 eingesetzt. Monobutyl-Phthalat und Butanol werden im stöchiometrischen Verhältnis als Ausgangsmaterial kontinuierlich zugeführt.



In Gegenwart von Säure als Katalysator wird eine Formalkinetik zweiter Ordnung gefunden.

(i) 

*Berechne die Leistung des Reaktors mit den folgenden Annahmen:*



**Lösung:**

Aus der Massenbilanz (Gl. (6.42)) folgt:





### Kinetik einer homogenen Flüssigphasen-Reaktion

Die Kinetik (Reaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstante) einer irreversiblen Reaktion soll bestimmt werden.

(i) 

Dazu wird der Umsatz in einem kRK bei zwei unterschiedlichen Durchsätzen gemessen. Die Anfangskonzentration ist in beiden Versuchen gleich: , ; das Reaktionsvolumen beträgt 2 dm3.

Folgende Ergebnisse werden gemessen:

a) 

b) 

**Lösung:**

Annahme:

(ii) 

Massenbilanz:

(iii) 

a) 



b) 



Abschätzen der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten

1. 
2. 

### Leistung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors

Eine reversible Reaktion wird in einem kRK durchgeführt. Die Reaktion ist volumenbeständig. Die Reaktanten werden getrennt mit identischen Volumenströmen zugeführt. Folgende Daten sind bekannt:

1. 
2. 



*Man bestimme die Produktionsleistung des Reaktors.*

**Lösung:**



Stoffbilanzen:









### Autotherme Reaktionsführung eines kontinuierlichen Rührkessels

Ein kRK soll für eine Leistung von Lp = 1,26 kmol/h ausgelegt werden. Die Reaktion ist irreversibel und verläuft nach erster Ordnung.

1. 

Die maximal zulässige Temperatur beträgt 95 °C, und es wird ein Umsatz von X = 0,9 gefordert. Der Reaktor soll autotherm betrieben werden, d. h. die durch die Reaktion erzeugte Wärme dient lediglich zum Aufheizen des Zulaufs; eine externe Wärmezu- oder abführung soll vermieden werden. In einem idealen kontinuierlichen Rührkesselreaktor treten keine örtlichen Temperatur- oder Konzentrationsgradienten auf. Die auf das Volumen bezogene spezifische Produktionsgeschwindigkeit, *L*p,V ist daher an jedem Ort identisch und entspricht der Produktionsgeschwindigkeit *R*2 im Reaktor.

Weitere Angaben:



*Wie hoch ist die maximale Leistung des Reaktors?*

**Lösung:**

Um eine möglichst hohe spezifische Leistung zu gewährleisten, soll bei der maximal zulässigen Temperatur von 95 °C gearbeitet werden. Das für die geforderte Leistung erforderliche Reaktionsvolumen und der volumetrische Zulauf ergeben sich zu:



Der Reaktor soll im stationären Zustand ohne Kühlung oder Heizung betrieben werden. Die Temperatur am Reaktoreingang kann mit Gl. (6.52) berechnet werden, wobei die Stanton-Zahl zu *St* = 0 wird, sodass *T*c = *T*0 ist.



Das Reaktionsgemisch muss also vor Eintritt in den Reaktor von 15 °C auf die notwendige Temperatur von T0 = 59 °C aufgeheizt werden. Dies kann sinnvollerweise mithilfe eines Teils der heißen Produktlösung geschehen, wie in der folgenden Skizze angedeutet.

Anmerkung:

Zum Anfahren des Reaktors kann selbstverständlich auf ein externe Heizquelle nicht verzichtet werden.



### Auslegen eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors

Eine stark exotherme Reaktion 2. Ordnung soll in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor durchgeführt werden.



Die Zulaufkonzentrationen betragen *c*1,0 = *c*2,0 = 4,2 kmol/m3, die Temperatur am Eingang beträgt *T*0 = 300 K.

Es wird ein Umsatz von *X* = 0,75 gefordert. Die Reaktortemperatur ist auf *T*max=350 K begrenzt.

Gesucht wird die mittlere Verweilzeit (Volumenstrom) und die mittlere Temperatur des Kühlmediums  .

Reaktordaten:



**Lösung:**

Für einen idealen kRK ergibt sich aus der Materialbilanz der folgende Zusammenhang zwischen Umsatz und der Damköhler-Zahl (*c*1,0=*c*2,0):

1.   
   Für eine Reaktion 2. Ordnung folgt:
2. 

Um eine möglichst hohe Reaktorleistung zu gewährleisten, soll bei der Maximaltemperatur gearbeitet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ergibt sich damit zu: , sodass eine mittlere Verweilzeit von eingehalten werden muss. Der volumetrische Durchsatz ist daher , was einer Reaktorleistung von entspricht.

Die effektive Kühltemperatur, *T*c und die mittlere Kühlmitteltemperatur,  wird mit Hilfe der Beziehungen (6.51 bis (6.54) berechnet.

1.   
   Die Stanton-Zahl wird wie folgt berechnet:
2.   
   sodass sich eine effektive Kühltemperatur nach Gl. (iii) von  ergibt.

für die Kühlmitteltemperatur folgt:

1. 

In der folgenden Abbildung 6.3.5 ist das Ergebnis nochmals graphisch dargestellt. Der Schnittpunkt zwischen den Kurven der Wärmeerzeugung und Wärmeabführung entspricht dem stabilen Arbeitspunkt des Reaktors.



Abb. 6.3.5: Arbeitspunkt des kontinuierlichen Rührkesselreaktors.

### Arbeitsbereiche eines autothermen kontinuierlichen Rührkesselreaktors

Eine exotherme Reaktion erster Ordnung soll in einem autothermen kRK durchgeführt werden.

