

# Technische Chemie, Teil II : Chemische Reaktionstechnik

## Aufgaben und Beispiele zu Kapitel 6 (Albert Renken)

---

### Inhaltsverzeichnis

6 Chemische Reaktoren und deren reaktionstechnische Modellierung .....	3
6.1 Absatzweise betriebene Reaktoren .....	3
6.1.1 Auslegung eines absatzweise betriebenen Rührkessels (Reaktion 1. Ordnung) .	3
6.1.2 Auslegung eines absatzweise betriebenen Rührkessels (Reaktion 0,5. Ordnung)	4
6.1.3 Auslegung eines Satzreaktors für eine Gleichgewichtsreaktion.....	5
6.1.4 Enzymatische Hydrolyse von Milchzucker in einem Satzreaktor .....	7
6.1.5 Gasphasenreaktion mit Volumenzunahme bei konstantem Druck.....	8
6.1.6 Temperaturregelung eines Satzreaktors (vgl. Aufgabe 6.1.1) .....	9
6.1.7 Leistung eines Satzreaktors zur Herstellung von 4-Methylbenzoesäure-Methylester .....	11
6.1.8 Leistung eines adiabaten Satzreaktors .....	14
6.2 Halbkontinuierlich betriebene Reaktoren (Semi-Batch Reaktoren) .....	17
6.2.1 Umsatz im Semi-Batch-Reaktor .....	17
6.2.2 Auslegung eines Semi-Batch-Reaktors .....	18
6.3 Kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren .....	19
6.3.1 Herstellung von Dibutyl-Phthalate .....	19
6.3.2 Kinetik einer homogenen Flüssigphasen-Reaktion .....	20
6.3.3 Kinetik einer homogenen Gasphasenreaktion .....	21
6.3.4 Leistung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors .....	24
6.3.5 Autotherme Reaktionsführung eines kontinuierlichen Rührkessels.....	25
6.3.6 Auslegung eines kontinuierlichen Rührkessels für eine endotherme Reaktion .	27
6.3.7 Auslegen eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors .....	29
6.3.8 Arbeitsbereiche eines autothermen kontinuierlichen Rührkessels .....	31

6.3.9	Auslegung eines kontinuierlichen Rührkessels für eine exotherme Reaktion ...	34
6.3.10	Übergangsverhalten kontinuierlicher Rührkesselreaktoren.....	37
6.3.11	Oszillatorisches Verhalten kontinuierlicher Rührkesselreaktoren .....	41
6.4	Ideale Strömungsrohrreaktoren (SR).....	44
6.4.1	Auslegen eines isothermen Strömungsrohrreaktors .....	44
6.4.2	Vergleich von kontinuierlichem Rührkessel- und Strömungsrohr-Reaktor .....	45
6.4.3	Adiabate Spaltung von Buten in einem Rohrreaktor (SR) .....	46
6.4.4	Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin in der Gasphase .....	47
6.5	Kaskade kontinuierlicher Rührkesselreaktoren .....	50
6.5.1	Leistung einer zweistufigen Kaskade .....	50
6.5.2	Acylierung von Anilin in einer Kaskade von 2 kRK.....	52
6.5.3	Auslegung einer Rührkesselreaktor-Kaskade zur Herstellung von 100 000 t/a Ethylenglykol.....	54
6.6	Reale Reaktoren.....	56
6.6.1	Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung: Pulsfunktion.....	56
6.6.2	Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung: Sprungfunktion .....	58
6.6.3	Umsatz in einem realen Reaktor bei vollständiger Segregation.....	60
6.6.4	Umsatz in einem realen Reaktor: Reaktion 1. Ordnung.....	62
6.6.5	Beschreibung der Verweilzeitverteilung nach dem Zellenmodell .....	63
6.6.6	Beschreibung der Verweilzeitverteilung nach Modellen .....	64
6.6.7	Umsatzberechnung nach Modellvorstellungen .....	65
6.6.8	Vergleich unterschiedlicher kontinuierlich betriebener Reaktoren .....	66

## 6 Chemische Reaktoren und deren reaktionstechnische Modellierung

### 6.1 Absatzweise betriebene Reaktoren

#### 6.1.1 Auslegung eines absatzweise betriebenen Rührkessels

##### (Reaktion 1. Ordnung)

Eine Reaktion 1. Ordnung wird in einem Satzreaktor durchgeführt. Die Reaktionsmasse nimmt ein Volumen von  $1,50 \text{ m}^3$  ein. Die Anfangskonzentration der Schlüsselkomponente  $A_1$  beträgt  $c_{1,0} = 0,5 \text{ kmol m}^{-3}$ . Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei  $300 \text{ K}$  wurde zu  $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

*Welche Reaktionszeit  $t_R$  ist notwendig, um einen Endumsatz von  $X_a = 0,9$  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  $t_R = 46050 \text{ s} \cong 77 \text{ min}$ .

---

### 6.1.2 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  $2,0 \text{ m}^3$  ein. Die Anfangskonzentration der Schlüsselkomponente  $A_1$  beträgt  $c_{1,0} = 2,0 \text{ kmol m}^{-3}$ . Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 300 K wurde zu  $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}^{1/2} \text{ m}^{-3/2} \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

*Welche Reaktionszeit  $t_R$  ist notwendig, um einen vollständigen Umsatz ( $X_a=1$ ) zu erreichen?*

#### **Lösung:**

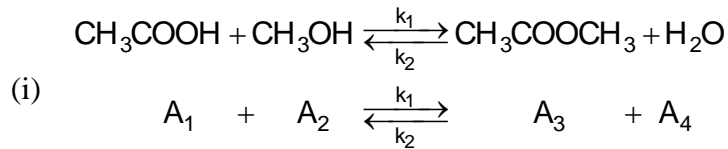
Für eine Reaktion 0,5. Ordnung und einen Umsatz von  $X = 1$  ergibt sich eine Damköhler-Zahl von  $Da I = \frac{k \cdot t_R}{\sqrt{c_{1,0}}} = 2$  (Tabelle 6.1, S. 163). Die Reaktionsdauer beträgt daher

$$t_R = 23,6 \text{ min} \cong 24 \text{ min.}$$

---

### 6.1.3 Auslegung eines Satzreaktors für eine Gleichgewichtsreaktion

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



(ii)  $R_3 = k_1 c_1 c_2 - k_2 c_3 c_4$

In wässriger Salzsäure-Lösung einer Konzentration von  $1 \text{ kmol m}^{-3}$  und der Temperatur von 298 K werden die folgenden Werte für die Geschwindigkeitskonstanten gefunden:

$$k_1 = 11,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 2,47 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

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  $\rho_{298} = 1030 \text{ kg/m}^3$  angenommen.

*Bestimmen Sie*

*a) den Gleichgewichtsumsatz und*

*b) die Reaktionszeit, um einen Essigsäure-Umsatz von  $X_a=0,6$  zu erreichen*

#### **Lösung:**

Die Anfangskonzentrationen betragen:

$$c_{1,0} = \frac{19,4 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \cdot \frac{\text{kmol}}{60 \text{ kg}} \cdot \frac{1030 \text{ kg}}{\text{m}^3} = 3,33 \text{ kmol m}^{-3}$$

$$c_{2,0} = \frac{48,5 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \cdot \frac{\text{kmol}}{32 \text{ kg}} \cdot \frac{1030 \text{ kg}}{\text{m}^3} = 15,61 \text{ kmol m}^{-3}$$

$$c_{4,0} = \frac{32,1 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \cdot \frac{\text{kmol}}{18 \text{ kg}} \cdot \frac{1030 \text{ kg}}{\text{m}^3} = 18,36 \text{ kmol m}^{-3}$$

$$c_{3,0} = 0 \text{ kmol m}^{-3}$$

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

$$\begin{aligned} c_1 &= c_{1,0} (1 - X) \\ \text{(iii)} \quad c_2 &= c_{2,0} - c_{1,0} X \\ c_3 &= c_{3,0} + c_{1,0} X \\ c_4 &= c_{4,0} + c_{1,0} X \end{aligned}$$

Damit erhält man für die Stoffbilanz des Satzreaktors:

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= -c_{1,0} \frac{dX}{dt} = -k_1 c_1 c_2 + k_2 c_3 c_4; \\ \text{(iv)} \quad \text{oder} \\ \frac{dX}{dt} &= \frac{1}{c_{1,0}} (k_1 c_1 c_2 - k_2 c_3 c_4); \end{aligned}$$

Im chemischen Gleichgewicht folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= -k_1 c_{1,eq} c_{2,eq} + k_2 c_{3,eq} c_{4,eq} = 0 \\ \text{(v)} \quad \text{oder} \\ k_1 c_{1,0} (1 - X_{eq}) (c_{2,0} - c_{1,0} X_{eq}) &= k_2 (c_{3,0} + c_{1,0} X_{eq}) (c_{4,0} + c_{1,0} X_{eq}) \end{aligned}$$

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

$$\boxed{X_{eq} = 0,744}$$

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

$$\text{(vi)} \quad t_R = \int_{X=0}^{X=0.6} \frac{c_{1,0}}{k_1 c_{1,0} (1 - X_{eq}) (c_{2,0} - c_{1,0} X_{eq}) - k_2 (c_{3,0} + c_{1,0} X_{eq}) (c_{4,0} + c_{1,0} X_{eq})} dX$$

$$\boxed{t_R = 7206 \text{ s} \cong 2 \text{ h}}$$

**6.1.4 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).

$$(i) \quad -R_1 = \frac{k_2 c_{E,0} \cdot c_1}{K_m + c_1} = \frac{k_2 c_{E,0} \cdot c_{1,0} (1-X)}{K_m + c_{1,0} (1-X)}$$

Bei einer Temperatur von  $T = 323 \text{ K}$  und einem pH-Wert von  $\text{pH} = 3,5$  wurden die folgenden Werte bestimmt:<sup>1</sup>  $k_2 = 12,2 \text{ mol kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $K_m = 54 \text{ mol m}^{-3}$ .

*Welche Reaktionszeit wird benötigt für einen Laktose-Umsatz von  $X_a = 0.9$ , wenn die Anfangskonzentration der Lactose  $c_{1,0} = 150 \text{ mol m}^{-3}$  bzw.  $300 \text{ mol m}^{-3}$  beträgt? Die Enzymkonzentration beträgt in beiden Fällen  $c_{E,0} = 0.5 \text{ kg m}^{-3}$ .*

**Lösung:**

Für die Massenbilanz für Laktose folgt:

$$(ii) \quad \frac{dX}{dt} = \frac{-R_1}{c_{1,0}} = \frac{k_2 c_{E,0} \cdot (1-X)}{K_m + c_{1,0} (1-X)}$$

Integration ergibt:

$$(iii) \quad t_R = \frac{c_{1,0}}{k_2 c_{E,0}} \cdot X - \frac{K_m}{k_2 c_{E,0}} \cdot \ln(1-X)$$

**Einsetzen der Zahlenwerte gibt:**

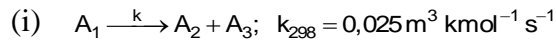
$t_R = 64,64 \text{ min} \cong 65 \text{ min} \quad (c_{1,0} = 300 \text{ mol m}^{-3})$
$t_R = 42,5 \text{ min} \cong 43 \text{ min} \quad (c_{1,0} = 150 \text{ mol m}^{-3})$

---

<sup>1</sup> E. Flaschel, E. Raetz, and A. Renken (1982). Biotechnol. Bioeng. 24: 2499.