Reaktor und Reaktionsdaten:



*Bestimmen Sie die stabilen Arbeitsbereiche des Reaktors.*

**Lösung:**

Der Umsatz im stationär arbeitenden kRK, in dem eine Reaktion erster Ordnung abläuft, ergibt sich aus Gl. (6.55) zu

.

Mit zunehmender Temperatur steigt der Umsatz zunächst exponentiell an, durchläuft einen Wendepunkt und nähert sich dem Wert von *X* = 1 für hohe Temperaturen. Dieser Verlauf ist durch die gestrichelte Kurve in der Abbildung 6.3.8a gezeigt. Aus der Wärmebilanz ergibt sich der Umsatz zu

.

Die Arbeitspunkte im Reaktor sind durch die Schnittpunkte gegeben, für die *X*r=*X*ex gilt. Von den drei Schnittpunkten ist der mittlere jedoch instabil. Somit kann der Reaktor nur bei sehr hohen Umsätzen und Temperaturen oder sehr niedrigen Umsätzen und Temperaturen arbeiten, die durch Veränderung der Temperatur im Zulauf (*T*0) erreicht werden können.

|  |
| --- |
| Abb. 6.3.6a: Arbeitspunkte eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors. |

Der Arbeitsbereich der autothermen kRK kann durch Bestimmung der Zünd- und Löschtemperatur ermittelt werden. Ausgehend vom unteren stabilen Arbeitspunkt wird die Zulauftemperatur des Reaktionsgemisches erhöht bis die Gerade eine Tangente an die S-förmige Kurve bildet. Diese Situation wird bei der Zulauftemperatur von *T*0,zü=302,4 K erreicht. Der sich einstellende „kritische“ Arbeitsunkt ergibt sich bei bei einem Umsatz von *X*zü=0.184 und der Temperatur von 319.8K. Geringe Erhöhungen der Zulauftemperatur führen zum Zünden des Reaktors, der nach einer Übergangszeit einen oberen Arbeitspunkt erreich mit X=0,929 und T=390.1K.

Wird ausgehend vom oberen Arbeitspunkt die Zulauftemperatur gesenkt, so sinken Reaktortemperatur und Umsatz bis die Gerade die Tangente an den oberen Teil der Kurve bildet. Diese Situation ist bei *T*0,lö=290,3K erreicht, bei der sich ein „kritischer“ Umsatz von *X*lö=0,743 und eine Reaktortemperatur von *T*lö=360,5K einstellt. Kleine Verringerungen der Zulauftemperatur führen zum Verlöschen des Reaktors auf den unteren Arbeitspunkt mit *X*=0.028 und *T*=293K.

Umsätze zwischen 0,184<*X*<0.743 sind daher bei autothermer Fahrweise nicht einstellbar. Die Situation ist in Abb. 6.3.8b illustriert.

|  |
| --- |
| Abb.6.3.6b: Zünd-/Löschverhalten des kontinuierlichen Rührkesselreaktors |

### Auslegung eines kontinuierlichen Rührkessels für eine exotherme Reaktion

Ein kRK soll so ausgelegt werden, dass der Umsatz der in Aufgabe 6.3.6 vorgestellten Reaktion 50 % (Xst = 0,5) beträgt.

Da bei autothermer Reaktionsführung der gewünschte Umsatz im Hysteresebereich liegt, muss ein Wärmetauscher eingebaut werden, oder es muss ein Reaktor mit Doppelmantel benutzt werden. Um ein stabiles Reaktorverhalten am gewünschten Arbeitspunkt zu gewährleisten, muss die Steigung der Wärmeabfuhrgeraden größer sein als die Steigung der Wärmeerzeugung. Als Kriterien für stabile Arbeitspunkte gilt allgemein für eine Reaktion *m*-ter Ordnung:

1. 
2. 

mit 

Mit *X*st und *T*st werden Umsatz und Temperatur am Arbeitspunkt bezeichnet. Die in A. und B. benutzte Größe entspricht dem Wärmeerzeugungspotential, das für absatzweise betriebene RK und ideale Strömungsrohrreaktoren definiert wurde (vgl. Abschnitt 7.2).

Sind die Steigungen der Wärmeabfuhrgeraden und der Tangente am Wendepunkt nur wenig verschieden, so kann es zu oszillatorischen Instabilitäten kommen (vgl. Aufgabe 6.3.8), wenn zwar die Bedingung A. eingehalten wird, nicht jedoch die Bedingung B.

*Bestimmen Sie die Reaktortemperatur, die Temperatur des Wärmeträgers und die Austauschfläche des notwendigen Wärmetauschers, wenn für die Zulauftemperatur des Reaktionsgemisches T*0*=298K beträgt und ein Wärmedurchgangskoeffizient von kW =*0,5 kW m–2 K–1 *angenommen werden kann.*

**Lösung:**

Wird die Verweilzeit konstant gehalten, so kann die Reaktortemperatur leicht bestimmt werden:

Mit



Daraus folgt für Xst=0,5 eine Damköhler Zahl von DaI=1 und mit der in Aufgabe 6.3.6 angegeben Verweilzeit 

Daraus folgt für die stationäre Reaktortemperatur:



Für den im vorliegenden Fall geforderten Umsatz von *X*st = 0,5 sollte also bei einer Reaktortemperatur von *T*st = 342,5 K gearbeitet werden.

Um zu überprüfen, ob der Arbeitspunkt nicht im Hysteresebereich liegt, werden die Kriterien A und B herangezogen:

 und

A: 

B: 

Somit kann ein stabiler Arbeitspunkt bereits bei einer Stanton-Zahl von St = 1 gewährleistet werden. Aus der Definition der Stanton-Zahl folgt für die Fläche des Wärmetauschers (vgl. Gl. 6.52):



Um die stationäre Reaktortemperatur unter den gegebenen Bedingungen bei *T*st=342,5K zu halten muss die effektive Kühltemperatur *T*c berechnet werden. Sie ergibt sich nach Gl. 6.53 zu:



Einsetzen der Zahlenwerte ergibt: *T*c=318,9K. Da die Zulauftemperatur *T*0=298K beträgt, wird eine mittlere Temperatur des Wärmeträgers von K gefordert.

Die Verhältnisse sind in Abb. 6.3.9a veranschaulicht.

|  |
| --- |
| Abb. 6.3.7: Arbeitspunkt des kontinuierlichen Rührkesselreaktors. |

.

### Übergangsverhalten kontinuierlicher Rührkesselreaktoren

In den vorigen Aufgaben wurde davon ausgegangen, dass sich im kRK ein stationärer Zustand eingestellt hat, dementsprechend keine zeitlichen Änderungen von Konzentrationen und Temperaturen erfolgen. Beim Anfahren des Reaktors oder bei Änderung der Betriebsparameter wie der Temperatur des Wärmeträgers oder den Zulaufkonzentrationen wird jedoch eine instationäre Phase durchlaufen. Zur Beschreibung des Reaktorverhaltens in dieser Phase muss dann auch der Akkumulationsterm in den allgemeinen Bilanzen berücksichtigt werden. Für die Massenbilanz der Schlüsselkomponente *A*1 gilt:

1. 

Der Index “a“ steht für „Reaktorausgang“.  
Für einfache volumenbeständige Reaktionen und nach Einführen einer dimensionslosen, auf die Raumzeit bezogenen Zeit folgt:

1. 

Unter Annahme einer irreversiblen Reaktion m-ter Ordnung folgt:

1. 

Die Wärmebilanz des kontinuierlichen Rührkessels wird in der folgenden Beziehung gezeigt:

(iv)

Zur Berechnung des Übergangsverhaltens muss u.U. die Wärmekapazität des Reaktors, *C*w, mit berücksichtigt werden. Im Folgenden soll jedoch zur Vereinfachung angenommen werden, dass die Wärmekapazität des Reaktionsgemisches sehr viel größer ist als die des Reaktors (*C*w<<*m*∙*c*p), so dass *C*w vernachlässigt werden kann. Dieser Fall gilt in der Regel für Reaktionen in flüssiger Phase. Wie für die Massenbilanz soll zur Vereinfachung der Diskussion eine einfache volumenbeständige irreversible Reaktion m-ter Ordnung vorausgesetzt werden. Die Wärmebilanz ergibt sich damit zu:

1. 

mit 

Kann die durch Reaktion erzeugte Wärmemenge im Übergangszustand des Reaktors nicht geregelt abgeführt werden, so muss mit unter Umständen erheblichen Temperaturexkursionen gerechnet werden. Der tatsächliche Temperaturverlauf, z. B. während des Anfahrens des Reaktors, kann erheblich von der für den stationären Zustand berechneten Werten abweichen. Das gleiche gilt für den Übergang des Reaktors vom unteren in den oberen Betriebszustand, dem „Zünden“. In der Regel kommt es hierbei zu einem charakteristischen Überschwingen der Temperatur über den stationären Endwert hinaus. Dies hat seine Ursache darin, dass zusätzlich zu der dem Reaktor kontinuierlich zugeführten Reaktanten die im unteren Betriebspunkt vorliegende hohe Konzentration auf den niedrigeren Endwert im oberen Arbeitspunkt abgebaut wird (vgl. Abb. 6.17, Lehrbuch).

Das Verhalten kann am besten in der so genannten Zustands- oder Phasenebene dargestellt werden, bei der die augenblicklichen Konzentrationen *c*(*t*) über der Reaktortemperatur *T*(*t*) aufgetragen werden. Die Trajektorien zeigen die gleichzeitige Veränderung von Konzentration und Temperatur während des Übergangsvorganges (Abb. 6.17a). Der zeitliche Temperaturverlauf ist in Abb. 6.17b gezeigt. In den Abbildungen ist die Konzentration in Form von (1 – *c*1/*c*1,0) aufgetragen. Es soll darauf hingewiesen werden, dass dieser Ausdruck lediglich im stationären Fall dem Umsatz entspricht. Im Übergangszustand wird die Reaktantenkonzentration durch die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit und der Akkumulation der Reaktanten bestimmt.