### 6.1.5 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.



Bestimmen Sie die Reaktionsdauer, um einen Umsatz von  $X_a = 0,75$  zu erreichen. Das Anfangsvolumen beträgt  $0,010 \text{ m}^3$ , die Anfangskonzentration des reinen Reaktanten wird zu  $c_{1,0} = 0,5 \text{ kmol m}^{-3}$  angenommen. Da bei konstanter Temperatur gearbeitet wird, folgt  $\beta=0$  (vgl Gl.6.9).

#### Lösung:

Aus der Massenbilanz für die Komponente  $A_1$  ergibt sich:

$$(ii) \quad -\frac{dn_1}{dt} = n_{1,0} \frac{dX}{dt} = V \cdot R_1 = V \cdot k \cdot c_1^2$$

Einsetzen von  $c_1 = \frac{n_{1,0}}{V_0} \frac{(1-X)}{(1+\alpha X)}$  und  $V = V_0 (1+\alpha X)$  führt zu

$$\begin{aligned} Da \quad I = k \cdot c_{1,0} \quad t_R &= \int_0^{X_a} \frac{(1+\alpha X)}{(1-X)^2} dX \\ &= \frac{(1+\alpha) X}{1-X} + \alpha \ln(1-X) \end{aligned}$$

Der Ausdehnungskoeffizient ergibt sich zu  $\alpha = 1$  (Gl. (6.9)).

Daraus folgt: **Da I = 4,614** und **t<sub>R</sub> = 369 s.**

---



**6.1.6 Temperaturregelung eines Satzreaktors (vgl. Aufgabe 6.1.1)**

Eine Reaktion 1. Ordnung wird in einem Satzreaktor durchgeführt. Die Reaktionsmasse nimmt ein Volumen von  $1,50 \text{ m}^3$  ein. Die Anfangskonzentration der Schlüsselkomponente  $A_1$  beträgt  $c_{1,0} = 0,5 \text{ kmol m}^{-3}$ . Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei  $300 \text{ K}$  wurde zu  $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Die Reaktion ist exotherm; die Reaktionsenthalpie beträgt:  $-\Delta H_R = 60\,000 \text{ kJ kmol}^{-1}$ . Die Wärmeaustauschfläche des verwendeten Rührkessels beträgt  $A = 1,6 \text{ m}^2$ , und der Wärmedurchgangskoeffizient wurde zu  $h_{ov} = 1 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  bestimmt.

Um eine konstante Reaktionstemperatur von  $300 \text{ K}$  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  $T = 300 \text{ K}$  festgelegt. Die durch Reaktion erzeugte Wärme ergibt sich zu:

$$(i) \quad \dot{Q}_r = k \cdot c_1 \cdot (-\Delta H_R) \cdot V$$

Mit zunehmendem Umsatz nimmt die Konzentration von anfänglich  $0,5 \text{ kmol m}^{-3}$  auf  $0,05 \text{ kmol m}^{-3}$  ( $X = 0,9$ ) ab. Damit sinkt entsprechend die abzuführende Wärmemenge. Der Konzentrationsverlauf in dem isothermen Reaktor mit einer Reaktion 1. Ordnung ergibt sich zu

$$(ii) \quad c_1 = c_{1,0} \cdot \exp(-k \cdot t)$$

und die Wärmeerzeugung zu

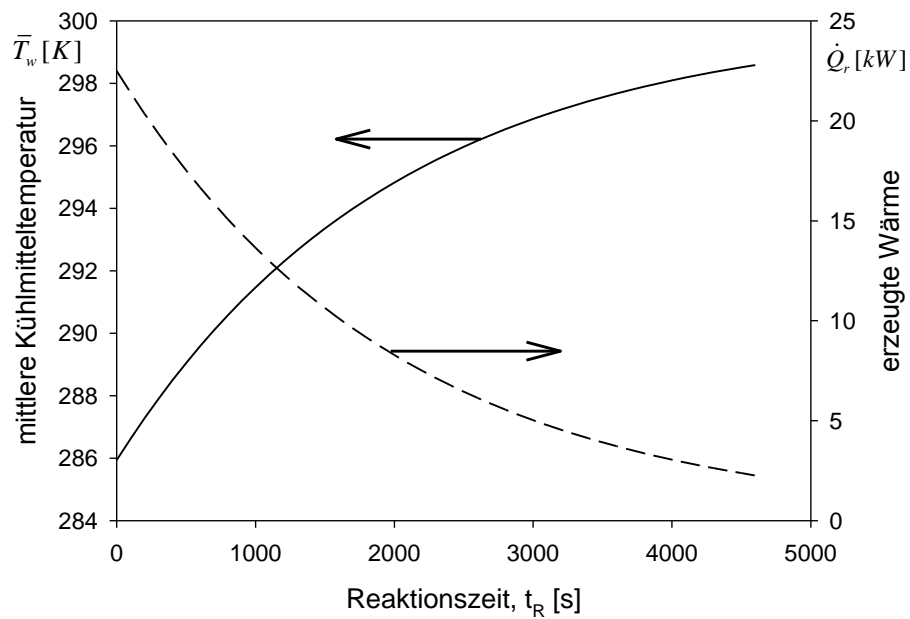
$$(iii) \quad \begin{aligned} \dot{Q}_r &= k \cdot c_{1,0} \cdot (-\Delta H_R) \cdot V \cdot \exp(-k \cdot t) \\ &= 5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 60\,000 \cdot 1,5 \cdot \exp(-5 \cdot 10^{-4} \cdot t) \\ &= 22,5 \cdot \exp(-5 \cdot 10^{-4} \cdot t) [\text{kW}] \end{aligned}$$

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

$$(iv) \quad \dot{Q}_r = \dot{Q}_{ex} = -h_{ov} A \cdot (\bar{T}_w - T) = 1,6 \cdot (\bar{T}_w - 300)$$

$$(v) \quad \boxed{\bar{T}_w = 300 - \frac{22,5 \cdot \exp(-5 \cdot 10^{-4} \cdot t)}{1,6} = 300 - 14,06 \cdot \exp(-5 \cdot 10^{-4} \cdot t)}$$

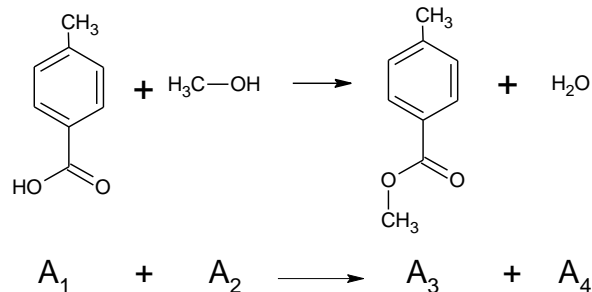
Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



Mittlere Kühlmitteltemperatur und erzeugte Wärme als Funktion der Reaktionszeit  
(Endumsatz,  $X=0,9$ )

### 6.1.7 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.

$$(i) \quad -R_1 = k \cdot c_2 \cdot c_1^2$$

$$\text{mit } k = 1,26 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) [\text{m}^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ h}^{-1}] \text{ und } E_a = 60710 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

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  $V = 5 \text{ m}^3$  ein; die Dichte wird mit  $\rho = 885 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  angegeben. Sie wird während der Reaktion als konstant angenommen. Die Rüstzeit zum Füllen und Leeren des Reaktors beträgt  $t_{\text{Rüst}} = 1 \text{ h}$ .

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:

$$35\% \text{ (Masse) } A_1: c_{1,0} = \frac{35 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \frac{885 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} \frac{1 \text{ kmol}}{136 \text{ kg}} = 2,28 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$65\% \text{ (Masse) } A_2: c_{2,0} = \frac{65 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \frac{885 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} \frac{1 \text{ kmol}}{32 \text{ kg}} = 17,98 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

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:

$$(ii) \quad \bar{c}_2 = c_{2,0} + (c_{2,0} - c_{1,0} \cdot X_a)$$

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

$$(iii) \quad DaI = \frac{1}{m-1} \left( \frac{1}{(1-X_a)^{m-1}} - 1 \right), \text{ mit } m: \text{ Reaktionsordnung.}$$

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

$$(iv) \quad DaI = \frac{1}{1-X_a} - 1 = \frac{X_a}{1-X_a}$$

Für die notwendige Reaktionszeit folgt:

$$(v) \quad t_R = \frac{DaI}{k \bar{c}_2 \cdot c_{1,0}} = \frac{DaI}{k' \cdot c_{1,0}}$$

Die Reaktorleistung ergibt sich aus der pro Zyklus  $t_z$  hergestellten Produktmenge. Die Zyklus-Zeit setzt sich aus der Reaktionszeit und der Rüstzeit zusammen.

$$(vi) \quad t_z = t_R + t_{rüst}$$

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.

$$(vii) \quad Y_{3,1} = X \text{ für } S_{3,1} = 1$$

Die Reaktorleistung wird dann zu:

$$(viii) \quad L_p = \frac{c_{1,0} \cdot Y_{3,1} \cdot V}{t_R + t_{rüst}} = \frac{c_{1,0} \cdot X \cdot V}{t_R + t_{rüst}}$$

Nach Gl. (iv) und (v) folgt für einen Endumsatz von  $X_a=0.95$ , wird eine Reaktionszeit von

$$t_R = \frac{0,95}{1-0,95} \cdot \frac{1}{4,65 \cdot 10^{-2} \cdot 16,90 \cdot 2,28} = 10,6 \text{ h; mit } \bar{c}_2 = 16,90 \text{ kmol m}^{-3}$$

Die Reaktorleistung beträgt:

$$L_p = \frac{2,28 \cdot 0,95}{10,6 + 1} = 0,933 \text{ kmol h}^{-1}$$

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

Endumsatz, $X_a$	Reaktionszeit, $t_R$ [h]	Reaktorleistung, $L_p$ [kmol h <sup>-1</sup> ]
0,25	0,178	2,42
0,50	0,542	3,70
0,75	1,65	3,32
0,95	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.