Das Übergangsverhalten des kRK hängt von den Anfangsbedingungen und den eingestellten Betriebsbedingungen ab. In den Abb. 6.3.8 sind die am häufigsten anzutreffenden Grundmuster dargestellt. Ist die Steigung der Wärmeabfuhrgeraden steiler als die Tangente am Wendepunkt der Wärmeerzeugungskurve, so ergibt sich jeweils nur ein Arbeitspunkt, der jedoch dynamisch stabil oder instabil sein kann (siehe Aufgabe 6.3.7). Unter den in Abb. 6.3.8a gezeigten Bedingungen nähern sich die Trajektorien von verschiedenen Anfangszuständen dem stationären, stabilen Arbeitspunkt, der innerhalb einer endlichen Zeit erreicht wird. Dabei kann es zu einem erheblichen Überschwingen der Reaktortemperatur kommen, wenn von anfänglich hohen Konzentrationen und Temperaturen ausgegangen wird. In Abb. 6.3.8b wird eine geringere Stanton-Zahl angenommen, so dass sich ein unterer und ein oberer stabiler Arbeitspunkt einstellen können. Wie im Falle des Anfahrens mit hohen Reaktantenkonzentrationen, muss auch beim „Zünden“ des Reaktors während des Überganges vom unteren zum oberen Arbeitspunkt die im Reaktor gespeicherte Reaktantenmenge abgebaut werden, was zu einer erhöhten Wärmeproduktion führt, die nicht genügend schnell abgeführt werden kann. Das Verhalten ähnelt dem Anfahrvorgang bei zu niedrigen Temperaturen. In diesen Fällen ist die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, um die zugeführte Reaktantenmenge zu verbrauchen und es kommt zu einer Akkumulation der Reaktanten, die dann bei verstärkt einsetzender Reaktion zu den oben beschriebenen Temperaturspitzen führt. Zum sicheren Anfahren des kRK sollte von niedrigen Reaktantenkonzentrationen und Temperaturen ausgegangen werden, die dem späteren Arbeitspunkt entsprechen.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Abb. 6.3.8a.   Anfahrverhalten eines kontinuierlicher Rührkesselreaktoren bei Reaktionen mit einem stabilen Arbeitspunkt: *X*st=0,498; *T*st=434,1K. Phasendiagramm (links). Zeitlicher Temperaturverlauf bei unterschiedlichen stationären Anfangsumsätzen (rechts) | |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Abb. 6.3.8b.   Anfahrverhalten eines kontinuierlicher Rührkesselreaktoren bei Reaktionen mit zwei stabilen Arbeitspunkten: *X*st,1=0,053; *T*st,1=386,1K; *X*st,2=0,917; *T*st,2=484,8K; instabiler Arbeitspunkt: *X*st,2=0,427; *T*st,2=428,9K. Phasendiagramm (links). Zeitlicher Temperaturverlauf bei unterschiedlichen stationären Anfangsumsätzen (rechts). | |

### Oszillatorisches Verhalten kontinuierlicher Rührkesselreaktoren

Wie in Abschnitt 6.4 und in den Aufgaben 6.3.6 bis 6.3.8 beschrieben, kommt es in kontinuierlichen Rührkesselreaktoren zu sprunghaften Instabilitäten, wenn die Wärmeerzeugungskurve am Wendepunkt steiler verläuft als die der Wärmeabfuhrgeraden. Der kRK kann in diesen Fällen nicht in einem mittleren Umsatzbereich betrieben werden. Sollen sprunghafte Instabilitäten vermieden werden, muss die Bedingung nach (A) eingehalten werden, nach der die Steigung der Abfuhrgeraden im gesamten Umsatzbereich steiler ist als die der Wärmeerzeugungskurve (vgl. Aufgabe 6.3.8). Diese Bedingung gilt allgemein für irreversible Reaktionen m-ter Ordnung.

1. 

Mit *X*st und *T*st werden Umsatz und Temperatur am stationären Arbeitspunkt bezeichnet.

Sind die Steigungen der Wärmeabfuhrgeraden und der Tangente am Wendepunkt der Erzeugungskurve nur wenig verschieden, so kann es unter bestimmten Bedingungen zu oszillatorischen Instabilitäten im Reaktor kommen: Temperatur und Konzentrationen im Reaktor schwingen fortlaufend mit konstanter Frequenz und Amplitude, obwohl die äußeren Bedingungen konstant gehalten werden. Dieser Fall ist in Abb. 6.3.9a gezeigt. Konzentrationen und Temperatur ändern sich gegenläufig. In dem in Abb. 6.3.9a gezeigten Verhalten liegt die Periodenlänge bei etwa fünf mittleren Verweilzeiten.

Ausgehend von verschiedenen Anfangswerten nähert sich die Trajektorie dem stationären Arbeitspunkt, mündet aber in einen Grenzzyklus um den stationären Wert ein. Um das Auftreten oszillatorischer Instabilitäten zu vermeiden muss zusätzlich zu der unter (A) genannten Bedingung auch die folgende Ungleichung (B) erfüllt sein.

1. 

Für die Berechnungen der in Abb. 6.3.9a und b gezeigten Kurven wurden die folgenden Bedingungen zugrunde gelegt:



Als Schnittpunkt zwischen dem aus der Kinetik berechneten stationären Umsatz, *X*r (Gl. 6.55) und dem Umsatz, der sich aus der Wärmeabführung, *X*ex (Gl.6.53) ergibt, lässt sich der Arbeitspunkt errechnen zu: *X*st=0,595, *T*st=441,64K. Der Arbeitspunkt und die Kurven (gestrichelt) sind in Abb. 6.3.9b eingezeichnet. Für den Arbeitspunkt ist zwar die Ungleichung (A), nicht aber (B) erfüllt:



Da im vorliegenden Fall ist, kommt es zu den beobachteten Oszillationen.

|  |
| --- |
| Abb. 6.3.9a: Oszillatorisches Verhalten eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors (vgl. Text). |

|  |
| --- |
| Abb. 6.3.9b: Phasendiagramm eines oszillierenden Rührkesselreaktors (vgl. Text). |

## Ideale Strömungsrohrreaktoren (SR)

### Auslegen eines isothermen Strömungsrohrreaktors

Eine Reaktion erster Ordnung soll in einem SR durchgeführt werden. Die Reaktion verläuft in der Gasphase bei einem konstanten Druck von 0,5 MPa nach der folgenden Beziehung:

1. 

Am Reaktoreingang wird der Reaktantenstrom  mit Inertgas  vermischt.

Welche Raumzeit ist zum Erreichen eines Umsatzes am Reaktorausgang von *X*a = 0,8, notwendig, wenn

a) 

b) 

ist.

**Lösung:**

Die Raumzeit wird aus der Stoffbilanz des idealen SR berechnet werden:

1. 

Die Konzentration ist abhängig vom Umsatz und ergibt sich zu:

1. 

(iii) 

Nach Integration:

(iv) 

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

a) 

b) 

### Vergleich von kontinuierlichem Rührkessel- und Strömungsrohr-Reaktor

Eine volumenbeständige Reaktion zweiter Ordnung wird in einem kRK durchgeführt. Es wird ein Umsatz von *X*a = 0,5 erhalten.

Wie groß ist der Umsatz in einem SR gleichen Volumens, wenn bei derselben Temperatur und derselben Raumzeit gearbeitet wird?

1. 

**Lösung:**

Aus der Massenbilanz des kRK folgt für eine Reaktion 2. Ordnung (Gl. (6.42)):

1. 

Die Massenbilanz für den SR ergibt (Gl. (6.62)):

(iii) 

Mit *Da I*SR = *Da I*kRK folgt, dass im SR ein Umsatz von  erreicht werden kann.

### Strömungsrohrreaktor mit Rückführung

Eine stark exotherme Reaktion erster Ordnung soll in einem Strömungsrohr durchgeführt werden. Gefordert ist ein Umsatz von *X*a=0,9. Die Eingangskonzentration beträgt *c*1,0=4 kmol m-3. Um zu große Temperaturspitzen im Reaktor zu vermeiden, die zum thermischen Durchgehen des Reaktors führen könnten, soll die Konzentration am Eingang des SR auf *c*1,1=2 kmol m-3.durch Rückführung des Ausgangsstromes gesenkt werden. Dazu muss das Rückführverhältnis ϕ und die Damköhlerzahl zum Erreichen des geforderten Umsatzes bestimmt werden.

Um wieviel wird die Leistung des Schlaufenreaktors im Vergleich zum idealen Strömungsrohr-Reaktor geringer?

C:\Users\Albert Renken\SWITCHdrive\LTC_Zusatzaufgaben\Zusatzaufgaben-06\Figures\A-6-4-1.tif

Abb. 6.4.1: Stoffmengenströme in einem Schlaufenreaktor (Konstante Dichte der Reaktionsmasse)

**Lösung:**

Die Konzentration des Reaktanten am Eingang des SR kann aus mit zurückgeführten Volumenstrom und Molenstrom *A1* berechnet werden:

1.   
   Volumenstrom und Molenstrom setzen sich aus dem Zulauf und der Rückführung zusammen:
2.   
   Aus kann Gl. i) kann durch Umformung das gesuchte Rückführverhältnis bei vorgegebenem Umsatz und Zulaufkonzentration berchnet werden:
3. 

Im vorliegen Fall ist ein Endumsatz von *X*1,a = 0,9 gefordert und die Konzentration am Eingang des SR soll von 4 kmol m-3 auf 2 kmol m-3 herabgesetzt werden. Damit folgt mit Gl. iii):

1. 

Die zum Erreichen eines bestimmt Umsatzes *X*1,a  notwendige Damköhlerzahl ist vom Rückführverhältnis abhängig. Nach Gl. (6.84) des Lehrbuches folgt:

1. 

Für ein SR ohne Rückführung (ϕ=0) wird dagegen eine *DaI* von *DaI*=2.3 zum Erreichen desselben Umsatzes benötigt. Die Leistung des Schlaufenreaktors ist also um ca. 30% geringer.

### Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin in der Gasphase

Für die Hydrierung von Nitrobenzol in der Gasphase mit Wasserstoff wurden die folgenden Beziehungen veröffentlicht[[2]](#footnote-2):

(i) 





Bestimmen Sie den Umsatz und das axiale Temperaturprofil für Laborfestbett-Reaktoren unterschiedlichen Durchmessers.

Folgende Reaktordaten sind bekannt:

Reaktordurchmesser: *d*R = 0,03; 0,04; 0,05 m

Reaktorlänge: *L* = 0,4 m

Porosität des Festbettes:  = 0,424

Wärmedurchgangskoeffizient: *k*W = 0,1 kW m–2 K–1

Wärmekapazität des Gases: *C*p = 27,717 kJ kmol–1 K–1

Gesamtdruck: *p*tot = 0,1 MPa

Temperatur des Wärmeträgers: *T*w = 400 K

Eingangstemperatur: *T*0 = 450 K

Gesamtmolenstrom: 

Eingangsmolenstrom von NB: 

**Lösung:**

Für die Massen- und Energiebilanzen ergeben sich (Gl. (6.60) und (6.68)):

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

; *z* [m]: Reaktorlänge

Die gekoppelten Differentialgleichungen müssen simultan mit numerischen Methoden gelöst werden. Die nachfolgenden Ergebnisse wurden mit dem Programm „Madonna“ erhalten.[[3]](#footnote-3)

|  |
| --- |
| Abb. 6.4.3a: Hydrierung von Nitrobenzol in einem Festbettreaktor. Stationäres Temperatur- und Umsatz-Profil. Rohrdurchmesser: *d*R=0,03 m |

|  |
| --- |
| Abb. 6.4.3.b: Hydrierung von Nitrobenzol in einem Festbettreaktor. Stationäres Temperatur-Profil bei unterschiedlichen Rohrdurchmessern. |

Wie aus den Simulationsrechnungen hervorgeht, sind im ersten Drittel des Reaktors erhebliche Temperaturspitzen (hot-spot) zu erwarten. Selbst im Reaktor mit 3 cm Durchmesser beträgt die Maximaltemperatur ca. 500K und damit 50K über dem Eingangswert. Vergrößerung des Durchmessers führen u.U. zu nicht akzeptierbaren Temperaturspitzen, die zu Katalysatorschädigung und/oder zur Herabsetzung der Produktselektivität durch einsetzende Nebenreaktionen führen können.