---

### 6.1.8 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 ( $\bar{T}_w = 120$  °C,  $h_{ov,h} = 1\,360 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ). Anschließend wird die Reaktion unter adiabaten Bedingungen bis zu einem Umsatz von 90 % ( $X = 0,9$ ) durchgeführt. Schließlich wird das Gemisch auf 45 °C abgekühlt ( $\bar{T}_w = 10$  °C,  $h_{ov,k} = 1\,180 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ). Die Entleerung des Reaktors dauert 15 min.

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

Reaktionsdaten:

(i)  $-R_1 = k \cdot c_1$ ;  $k = 4 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-7\,900}{T}\right) \text{ s}^{-1}$

(ii)  $-\Delta H_R = 167 \cdot 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$ ;  $r \cdot c_p = 4,2 \cdot 10^3 \text{ kJ m}^{-3}$

(iii)  $c_{1,0} = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ ;  $V = 5 \text{ m}^{-3}$ ;  $A = 3,3 \text{ m}^{-2}$

#### Lösung:

Der gesamte Reaktionszyklus ist in 5 Zeitabschnitte aufgeteilt:

1. Füllen des Reaktors ( $t_1 = 10 \text{ min} = 600 \text{ s}$ )
2. Heizphase ( $t_2$ )
3. Reaktionsphase ( $t_3$ )
4. Kühlphase ( $t_4$ )
5. Entleeren des Reaktors ( $t_5 = 15 \text{ min} = 900 \text{ s}$ )

Die Dauer der Heizphase kann mithilfe der Wärmebilanz berechnet werden.

$$(iv) \quad m \cdot c_p \frac{dT}{dt} = \rho \cdot V \cdot c_p \frac{dT}{dt} = h_{ov,h} \cdot A \cdot (\bar{T}_w - T)$$

$$(v) \quad t_2 = \frac{\rho \cdot V \cdot c_p}{h_{ov,h} \cdot A} \cdot \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{(\bar{T}_w - T)} = - \frac{\rho \cdot V \cdot c_p}{h_{ov,h} \cdot A} \ln(\bar{T}_w - T) \Big|_{T_0}^{T_1}$$

$$= \frac{\rho \cdot V \cdot c_p}{h_{ov,h} \cdot A} \ln \left( \frac{\bar{T}_w - T_0}{\bar{T}_w - T_1} \right)$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:  $t_2 = 2\,244 \text{ s} \cong 37 \text{ min}$ .

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

$$(vi) \quad \Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H_R) \cdot c_{1,0}}{(\rho \cdot c_p)}$$

Mit den angegebenen Zahlenwerten folgt:

$$(vii) \quad \Delta T_{ad} = 39,8 \text{ K},$$

sodass sich die Reaktionsmischung am Ende Reaktionsphase von  $T_0 = 328 \text{ K}$  auf  $T_1 = 363,8 \text{ K}$  aufgeheizt hat.

Die Dauer der Reaktionsphase wird mithilfe der Massenbilanz berechnet.

$$(viii) \quad -\frac{dn_1}{dt} = n_{1,0} \frac{dX}{dt} = V \cdot R_1 = V \cdot k \cdot c_1; \quad \frac{dX}{dt} = k \cdot (1 - X)$$

$$(ix) \quad t_R = \int_0^{X_a} \frac{dX}{k_0 \exp \left[ \frac{-E_a/R}{(T_0 + \Delta T_{ad} X) \cdot (1 - X)} \right]}$$

Mit  $X_a = 0,9$  wird eine Reaktionszeit von  $t_R = 4\,101 \text{ s} \cong 68 \text{ min}$  berechnet.

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

$$\begin{aligned} (x) \quad t_4 &= \frac{\rho \cdot V \cdot c_p}{h_{ov,k} \cdot A} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{(\bar{T}_w - T)} = - \frac{\rho \cdot V \cdot c_p}{h_{ov,k} \cdot A} \ln(\bar{T}_w - T) \Big|_{T_1}^{T_2} \\ &= \frac{\rho \cdot V \cdot c_p}{h_{ov,k} \cdot A} \ln \frac{(\bar{T}_w - T_1)}{(\bar{T}_w - T_2)} \end{aligned}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:  $t_4 = 4\,512 \text{ s} \cong 75 \text{ min}$ .

Der Gesamtzyklus dauert entsprechend

$$\underline{t_z = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 = 205 \text{ min} = 3,4 \text{ h.}}$$

Die Reaktorleistung ergibt sich zu:

$$(x) \quad L_P = \frac{c_{1,0} \cdot V \cdot X}{t_z} = \frac{1 \cdot 5 \cdot 0,9}{3,4} = 1,32 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$



## 6.2 Halbkontinuierlich betriebene Reaktoren (Semi-Batch Reaktoren)

### 6.2.1 Umsatz im Semi-Batch-Reaktor

Eine stark exotherme Reaktion zweiter Ordnung wird aus Gründen der Prozesssicherheit in einem halbkontinuierlichen Reaktor durchgeführt. In einem  $10\text{-m}^3$ -Kessel werden  $3,5\text{ m}^3$  einer Lösung der Schlüsselkomponente  $A_1$  vorgelegt, und das gleiche Volumen der Lösung der Komponente  $A_2$  wird über 90 min mit konstanter Geschwindigkeit zudosiert. Die Konzentrationen beider Reaktanten sind gleich und betragen:  $c_{1,0} = c_{2,0} = 4\text{ kmol m}^{-3}$ . Im Anschluss an die Dosierphase wird der Reaktor absatzweise betrieben, bis ein Umsatz von  $X = 0,95$  erreicht ist.

Wie lange dauert der Gesamtvorgang (ohne Rüstzeit), wenn eine Temperatur von  $T = 65\text{ °C}$  eingehalten wird?

Reaktionsdaten:

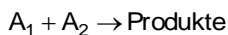
$$k_0 = 5 \cdot 10^9\text{ m}^3\text{ kmol}^{-1}\text{ s}^{-1}; \quad \frac{E_a}{R} = 10\,000\text{ K}$$

#### **Lösung:**

Bei der Reaktortemperatur von  $65\text{ °C}$  ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante zu  $k = 7,08 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3\text{ kmol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ . Die Damköhler-Zahl für den Dosiervorgang ist dann  $Da_d = 15,3$  (Gl. (6.33), Lehrbuch). Der Umsatz am Ende des Dosiervorgangs kann mit Gl. (6.34) des Lehrbuches abgeschätzt werden zu:  $X_d = 0,726$ . Die Konzentrationen betragen unter Berücksichtigung der Verdünnung:  $c_{1,0} = c_{2,0} = 0,548\text{ kmol m}^{-3}$ . Um den geforderten Umsatz von  $X = 0,95$  zu erreichen, muss die Konzentration der Reaktanten auf  $c_{1,a} = c_{2,a} = 0,1\text{ kmol m}^{-3}$  abgesenkt werden. Die Reaktionsdauer kann mit Beziehungen zur Auslegung von Satzreaktoren berechnet werden. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen sind ca. 193 min nötig, um den geforderten Umsatz zu erreichen, sodass sich die gesamte Reaktionsdauer von  $193\text{ min} + 90\text{ min} = 283\text{ min} = 4\text{ h}$  ergibt.

### 6.2.2 Auslegung eines Semi-Batch-Reaktors

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



mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit, sodass eine halbkontinuierliche Reaktionsführung eingesetzt werden muss, um Wärmeexplosionen zu vermeiden.

Die Reaktion wird in einem 1-m<sup>3</sup>-Kessel durchgeführt, in dem 0,6 m<sup>3</sup> einer Lösung der Komponente A<sub>1</sub> vorgelegt werden. Die Komponente A<sub>2</sub> wird über 180 min mit konstanter Geschwindigkeit zudosiert. Die Konzentration des Reaktanten A<sub>1</sub> beträgt  $c_{1,0} = 2 \text{ kmol m}^{-3}$ . Die Temperatur der Dosierlösung wird auf Reaktionstemperatur gehalten ( $T_R = 100 \text{ °C}$ ).

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

Weitere Daten:

$$A = 3,5 \text{ m}^2$$

$$h_{ov} = 0,8 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_R = -135\,000 \text{ kJ kmol}^{-1}$$

#### Lösung:

Im Reaktor befinden sich zu Reaktionsbeginn

$$n_{1,0} = V_0 \cdot c_{1,0} = 0,6 \text{ m}^3 \cdot 2 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} = 1,2 \text{ kmol}$$

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

$$\dot{n}_{2,d} = 1,667 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

zugeführt.

Die Wärmeentwicklung ergibt sich somit zu

$$\begin{aligned} \dot{Q}_r &= \dot{n}_{2,d} (-\Delta H_R) \\ &= 1,667 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \cdot 135\,000 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} = 22,5 \text{ kW} \end{aligned}$$

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

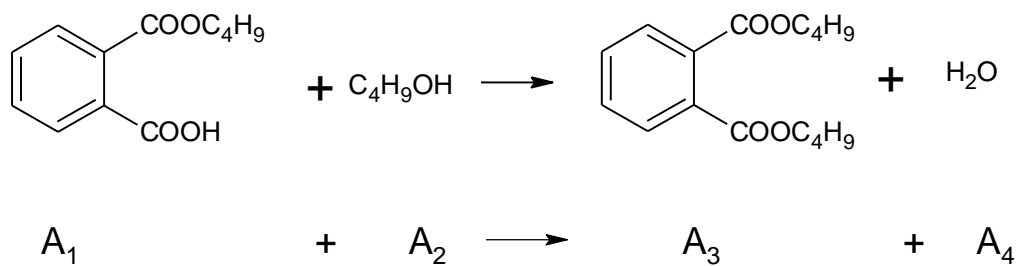
$$\dot{Q}_r = \dot{Q}_{ex} = h_{ov} A \cdot (T - \bar{T}_w) = 22,5 \text{ kW}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt eine Kühlmitteltemperatur von  $\bar{T}_w = 92 \text{ °C}$ .

## 6.3 Kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren

### 6.3.1 Herstellung von Dibutyl-Phthalate

Zur Herstellung von Dibutyl-Phthalat wird ein kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor mit einem Gesamtvolumen von  $1,6 \text{ m}^3$  eingesetzt. Monobutyl-Phthalat und Butanol werden im Stöchiometrischen als Ausgangsmaterial eingesetzt.



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

$$\begin{aligned}
 & \text{(i)} \quad -R_1 = k \cdot c_1 \cdot c_2 = k \cdot c_1^2 \\
 & \text{mit } k = 0,7628 \cdot 10^{11,695 - \frac{4515,9}{T}}; \quad T \text{ in K}
 \end{aligned}$$

Berechne die Leistung des Reaktors mit den folgenden Annahmen:

$$\begin{aligned}
 V &= 1,2 \text{ m}^3 \\
 \dot{V}_0 &= 0,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \\
 c_{1,0} &= c_{2,0} = 2,84 \text{ kmol m}^{-3} \\
 T &= 112 \text{ }^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

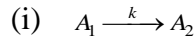
#### Lösung:

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

$$\begin{aligned}
 X^2 - X \left( 2 + \frac{1}{\text{Da I}} \right) + 1 &= 0 \\
 \text{Da I} &= k(112 \text{ }^\circ\text{C}) \cdot c_{1,0} \cdot t = 0,704 \cdot 2,84 \cdot 2 = 4 \\
 X &= 0,61 \\
 L_p &= \dot{V} \cdot c_{1,0} \cdot X = 0,6 \cdot 2,84 \cdot 0,61 = 1,04 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}
 \end{aligned}$$

### 6.3.2 Kinetik einer homogenen Flüssigphasen-Reaktion

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



Dazu wird der Umsatz in einem kRK bei zwei unterschiedlichen Durchsätzen gemessen.

Die Anfangskonzentration ist in beiden Versuchen gleich:  $c_{1,0} = 2,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ,  $c_{2,0} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ; das

Reaktionsvolumen beträgt 2 l.

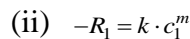
Folgende Ergebnisse werden gemessen:

$$a) \quad \dot{V}_0 = 0,1470 \frac{\text{l}}{\text{min}}: \quad X = 0,4$$

$$b) \quad \dot{V}_0 = 0,0424 \frac{\text{l}}{\text{min}}: \quad X = 0,8$$

#### Lösung:

Annahme:



Massenbilanz:

$$(iii) \quad -R_1 = \frac{V}{\dot{V}_0} c_{1,0} X = k \cdot c_1^m = k \cdot c_{1,0}^m (1 - X)^m$$

$$a) \quad \dot{V}_0 = 0,1470 \frac{\text{l}}{\text{min}}: \quad X = 0,4$$

$$c_1 = 1,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}; \quad -R_1 = 0,735 \frac{\text{mol}}{\text{l min}}$$

$$b) \quad \dot{V}_0 = 0,0424 \frac{\text{l}}{\text{min}}: \quad X = 0,8$$

$$c_1 = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}; \quad -R_1 = 0,0424 \frac{\text{mol}}{\text{l min}}$$

Abschätzen der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten

$$(iv) \quad -R_1 = k \cdot c_1^m \Rightarrow \ln(-R_1) = \ln(k) + m \ln(c_1)$$

$$(v) \quad m = \frac{\ln(-R_1)_a - \ln(-R_1)_b}{\ln(-c_1)_a - \ln(-c_1)_b} = 0,5;$$

$$\ln(k) = -2,81 \Rightarrow k = 0,06 \frac{\text{mol}^{1/2}}{\text{l}^{1/2} \text{ min}}$$

### 6.3.3 Kinetik einer homogenen Gasphasenreaktion

Ein Kohlenwasserstoff soll thermisch zu Molekülen niedriger Molmasse gecrackt werden. Kinetische Untersuchungen werden in einem kleinen kontinuierlich betriebenen Reaktor ( $V = 0,1 \text{ l}$ ) bei konstantem Druck durchgeführt, dessen Verhalten einem idealen Rührkesselreaktor entspricht.

Die Stöchiometrie ist durch folgende Gleichung angegeben:



Bei unterschiedlichen Durchsätzen werden die folgenden Konzentrationen des eingesetzten Reaktanten am Reaktorausgang,  $c_{1,a}$  gemessen:

$\dot{n}_{1,0}$ [mmol/h]	$c_{1,a}$ [mmol/l]
300	16
1 000	30
3 000	50
5 000	60

Die Konzentration des (reinen) Kohlenwasserstoffs beträgt  $c_{1,0} = 100 \text{ mmol/l}$ ; das Reaktionsvolumen entspricht dem Reaktorvolumen:  $V = V_R = 0,1 \text{ l}$ .

Gesucht wird die Formalkinetik zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse.

#### **Lösung:**

Es handelt sich um eine Reaktion mit Volumenzunahme. Der Dilatationskoeffizient ergibt sich nach Gl. (5.44) zu:

$$(ii) \quad \alpha = \frac{\dot{V}_{x=1} - \dot{V}_0}{\dot{V}_0} = \frac{5-1}{1} = 4$$

Die Bilanz für den stationären kRK ist im Folgenden wiedergegeben:

$$(ii) \quad \dot{n}_{1,0} = \dot{n}_{1,a} + V \cdot (-R_1)$$

$$X = \frac{\dot{n}_{1,0} - \dot{n}_{1,a}}{\dot{n}_{1,0}} = \frac{V}{\dot{n}_{1,0}} (-R_1)$$

$$(iii) \quad X = \frac{\dot{V}_0 c_{1,0} - \dot{V}_a c_{1,a}}{\dot{V}_0 c_{1,0}} = 1 - \frac{c_{1,a} \dot{V}_0 (1 + \alpha X)}{\dot{V}_0 c_{1,0}} = 1 - \frac{c_{1,a}}{c_{1,0}} (1 + \alpha X)$$

$$= \frac{1 - \frac{c_{1,a}}{c_{1,0}}}{1 + \alpha \cdot \frac{c_{1,a}}{c_{1,0}}} = \frac{V}{\dot{n}_{1,0}} (-R_1)$$

$$(iii) \quad (-R_1) = \frac{\dot{n}_{1,0}}{V} X$$

Damit können der Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden:

$\dot{n}_{1,0}$ [mmol/h]	$c_{1,a}$ [mmol/l]	X [-]	$-R_1$ [mmol/(l h)]
300	16	0,512	1 540
1 000	30	0,318	3 180
3 000	50	0,167	5 000
5 000	60	0,118	5 880

Die so ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit ist in der folgenden Abbildung 6.3.3a in Abhängigkeit von der Reaktantenkonzentration im Reaktor dargestellt ( $c_{1,a} = c_1$ )

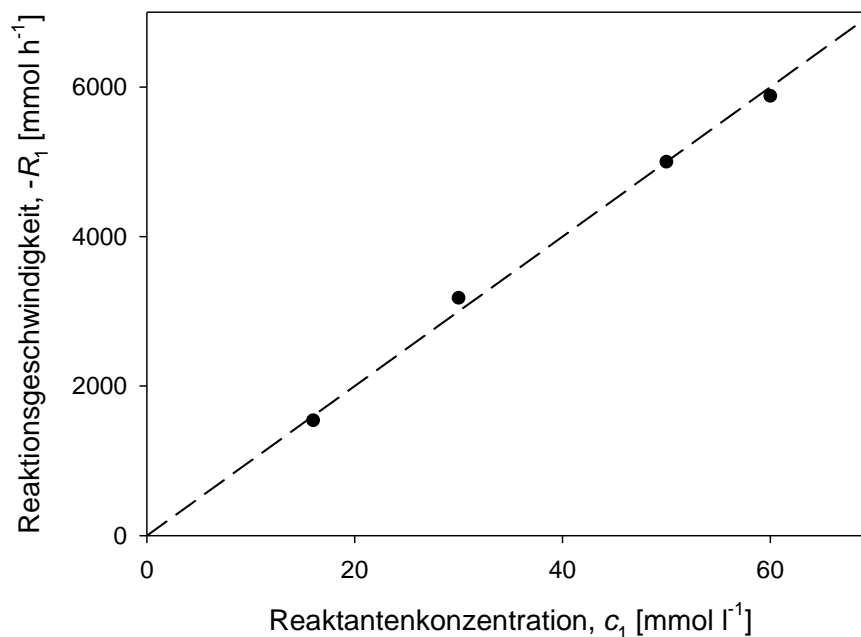


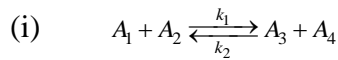
Abb. 5.3.3.a: Zur Bestimmung der Reaktionsordnung.

Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktantenkonzentration. Die Kinetik kann somit durch eine Formalkinetik erster Ordnung beschrieben werden:

$$-R_1 = k \cdot c_1; \quad k = 100 \text{ h}^{-1}$$

### 6.3.4 Leistung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors

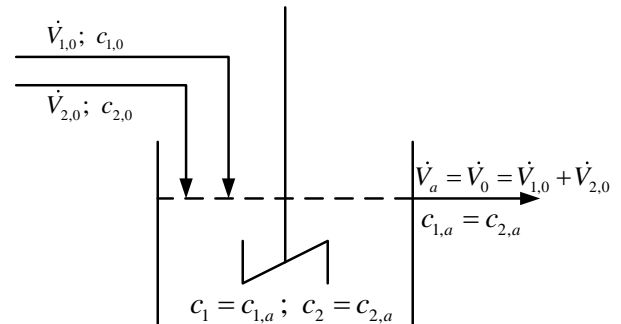
Eine reversible Reaktion wird in einem kRK durchgeführt. Die Reaktion ist volumenbeständig. Die Reaktanten werden getrennt mit identischen Volumenströmen zugeführt. Folgende Daten sind bekannt:



$$k_1 = 7 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol min}}; \quad k_2 = 3 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol min}}$$

$$c_{1,0} = 1,6 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}; \quad c_{2,0} = 2,8 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

(ii)  $V = 0,120 \text{ m}^3$   
 $X = X_1 = 0,75$



Man bestimme die Produktionsleistung des Reaktors.

#### Lösung:

$$\rho = \text{const.}; \quad \dot{V}_{1,0} = \dot{V}_{2,0} = 0,5 \dot{V}_0$$

Stoffbilanzen:

$$0,5 \dot{V} c_{1,0} = \dot{V} c_1 + V (k_1 c_1 c_2 - k_2 c_3 c_4)$$

$$0,5 \dot{V} c_{2,0} = \dot{V} c_2 + V (k_1 c_1 c_2 - k_2 c_3 c_4)$$

$$\dot{V} c_3 = V (k_1 c_1 c_2 - k_2 c_3 c_4)$$

$$L_P = \dot{V} c_3: \text{Reaktorleistung}$$

$$c_1 = 0,5 c_{1,0} X$$

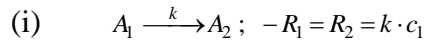
$$c_2 = 0,5 (c_{2,0} - c_{1,0} X)$$

$$\begin{aligned} L_P &= V \left\{ k_1 \left[ 0,5 c_{1,0} (1 - X) \right] 0,5 (c_{2,0} - c_{1,0} X) - k_2 (0,5 c_{1,0} X)^2 \right\} \\ &= 0,25 \cdot 0,120 \cdot \left[ 7 \cdot 1,6 \cdot (1 - 0,75) \cdot (2,8 - 1,6 \cdot 0,75) - 3 \cdot 1,6^2 \cdot 0,75^2 \right] \\ &= 4,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{min}} \end{aligned}$$



### 6.3.5 Autotherme Reaktionsführung eines kontinuierlichen Rührkessels

Ein kRK soll für eine Leistung von  $L_p = 1,26 \text{ kmol/h}$  ausgelegt werden. Die Reaktion ist irreversibel und verläuft nach erster Ordnung.