## Kaskade kontinuierlicher Rührkesselreaktoren

### Acylierung von Anilin in einer Kaskade von 2 kRK

Anilin soll in einer zweistufigen Kaskade bei einer Temperatur von *T* = 118 °C acyliert werden. Die Verweilzeit in der Kaskade beträgt  == 2 h.

(i) 

Es handelt sich um eine volumenbeständige Reaktion zweiter Ordnung:

(ii) 

Es soll der Anilinumsatz bestimmt werden, wenn die Eingangskonzentrationen *c*1,0 = 4,71 kmol m–3 und *c*2,0 = 9,42 kmol m–3 betragen.

**Lösung:**

|  |
| --- |
| Abb.6.5.1a:Rührkesselreaktor-Kaskade |

Für die Materialbilanz in einem kRK gilt:

(iii) 

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:



Entsprechend kann der im 2. Kessel erreichte Umsatz berechnet werden, wobei  eingesetzt wird.



Für den Gesamtumsatz resultiert



### Auslegung einer Rührkesselreaktor-Kaskade zur Herstellung von 100 000 t/a Ethylenglykol

Ethylenglykol soll durch Verseifen von Ethylenoxid in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor hergestellt werden. Die Reaktion wird durch Säuren katalysiert.

Zur Bestimmung der Kinetik werden in einem Laborreaktor 0,5 L einer wässrigen 2M EO-Lösung mit 0,5 L einer verdünnten Schwefelsäure (0,9 % m) zusammengegeben. Die Konzentration des Ethylenoxids als Funktion der Reaktionszeit ist in Tabelle 5.5.3.1 wiedergegeben: Die Reaktion kann mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden (Abb. 5.5.3.1).

|  |  |
| --- | --- |
| Tabelle 6.5.2a: Ethylenoxid in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in einem absatzweise betriebenen Rührreaktor, *T* = 55 °C. | |
| Zeit  [min] | EO-Konzentration  [kmol/m3] |
| 0,0000 | 1,0000 |
| 0,5000 | 0,8550 |
| 1,0000 | 0,7300 |
| 1,5000 | 0,6240 |
| 2,0000 | 0,5330 |
| 3,0000 | 0,3900 |
| 4,0000 | 0,2850 |
| 6,0000 | 0,1520 |
| 10,0000 | 0,0430 |

|  |
| --- |
| Abb. 6.5.2a: Hydrolyse von Ethylenoxid (0,45 % m H2SO4, *T* = 55 °C). |

In der technischen Anlage werden die Schwefelsäure und die Ethylenoxidlösung zu gleichen Teilen getrennt in den ersten Rührkessel gegeben. Die Konzentration der EO-Lösung beträgt 10 kmol/m3, so dass sich nach der Verdünnung mit der Schwefelsäurelösung eine Eingangskonzentration von EO zu *c*1,0=5 kmol∙m-3 ergibt. Es wird ein EO-Umsatz von X = 0,9 gefordert.

Gesucht ist das Gesamtvolumen der Kaskade mit 1, 2 oder 3 gleichgroßen idealen Rührkesseln.

Berechnung der Damköhler-Zahlen.

Nach Abschnitt 6.6.1 ergibt sich für Reaktionen erster Ordnung der folgende Zusammenhang zwischen *Da*I und Umsatz der Schlüsselkomponente *X*1=*X*, bzw. dem Restanteil *f*1:

  
Mit  wird die Gesamtverweilzeit im Kaskaden-Reaktor mit *N* gleichgroßen Kesseln bezeichnet: .

Im vorliegenden Fall wird ein Umsatz von *X*a=0,9 gefordert, sodass sich die folgenden Damköhler-Zahlen und Gesamtverweilzeiten mit *k*= 0,316 min-1ergeben:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| N=1 | *Da*I=9 | min |
| N=2 | *Da*I=4.33 | min |
| N=3 | *Da*I=3.46 | min |

Die geforderte Leistung beträgt 100 000t∙a-1. Mit 8000 h a-1.ergibt sich eine Produktion von 208 kg∙, bzw. von 3,36 kmol min-1. Das notwendige Volumen, das von der Reaktionsmasse eingenommen wird, ergibt sich zu:

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A6-5-3b.tif  Abb. 6.5.2b: Einfluss der Anzahl Rührkessel auf die Leistung einer Kaskade. |

. Daraus folgt mit

N=1 => *V*= 21,3 m3

N=1 => *V*= 10,2 m3

N=1 => *V*= 8,14 m3

## Reale Reaktoren

### Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung: Pulsfunktion

Am Eingang eines realen Reaktors wird ein Spurstoff (Tracer) in Form eines Pulses aufgegeben. Der Konzentrationsverlauf am Ausgang ist in der Tabelle wiedergegeben.

Bestimmen Sie die mittlere Verweilzeit und zeichnen Sie die Verweilzeitkurven E(t) und E().

|  |  |
| --- | --- |
| Zeit *t*  [min] | Tracerskonzentration am Ausgang *c*trac  [kg/m3] |
| 0 | 0 |
| 5 | 3 |
| 10 | 5 |
| 15 | 5 |
| 20 | 4 |
| 25 | 2 |
| 30 | 1 |
| 35 | 0 |

**Lösung:**

Die Verweilzeitdichtefunktion ergibt sich nach Gl. (6.91) und (6.92), wobei die insgesamt im Puls zugegebene Menge durch numerische Integration bestimmt wird.



|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A6-6-1a.tif  Abb. 6.6.1a: Zur Berechnung der Verweilzeitdichtefunktion |

Die mittlere Verweilzeit berechnet sich nach:



Die Verweilzeitdichtefunktionen sind in den folgenden Grafiken wiedergegeben.