Die maximal zulässige Temperatur beträgt  $95^\circ\text{C}$ , 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 Wärmezufuhr oder -abfuhr 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:

$$k = 4 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-7900}{T}\right); \quad \text{s}^{-1}; \quad -\Delta H_R = 1,67 \cdot 10^5 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}$$

$$\rho \cdot c_p = 4200 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3 \text{K}}; \quad c_{1,0} = 1 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$T'_0 = 15^\circ\text{C} \quad \text{Zulauftemperatur der Reaktionslösung}$$

Wie hoch ist die maximale Leistung des Reaktors?

#### **Lösung:**

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

$$V = \frac{L_{p,v}}{k(T_{\max}) c_{1,0} (1-X)} \Rightarrow V = \frac{1,26}{6,842 \cdot 1 \cdot 0,1} = 1,84 \text{ m}^3$$

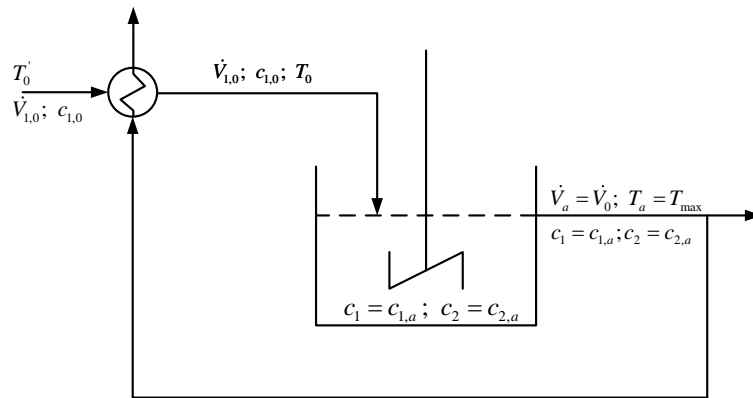
$$\dot{V}_0 = \frac{L_{p,v}}{c_{1,0} X} = 1,4 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Der Reaktor soll 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.

$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H_R) \cdot c_{1,0}}{\rho \cdot c_p} X = \Delta T_{\text{ad}} X$$

$$T_0 = T - \Delta T_{\text{ad}} X; \quad \Delta T_{\text{ad}} = 39,8^\circ\text{C}; \quad T_0 = 59^\circ\text{C}$$

Das Reaktionsgemisch muss also vor Eintritt in den Reaktor von 15 °C auf die notwendige Temperatur von  $T_0 = 59$  °C aufgeheizt werden. Dies kann sinnvollerweise mithilfe eines Teils der heißen Produktlösung geschehen, wie in der folgenden Skizze angedeutet.



### 6.3.6 Auslegung eines kontinuierlichen Rührkessels für eine endotherme Reaktion

Eine endotherme Reaktion erster Ordnung soll in einem kRK durchgeführt werden. Gefordert wird ein Umsatz von  $X = 0,85$ . Reaktor und Reaktionsdaten:

$$\begin{aligned}
 r &= k \cdot c_1 \\
 k &= k_0 \exp\left(\frac{-7200}{T}\right) \text{ s}^{-1}; \quad k_0 = 4,57 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad \Delta H_R = 19460 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}; \\
 \rho \cdot c_p &= 2000 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3 \text{ K}}; \quad c_{1,0} = 2,0 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}; \\
 \dot{V}_0 &= 2,4 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}; \quad V = 2,0 \text{ m}^3; \quad T_0 = 290 \text{ K}; \\
 h_{\text{ov}} &= 0,75 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2 \text{ K}}; \quad A = 7,9 \text{ m}^2
 \end{aligned}$$

*Gesucht ist die Reaktortemperatur  $T$  und die mittlere Temperatur des Wärmeträgers.*

#### **Lösung:**

Um einen Umsatz von  $X = 0,85$  zu gewährleisten, muss eine Damköhler-Zahl von

$$Da I = k \cdot \tau = \frac{X}{1-X} \Rightarrow Da I = 5,67$$

eingehalten werden.

Mit der vorgegebenen Raumzeit von  $\tau = V/\dot{V}_0 = 0,833 \text{ h}$  ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k = \frac{Da I}{\tau} \Rightarrow k = 6,8 \text{ h}^{-1} = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1},$$

sodass bei einer Temperatur von

$$T = \frac{E_a/R}{\ln(k_0) - \ln(k)} \Rightarrow T = \frac{7200 \text{ K}}{13,03 - (-6,27)} = 373 \text{ K}$$

gearbeitet werden muss.

Die adiabate Temperaturerniedrigung berechnet sich zu

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{c_{1,0} \cdot (-\Delta H_r)}{\rho \cdot c_p} = \frac{2 \cdot 19460}{2000} = -19,46 \text{ K}$$

und die Stanton-Zahl zu

$$St = \frac{h_{ov} A}{\dot{V} \rho c_p} \Rightarrow St = 4,444 .$$

Mit Gl. (6.52) bis (6.54) folgt für die Temperatur des Wärmeträgers  $\boxed{\bar{T}_w = 395,4 \text{ K}}$

### 6.3.7 Auslegen eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors

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

$$\begin{array}{ll}
 A_1 + A_2 \rightarrow \text{Produkte} & \Delta H_R = -100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\
 \frac{E}{R} = 10\,500 \text{ K} & \rho c_p = 2\,000 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \\
 n = 2 & k_0 = 2,18 \cdot 10^9 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol s}}
 \end{array}$$

Die Zulaufkonzentrationen betragen  $c_{1,0} = c_{2,0} = 4,2 \text{ kmol/m}^3$ , die Temperatur am Eingang beträgt  $T_0 = 300 \text{ K}$ .

Es wird ein Umsatz von  $X = 0,75$  gefordert. Die Reaktortemperatur ist auf  $350 \text{ K}$  begrenzt.

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

#### Reaktordaten:

$$V = 10 \text{ m}^3; \quad A = 20 \text{ m}^2; \quad h_{ov} = 500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

#### Lösung:

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

$$(i) \quad DaI = k \cdot c_{1,0}^{m-1} \cdot \tau = \frac{X}{(1-X)^m} \quad (\text{Gl. (6.42)})$$

Für eine Reaktion 2. Ordnung folgt:

$$(ii) \quad DaI = k \cdot c_{1,0} \cdot \tau = \frac{X}{(1-X)^2}; \quad DaI = 12 \quad (X = 0.75)$$

Um eine möglichst hohe Reaktorleistung zu gewährleisten, soll bei der Maximaltemperatur gearbeitet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ergibt sich damit zu:  $k = 2,18 \cdot 10^9 \exp(10500/350) = 0,204 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-3} \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , sodass eine mittlere Verweilzeit von  $\tau = 12 / (4,2 \cdot 0,204 \cdot 10^{-3}) = 14 \cdot 10^3 \text{ s} = 3,89 \text{ h}$  eingehalten werden muss. Der volumetrische Durchsatz ist dann  $\dot{V}_0 = V / \tau = 2,57 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , was einer Reaktorleistung von  $L_p = \dot{V}_0 \cdot c_{1,0} \cdot X = 8,1 \text{ kmol h}^{-1}$  (mit  $S_{3,1} = 1$ ) entspricht.

Die effektive Kühltemperatur,  $T_c$  und die mittlere Kühlmitteltemperatur,  $\bar{T}_w$  wird mit Hilfe der Beziehungen (6.51 bis (6.54) berechnet.

$$(iii) \quad T_c = T - \frac{\Delta T_{ad}}{(1+St)} = 350 - \frac{210}{1+7} = 330 \text{ K}$$

und

$$(iv) \quad \bar{T}_w = \frac{T_c(1+St) - T_0}{St} = 334,6 \text{ K}$$

In der folgenden Abbildung ist das Ergebnis nochmals graphisch dargestellt. Der Schnittpunkt zwischen den Kurven der Wärmeerzeugung und Wärmeabführung entspricht dem stabilen Arbeitspunkt des Reaktors (vgl. Gl 6.56).

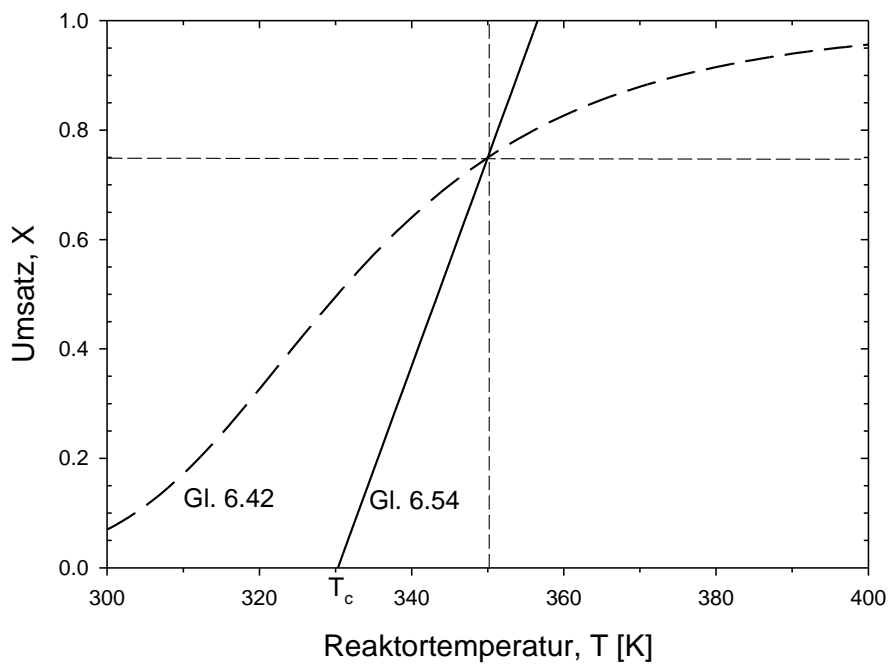


Abb. 6.3.7a: Arbeitspunkt des kontinuierlichen Rührkesselreaktors.

### 6.3.8 Arbeitsbereiche eines autothermen kontinuierlichen Rührkessels

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

Reaktor und Reaktionsdaten:

$$r = k \cdot c_1$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-7200}{T}\right) \text{ s}^{-1}; \quad k_0 = 4,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1};$$

$$\Delta H_R = -77850 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}; \quad \rho = 980 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3};$$

$$c_p = 3,986 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}; \quad c_{1,0} = 4,74 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3};$$

$$\dot{V}_0 = 6,0 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}; \quad V = 5,0 \text{ m}^3; \quad T_0 = 298 \text{ K}$$

*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

$$X_r = \frac{k_0 \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}{1 + k_0 \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}.$$

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

$$X_{\text{ex}} = \frac{T - T_0}{\Delta T_{\text{ad}}}.$$

Die Arbeitspunkte im Reaktor sind durch die Schnittpunkte gegeben, für die  $X_r = X_{\text{ex}}$  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.

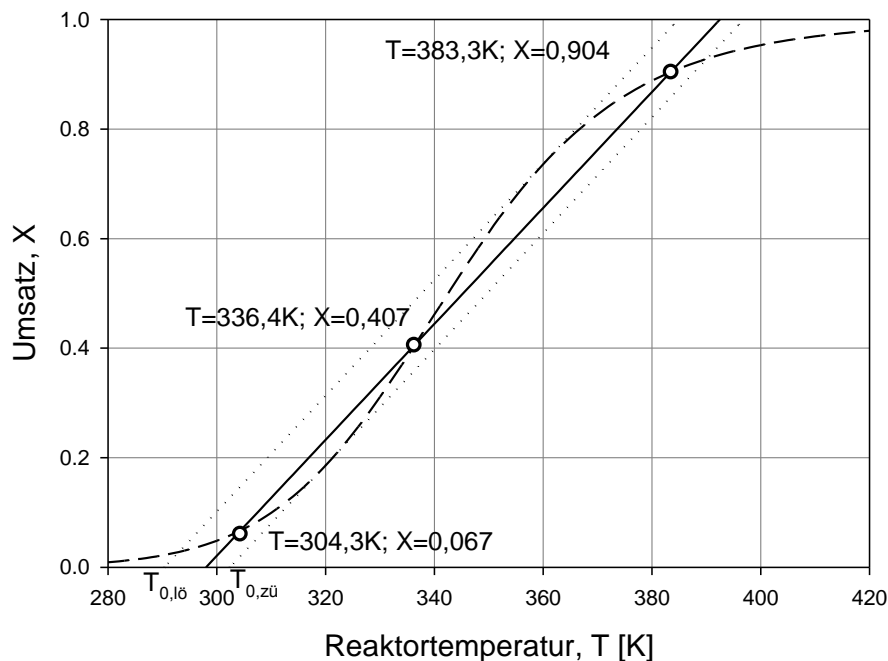


Abb. 5.3.8a: Arbeitspunkte eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors.

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“ Arbeitspunkt ergibt sich bei einem Umsatz von  $X_{zü}=0,184$  und der Temperatur von  $319,8$  K. Geringe Erhöhungen der Zulauftemperatur führen zum Zünden des Reaktors, der nach einer Übergangszeit einen oberen Arbeitspunkt erreicht mit  $X=0,929$  und  $T=390,1$  K.

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  $T_{0,lö}=290,3$  K erreicht, bei der sich ein „kritischer“ Umsatz von  $X_{lö}=0,743$  und eine Reaktortemperatur von  $T_{lö}=360,5$  K einstellt. Kleine Verringerungen der Zulauftemperatur führen zum Verlöschen des Reaktors auf den unteren Arbeitspunkt mit  $X=0,028$  und  $T=293$  K.

Umsätze zwischen  $0,184 < X < 0,743$  sind daher bei autothermer Fahrweise nicht einstellbar. Die Situation ist in Abb. 6.3.8b illustriert.



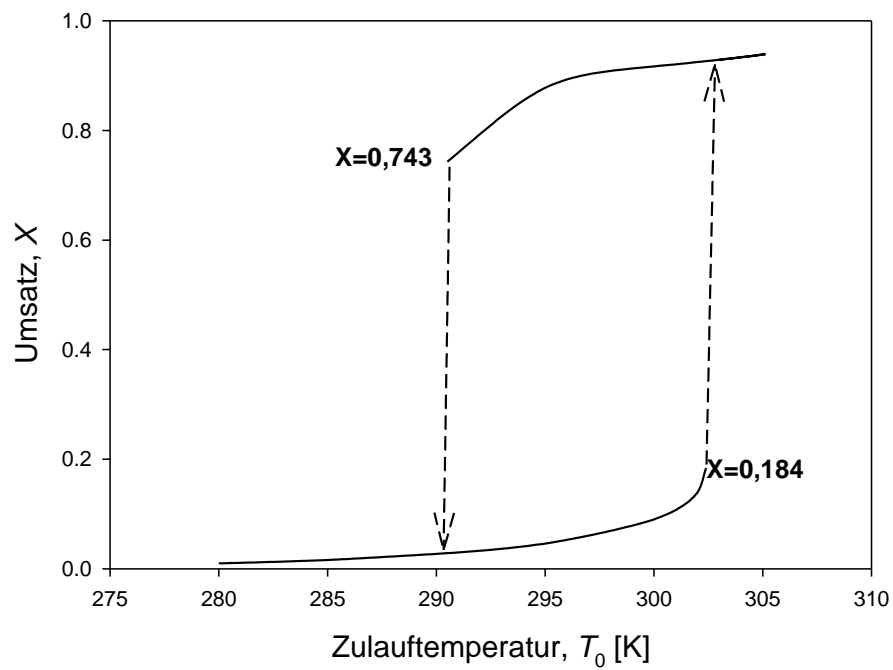


Abb.6.8.3b: Zünd-/Löschverhalten des kontinuierlichen Rührkesselreaktors

### 6.3.9 Auslegung eines kontinuierlichen Rührkessels für eine exotherme Reaktion

Ein kRK soll so ausgelegt werden, dass der Umsatz der in Aufgabe 5.3.8 vorgestellten Reaktion 50 % ( $X_{st} = 0,5$ ) 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 Kriterium ergibt sich die folgende Ungleichung für eine Reaktion m-ter Ordnung:

$$(i) \quad S_{st}' \cdot X_{st} < (1 + St) \left( 1 + \frac{m \cdot X_{st}}{1 + X_{st}} \right)$$

Sind die Steigungen der Wärmeabfuhrgeraden und der Tangente am Wendepunkt nur wenig verschieden, so kann es zu oszillatorischen Instabilitäten kommen (vgl. Aufgabe 6.3.11), die vermieden werden, wenn die Bedingung in Gl. (ii) eingehalten wird.

$$(ii) \quad S_{st}' \cdot X_{st} < \left( 2 + St + \frac{m \cdot X_{st}}{1 + X_{st}} \right)$$

$$(iii) \quad \text{mit } S_{st}' = \Delta T_{ad} \frac{E}{R T_{st}^2}$$

Mit  $X_{st}$  und  $T_{st}$  werden Umsatz und Temperatur am stationären Arbeitspunkt bezeichnet. Die in Gl. (ii) definierte Größe  $S_{st}'$  entspricht dem Wärmeerzeugungspotential, das für absatzweise betriebene RK und ideale Strömungsrohrreaktoren definiert wurde (vgl. Abschnitt 7.2).

*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  $h_{ov} = 0,5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  angenommen werden kann.*

#### Lösung:

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

Mit

$$(iv) \quad X_{st} = \frac{k_0 \cdot \tau \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_{st}}\right)}{1 + k_0 \cdot \tau \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_{st}}\right)}$$

Daraus folgt für die stationäre Reaktortemperatur:

$$(v) \quad T_{st} = \frac{E_a/R}{\ln(k_0 \cdot \tau) + \ln[(1 - X_{st})/X_{st}]}$$

Für den im vorliegenden Fall geforderten Umsatz von  $X_{st} = 0,5$  sollte bei einer Reaktortemperatur von  $T_{st} = 342,5$  K gearbeitet werden.

Um zu überprüfen, ob der Arbeitspunkt nicht im Hysteresebereich liegt, werden die Zahlenwerte in Gl (i) eingesetzt.

Nach Gl (ii) folgt:  $S'_{st} = 94,5 \cdot 7200 / (342,5)^2 = 5,7$  und

$$5,7 \cdot 0,5 = 2,85 < 2 + 1 + 1 = 4$$

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. Gl6.52):

$$(vi) \quad A = (\dot{V}_0 \rho_0 c_{p,0}) / h_{ov} = 13 \text{ m}^2$$

Um die stationäre Reaktortemperatur unter den gegebenen Bedingungen bei  $T_{st}=342,5$ K zu halten muss die effektive Kühltemperatur  $T_c$  berechnet werden. Sie ergibt sich nach Gl. 6.53 zu:

$$(vii) \quad T_c = T_{st} - \frac{\Delta T_{ad} \cdot X_{st}}{1 + St}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:  $T_c=318,9$ K. Da die Zulauftemperatur  $T_0=298$ K beträgt, wird eine mittlere Temperatur des Wärmeträgers von  $\bar{T}_w = (1 + St) \cdot T_c - T_0 = 339,8$  K gefordert.

Die Verhältnisse sind in Abb. 6.3.9a veranschaulicht.

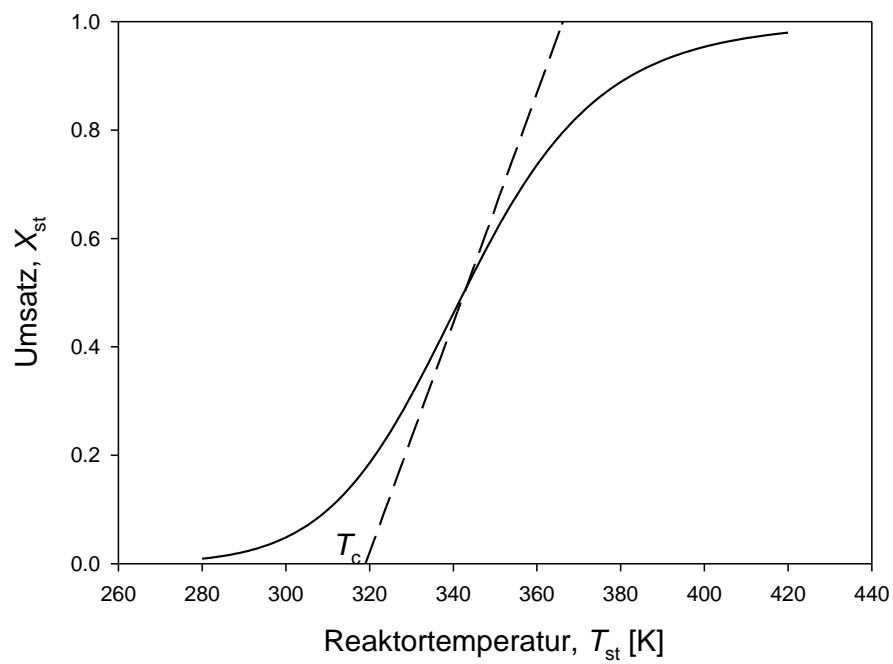


Abb. 6.3.9.a: Arbeitspunkt des kontinuierlichen Rührkesselreaktors.