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A6-6-1b.tif  Abb. 6.6.1b: Verweilzeitdichtefunktionen. |

### Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung: Sprungfunktion

Am Eingang eines realen Reaktors wird ein Spurstoff (Tracer) sprungförmig von ctracer,0 = 0 auf ctracer,0 = 1 kg m–3 erhöht. Der Konzentrationsverlauf am Ausgang ist in der Tabelle wiedergegeben. Bestimmen Sie die mittlere Verweilzeit im Reaktor.

Tabelle 6.6.2a: Konzentrationsverlauf am Reaktorausgang nach sprungförmiger Konzentrationsänderung am Eingang

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| 1 | 0,0006 | 6 | 0,7330 |
| 2 | 0,0244 | 7 | 0,8567 |
| 3 | 0,1325 | 8 | 0,9292 |
| 4 | 0,3297 | 9 | 0,9674 |
| 5 | 0,5503 | 10 | 0,9859 |
|  |  | 11 | 0,9900 |

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A6-6-2a.tif  Abb. 6.6.2a: Gemessene Verweilzeit-Summenkurve. |

**Lösung:**

Die mittlere Verweilzeit wird nach Gl. (6.87) bzw. Gl. (6.88) berechnet.

(i) 

Numerische Integration nach der Trapezregel ergibt eine mittlere Verweilzeit von .

### Umsatz in einem realen Reaktor bei vollständiger Segregation

Der Umsatz in einem realen Reaktor kann bei Kenntnis der Verweilzeitverteilung und der Reaktionskinetik abgeschätzt werden. Nach Gl. (6.141) folgt:



Die Methode, die von Hofmann[[4]](#footnote-4) und Schönemann[[5]](#footnote-5) vorgeschlagen wurde, ist streng genommen nur bei vollständiger Segregation (vgl. Abschnitt 6.7.7) oder einer Reaktion erster Ordnung korrekt. Sie gestattet jedoch allgemein eine realistische Abschätzung des erreichbaren Umsatzes.

In einem kurzen Drehrohrofen wurde die Verweilzeitverteilung des reagierenden Feststoffes mit Hilfe eines radioaktiven Tracers gemessen. Die experimentellen Ergebnisse sind in Form einer Tabelle gegeben. Es handelt sich um die Verweilzeit-Summenkurve, F.

|  |  |
| --- | --- |
| t  [min] | F  [kg/m3] |
| 0,0000 | 0,0000 |
| 5,0000 | 0,0750 |
| 10,0000 | 0,2750 |
| 15,0000 | 0,5250 |
| 20,0000 | 0,7500 |
| 25,0000 | 0,9000 |
| 30,0000 | 0,9750 |
| 35,0000 | 1,0000 |

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A6-6-3a.tif  Abb. 6.6.3.a: Verweilzeit-Summenverteilung des Feststoffs im Drehrohr-Reaktor. |

Bei dem Feststoff handelt es sich um Teilchen von ca. 0,3 mm Durchmesser. Es handelt sich demnach um ein vollständig segregiertes System. Unter den genannten Reaktionsbedingungen kann der Umsatz als Funktion der Zeit nach der folgenden Beziehung beschrieben werden (vgl. Kapitel 5):

(ii) 

Es soll der mittlere Feststoff-Umsatz berechnet werden. Wie hoch wäre der Umsatz, der in einem Reaktor mit einheitlicher Verweilzeit erhalten würde.

**Lösung:**

Zunächst wird die mittlere Verweilzeit nach  berechnet. Numerische Integration nach der Trapezregel ergibt eine mittlere Verweilzeit von .

Zur Bestimmung des Umsatzes wird X(t) als Funktion der Reaktionszeit berechnet und eine Grafik von X = f (F) erstellt (Abb. 6.6.3c). Die Fläche unterhalb der Kurve entspricht dem mittleren Umsatz. Aus der numerischen Integration ergibt sich X = 0,79.

In einem Reaktor mit einheitlicher Verweilzeit von 15 min, z. B. einem Wanderrost, würde dagegen ein Umsatz von X = 0,857 erhalten.

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A-6-6-3b.tif  Abb. 6.6.3b: Verweilzeit-Summenkurve (links) und Umsatz als Funktion der Zeit (rechts) |

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A6-6-3c.tif  Abb. 6.6.3c: Zur Bestimmung des Umsatzes nach Hofmann-Schönemann. |

### Umsatz in einem realen Reaktor: Reaktion 1. Ordnung

Mit dF = E(t) dt kann der Umsatz auch aus der Verteilungsdichtefunktion abgeschätzt werden.



Unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung mit k = 0,2 min–1 und der in Aufgabe 6.6.1 gegebenen Verweilzeitverteilung soll der mittlere Umsatz bzw. der mittlere Restanteil abgeschätzt werden.

**Lösung:**

Der Restanteil als Funktion der Zeit ergibt sich für eine Reaktion 1. Ordnung zu:

1. 

Der mittlere Restanteil im realen Reaktor wird nach Gl. (6.142) bestimmt:

(ii) 

Restanteil f1(t) und Verweilzeitverteilung E(t) sind in Abb. 6.6.4a wiedergegeben.

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A6-6-4a.tif  Abb. 6.6.4a: Zur Berechnung des Restanteils im Realreaktor. |

Summation entsprechend Abb. 6.6.4a ergibt:



In einem idealen Strömungsrohrreaktor könnte ein Umsatz von X = 0,95 (f1 = 0,05) erreicht werden, und in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor ergebe sich ein Umsatz von X = 0,75 (f1 = 0,25).

### Beschreibung der Verweilzeitverteilung nach dem Zellenmodell

Die in Aufgabe 6.6.2 gezeigte Verweilzeit-Summenkurve soll nach dem Zellenmodell beschrieben werden.

**Lösung:**

Es wird nach der Anzahl der in Serie geschalteten ideal vermischten Zellen gefragt, die ein der Abb. 6.6.3a entsprechendes Verweilzeitverhalten haben. Hierzu werden die Varianzen der Verteilungen verglichen. Die Varianz kann aus der Summenkurve nach Gl. (6.89) berechnet werden:

(i) 

Mit den in Aufgabe 6.6.2 aufgeführten Werten folgt nach numerischer Integration: 2 = 3,469 min2.

Der Zusammenhang zwischen Varianz und Anzahl in Serie geschalteter kRK ist in Gl. (6.125) gezeigt:

(ii) 

Die mittlere Verweilzeit war zu  bestimmt worden, so dass sich



ergibt.

In Abb.6.6.5a sind die Messwerte mit der nach dem Zellenmodell berechneten F-Kurve verglichen.

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A6-6-5a.tif  Abb. 5.6.5a: Nach dem Zellenmodell gerechnete und gemessene Verweilzeit-Summenkurve. |

### Beschreibung der Verweilzeitverteilung nach Modellen

Die in Aufgabe 6.6.1 gezeigte Verweilzeitdichtefunktion soll sowohl nach dem Zellenmodell als auch nach dem Dispersionsmodell beschrieben werden.

**Lösung:**

Zur Berechnung der Modellparameter Bo (Bodenstein-Zahl) oder N (Anzahl der Zellen) wird die dimensionslose Varianz benötigt. Aus den Messwerten folgt:

(i) 

Dementsprechend ergibt sich nach dem Zellenmodell

(ii) 

Zur Berechnung der Bodenstein-Zahl wird von einem für die Dispersion geschlossenen System ausgegangen (Abschnitt 6.7.4.1). Damit folgt (Gl. (6.120)):

(iii) 

In Abb. 5.6.6a sind die Messergebnisse mit den nach den Modellen berechneten Verweilzeitverteilungen verglichen.

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A6-6-6a.tif  Abb. 5.6.6a: Berechnete und gemessene Verweilzeitverteilung (Aufgabe 6.6.1). |

### Umsatzberechnung nach Modellvorstellungen

Man berechne den Umsatz im realen Reaktor für eine Reaktion 1. Ordnung mit k = 0,2 min–1 unter Zugrundelegen des Dispersions- und Zellenmodells mit den in Aufgabe 6.6.6 berechneten Modellparametern. Die erhaltenen Ergebnisse sollen mit dem in Aufgabe 6.6.4 gefundenen verglichen werden.

**Lösung:**

Für eine Kaskade mit 5 Kesseln und einer Reaktion 1. Ordnung ergibt sich der Restanteil zu:

(i) 

Zur Berechnung des Restanteils nach dem Dispersionsmodell wird die Beziehung nach Wehner und Wilhelm verwendet (Gl. (6.147)):

(ii) 

Aus Aufgabe 6.6.4 wurden die folgenden Ergebnisse durch direkte numerische Integration erhalten:



### Vergleich unterschiedlicher kontinuierlich betriebener Reaktoren

Für eine irreversible Reaktion erster Ordnung soll der erreichbare Umsatz bestimmt werden für die folgenden Reaktoren:

1. Idealer Strömungsrohr-Reaktor
2. Strömungsrohr-Reaktor bei laminarer Strömung (bei vernachlässigbarer radialer Diffusion)
3. Idealer kontinuierlicher Rührkessel-Reaktor
4. Realer Strömungsrohr-Reaktor mit der folgenden Verweilzeit-Verteilung

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| =t/ | 0 | 0,5 | 0,7 | 0,875 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 |
| F() | 0 | 0,10 | 0,22 | 0,40 | 0,57 | 0,84 | 0,94 | 0,98 | 0,99 |

Die mittlere Verweilzeit entspricht der Raumzeit und beträgt für alle Reaktoren **=10s**. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt ***k*=0,1 s-1.**

**Lösung:**

1. Im idealen Strömungsrohr-Reaktor wird der Umsatz nach Abschnitt 6.5 berechnet zu:  
   
2. Bei ausgebildeter laminarer Rohrströmung und Vernachlässigung radialer Diffusion wird eine breite Verweilzeit beobachtet (vgl. Abschnitt 6.7.3.4). Der mittlere Umsatz kann durch numerische Integration nach   
   bestimmt werden.  
   Wobei die Verweilzeitverteilung berechnet wird nach:   
   Numerische Integration ergibt: 
3. Im kontinuierlichen Rührkessel-Reaktor folgt aus der Materialbilanz für Reaktionen erster Ordnung: 
4. Auf der Grundlage der Verweilzeit-Summenkurve wird der Umsatz durch numerische Integration nach berechnet. Als Ergebnis wird erhalten:.

1. E. Flaschel, E. Raetz, and A. Renken (1982). Biotechnol. Bioeng. 24: 2499. [↑](#footnote-ref-1)
2. J. M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, New York usw., 1972. [↑](#footnote-ref-2)
3. Berkeley Madonna, University of California at Berkeley, http://berkeleymadonna.com. [↑](#footnote-ref-3)
4. H. Hofmann (1955), Dissertation, TU Darmstadt. [↑](#footnote-ref-4)
5. K. Schönemann (1952), DECHEMA-Monographie 21, 203. [↑](#footnote-ref-5)