### 6.3.10 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:

$$(i) \quad \begin{aligned} -\frac{dn_1}{dt} &= -R_1 \cdot V + \dot{n}_{1,0} - \dot{n}_{1,a} \\ -V \frac{dc_1}{dt} &= -R_1 \cdot V + \dot{V}_0 C_{1,0} - \dot{V}_a c_1 \quad (c_{1,a} = c_1) \end{aligned}$$

Der Index "a" steht für „Reaktorausgang“.

Für einfache volumenbeständige Reaktionen und nach Einführen einer dimensionslosen, auf die Raumzeit bezogenen Zeit folgt:

$$(ii) \quad \begin{aligned} \dot{V}_0 &= \dot{V}_a; \quad \theta = t/\tau; \quad f_1 = \frac{c_1}{c_{1,0}} \\ \frac{df_1}{d\theta} &= \frac{R_1}{c_{1,0}} \tau + \left(1 - \frac{c_1}{c_{1,0}}\right) \end{aligned}$$

Unter Annahme einer irreversiblen Reaktion m-ter Ordnung folgt:

$$(iii) \quad \frac{df_1}{d\theta} = \frac{R_1}{c_{1,0}} k \cdot \tau \cdot c_{1,0}^{m-1} f_1 + (1 - f_1) = DaI \cdot f_1^m + (1 - f_1)$$

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

$$(iv) \quad (C_w + mc_p) \frac{dT}{dt} = \dot{V}_0 \cdot \rho_0 c_{p0} \cdot T_0 - \dot{V}_a \cdot \rho_a c_{p,a} \cdot T + h_{ov} \cdot A (\bar{T}_w - T) + V \sum_j (r_j \cdot (-\Delta_r H_j))$$

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 ( $C_w \ll m \cdot c_p$ ), 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:

$$(iv) \quad V \rho_0 c_{p,0} \frac{dT}{dt} = \dot{V}_0 \cdot \rho_0 c_{p,0} \cdot (T_0 - T) + h_{ov} \cdot A (\bar{T}_w - T) + V (-R_1) (-\Delta_r H_j)$$

$$\frac{dT}{d\theta} = (1 + St) \cdot (T_c - T) + \Delta T_{ad} \cdot \frac{-R_1}{c_{1,0}} \tau$$

$$\text{mit } St = \frac{h_{ov} \cdot A}{\dot{V}_0 \cdot \rho_0 c_{p,0}}; \quad T_c = \frac{T_0 + St \cdot \bar{T}_w}{1 + St}$$

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 Trajektorie 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 Überspringen 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. 6.15, 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. 6.15a). Der zeitliche Temperaturverlauf ist in Abb. 6.15b 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. 6.3.10 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 6.3.11). Unter den in Abb. 6.3.10a 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 Überspringen der

Reaktortemperatur kommen, wenn von anfänglich hohen Konzentrationen und Temperaturen ausgegangen wird. In Abb. 6.3.10b 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.

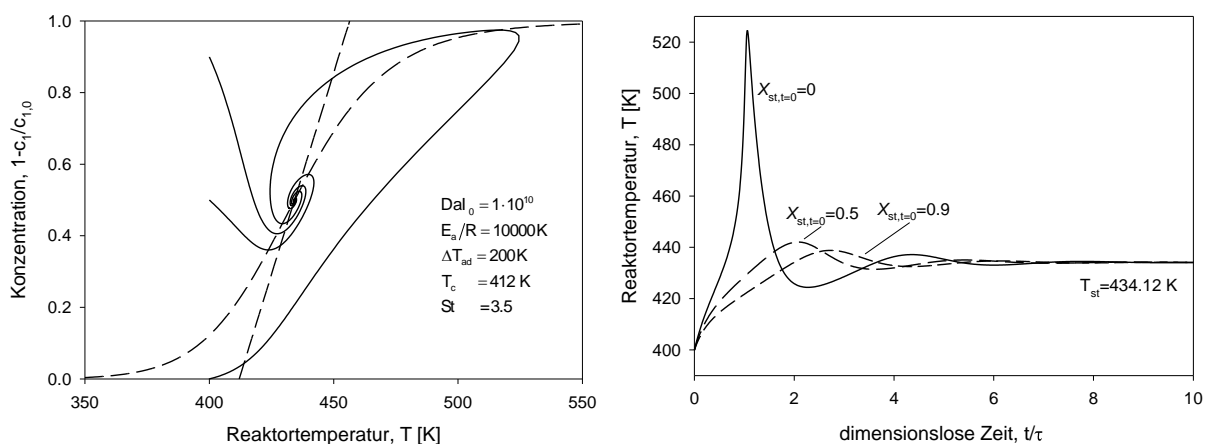


Abb. 6.16a. Anfahrverhalten eines kontinuierlicher Rührkesselreaktors bei Reaktionen mit einem stabilen Arbeitspunkt:  $X_{st}=0,498$ ;  $T_{st}=434,1$ K. Phasendiagramm (links). Zeitlicher Temperaturverlauf bei unterschiedlichen stationären Anfangsumsätzen (rechts)

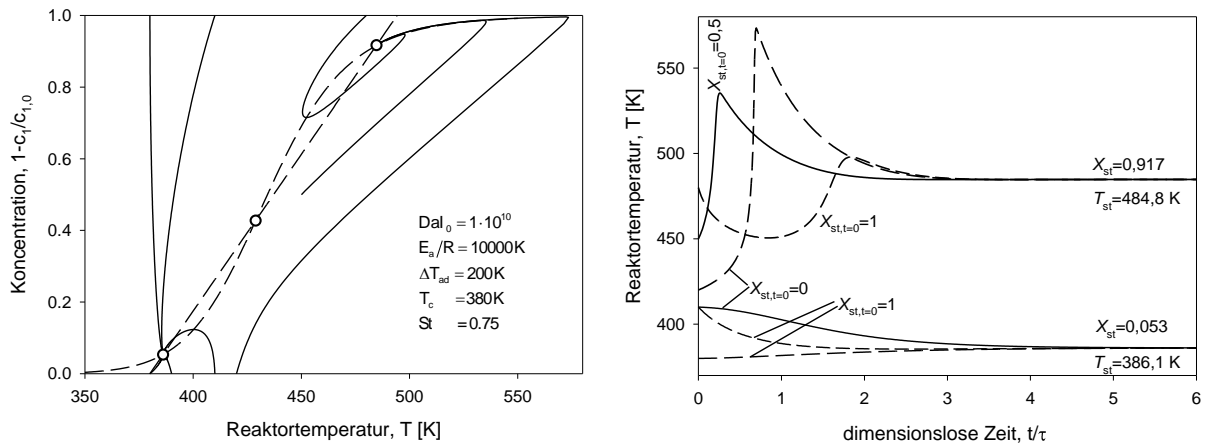


Abb. 6.16b. Anfahrverhalten eines kontinuierlicher Rührkesselreaktoren bei Reaktionen mit einem zwei stabilen Arbeitspunkten:  $X_{st,1}=0,053$ ;  $T_{st,1}=386,1$ K;  $X_{st,2}=0,917$ ;  $T_{st,2}=484,8$ K; instabiler Arbeitspunkt:  $X_{st,2}=0,427$ ;  $T_{st,2}=428,9$ K. Phasendiagramm (links). Zeitlicher Temperaturverlauf bei unterschiedlichen stationären Anfangsumsätzen (rechts).



### 6.3.11 Oszillatorisches Verhalten kontinuierlicher Rührkesselreaktoren

Wie in Abschnitt 6.4 und in den Aufgaben 6.3.8 bis 6.3.10 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 (i) eingehalten werden, nach der die Steigung der Abfuhrgeraden im gesamten Umsatzbereich steiler ist als die der Wärmeerzeugungskurve (vgl. Aufgabe 6.3.9). Die Bedingung gilt allgemein für irreversible Reaktionen m-ter Ordnung.

$$(i) \quad S_{st} \cdot X_{st} < (1 + St) \left( 1 + \frac{m \cdot X_{st}}{1 + X_{st}} \right) \quad \text{mit} \quad S_{st} = \Delta T_{ad} \frac{E}{R T_{st}^2}$$

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. 6.3.11a gezeigt. Konzentrationen und Temperatur ändern sich Gegenläufig. In dem in Abb. 6.3.11a liegt die Periodenlänge bei etwa fünf mittleren Verweilzeiten.

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

$$(ii) \quad S_{st} \cdot X_{st} < \left( 2 + St + \frac{m \cdot X_{st}}{1 + X_{st}} \right)$$

Für die Berechnungen der in Abb. 6.3.11a und b gezeigten Kurven wurden die folgenden Bedingungen zugrunde gelegt:

$$DaI_0 = k_0 \cdot \tau = 1 \cdot 10^{10}; \quad E / R = 10000$$

$$\Delta T_{ad} = 200 K; T_c = 402 K; St = 2$$

Als Schnittpunkt zwischen dem aus der Kinetik berechneten stationären Umsatz,  $X_r$  (Gl. 6.55) und dem Umsatz, der sich aus der Wärmeabfuhr,  $X_{ex}$  (Gl. 6.53) ergibt, lässt sich der

Arbeitspunkt errechnen zu:  $X_{st}=0,595$ ,  $T_{st}=441,64\text{K}$ . Der Arbeitspunkt und die Kurven (gestrichelt) sind in Abb. 6.3.11b eingezeichnet. Für den Arbeitspunkt ist zwar die Ungleichung (i), nicht aber (ii) erfüllt:

$$S_{st} \cdot X_{st} = 10,254 \cdot 0,595 = 6,10$$

$$(1+S_{st}) \left( 1 + \frac{m \cdot X_{st}}{1+X_{st}} \right) = (1+2) \left( 1 + \frac{0,595}{1-0,595} \right) = 7,41$$

$$2+S_{st} + \frac{m \cdot X_{st}}{1+X_{st}} = 2+2 + \frac{0,595}{1-0,595} = 5,47$$

Da im vorliegenden Fall  $S_{st} \cdot X_{st} > \left( 2+S_{st} + \frac{m \cdot X_{st}}{1+X_{st}} \right)$  ist, kommt es zu den beobachteten

Oszillationen.

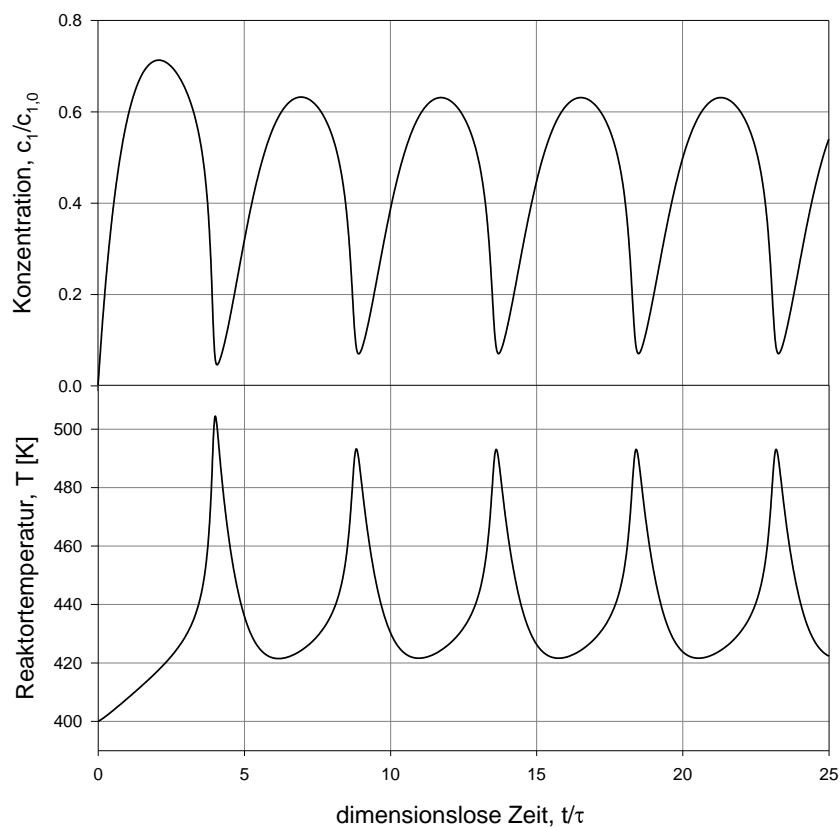


Abb. 6.3.11a: Oszillatorisches Verhalten eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors (vgl. Text).

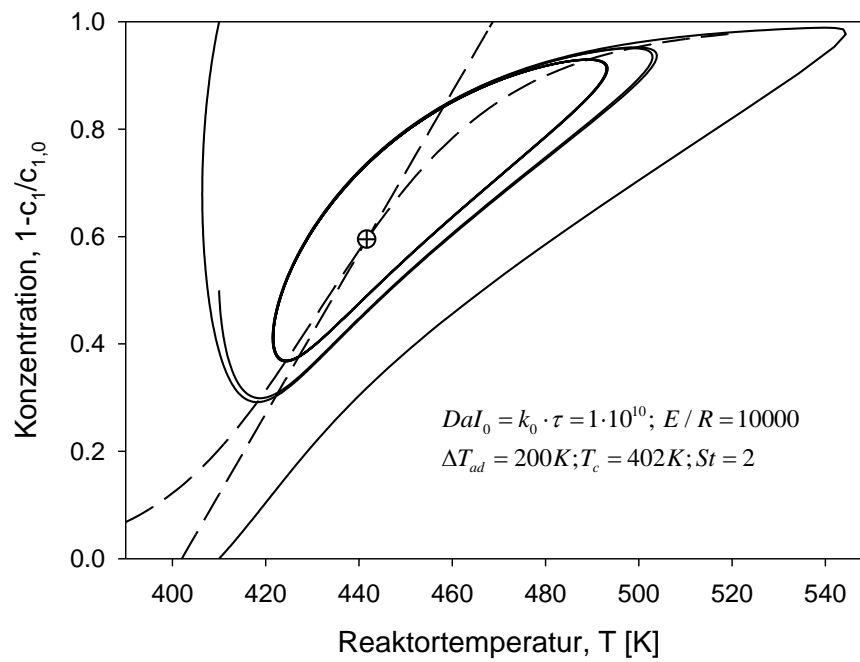
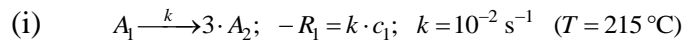


Abb. 6.3.11b: Phasendiagramm eines oszillierenden Rührkesselreaktors (vgl. Text).

## 6.4 Ideale Strömungsrohrreaktoren (SR)

### 6.4.1 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:



Am Reaktoreingang wird der Reaktantenstrom ( $\dot{n}_{1,0}$ ) mit Inertgas ( $\dot{n}_I$ ) vermischt.

Welche Raumzeit ist zum Erreichen eines Umsatzes am Reaktorausgang von  $X_a = 0,8$ , notwendig, wenn

$$a) \quad \frac{\dot{n}_{1,0}}{\dot{n}_I} = \frac{1}{1} \quad \text{und}$$

$$b) \quad \frac{\dot{n}_{1,0}}{\dot{n}_I} = \frac{1}{100}$$

ist.

#### Lösung:

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

$$(i) \quad \tau = \frac{V}{\dot{V}_0} = c_{1,0} \int_0^{X_a} \frac{dX}{-R_1} = c_{1,0} \int_0^{X_a} \frac{dX}{k c_1}$$

Die Konzentration ist abhängig vom Umsatz und ergibt sich zu:

$$(ii) \quad c_1 = \frac{\dot{n}_1}{\dot{V}} = \frac{\dot{n}_{1,0} (1-X)}{\dot{V}_0 (1+\alpha X)}; \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\dot{V}_{X=1} - \dot{V}_0}{\dot{V}_0}$$

$$(iii) \quad \begin{aligned} \tau &= c_{1,0} \int_0^{X_a} \frac{dX}{k c_1} \\ &= c_{1,0} \int_0^{X_a} \frac{(1+\alpha X)}{k c_{1,0} (1-X)} dX = \frac{1}{k} \int_0^{X_a} \frac{(1+\alpha X)}{(1-X)} dX \end{aligned}$$

Nach Integration:

$$(iv) \quad Da \quad I = k \tau = -(1+\alpha) \ln(1-X_a) - \alpha \cdot X_a$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

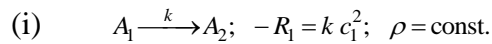
$$a) \quad \alpha = \frac{4-2}{2} = 1 \quad \Rightarrow \tau = 242 \text{ s}$$

$$b) \quad \alpha = \frac{103-1}{101} = \frac{2}{101} \approx 0 \quad \Rightarrow \tau = 161 \text{ s}$$

**6.4.2 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?

**Lösung:**

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

$$(ii) \quad \begin{aligned} Da I_{\text{kRK}} &= k c_{1,0} \tau_{\text{kRK}} = \frac{X_a}{(1 - X_a)^2}; \\ Da I_{\text{kRK}} &= \frac{0,5}{(1 - 0,5)^2} = 2 \end{aligned}$$

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

$$(iii) \quad \begin{aligned} \tau_{\text{SR}} &= \frac{V}{\dot{V}_0} = c_{1,0} \int_0^{X_a} \frac{dX}{-R_1} = c_{1,0} \int_0^{X_a} \frac{dX}{k c_{1,0}^2 (1 - X)^2} \\ \Rightarrow Da I_{\text{SR}} &= k c_{1,0} \tau_{\text{SR}} = \int_0^{X_a} \frac{dX}{(1 - X)^2} = \frac{1}{1 - X_a} \end{aligned}$$

Mit  $Da I_{\text{SR}} = Da I_{\text{kRK}}$  folgt, dass im SR ein Umsatz von  $X_a = \frac{2}{3} = 0,667$  erreicht werden kann.

### 6.4.3 Adiabate Spaltung von Buten in einem Rohrreaktor (SR)

Die Spaltung von Buten zu Butadien soll adiabatisch in einem Steam-Cracker durchgeführt werden (vgl. Beispiel 6.11). Die Eingangsströme betragen:

$$\dot{n}_{1,0} = 1 \text{ kmol h}^{-1} \quad \text{Buten}$$

$$\dot{n}_1 = 10 \text{ kmol h}^{-1} \quad \text{Wasserdampf als Inertgas}$$

Die Eingangstemperatur beträgt  $T_0 = 923 \text{ K}$ , und der Gesamtdruck kann einheitlich zu  $0,1 \text{ MPa}$  angenommen werden.

Die Reaktionsenthalpie wird zu  $\Delta H_R = 126 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben, und die spezifische Wärme beträgt im betrachteten Temperaturbereich  $\bar{c}_p = 2,2 \frac{\text{kJ}}{\text{K kg}}$ .

Man berechne die Raumzeit für einen Butenumsatz von 50 % ( $X_a = 0,5$ ). Die kinetischen Beziehungen können aus Beispiel 6.11 übernommen werden.

#### Lösung:

Die Raumzeit ergibt sich nach Gl. (5.62):

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{V}{\dot{V}_0} = c_{1,0} \int_0^{X_a} \frac{dX}{-R_1} \\ \text{(i)} \quad &= \frac{1}{R T_0} \frac{1}{k_0} \int_0^{X_a} \frac{dX}{\exp \left[ -\frac{\frac{E}{R}}{(T_0 + \Delta T_{ad} X)} \right] (1-X)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(ii)} \quad \Delta T_{ad} &= \frac{\dot{n}_{1,0} (-\Delta H_R)}{\dot{m} \cdot \bar{c}_p} \\ &= \frac{1 \cdot (-126\,000)}{(1 \cdot 56 + 10 \cdot 18) \cdot 2,2} = -243 \text{ K} \end{aligned}$$

Unter Vernachlässigung von Volumenänderungen und Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich nach numerischer Integration<sup>2</sup>:  $\tau = 98 \text{ s}$ .

<sup>2</sup> H. G. Zachmann (1981), Mathematik für Chemiker, Verlag Chemie, Weinheim.

#### 6.4.4 Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin in der Gasphase

Für die Hydrierung von Nitrobenzol in der Gasphase mit Wasserstoff wurden die folgenden Beziehungen veröffentlicht<sup>3</sup>:

$$(i) \quad -R_{\text{NB}} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) c_{\text{NB}}^{0,578}; \quad -R_{\text{NB}} [\text{kmol m}^3_{\text{frei}} \text{s}^{-1}]$$

$$k_0 = 297 \text{ kmol}^{0,422} \text{ m}^{1,266} \text{ s}^{-1}; \quad \frac{E}{R} = 2958 \text{ K}$$

$$\Delta H_R = -636800 \text{ kJ kmol}^{-1}$$

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

Folgende Reaktordaten sind bekannt:

Reaktordurchmesser:  $d_R = 0,03; 0,04; 0,05 \text{ m}$

Reaktorlänge:  $L = 0,4 \text{ m}$

Porosität des Festbettes:  $\varepsilon = 0,424$

Wärmedurchgangskoeffizient:  $h_{\text{ov}} = 0,1 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Wärmekapazität des Gases:  $C_p = 27,717 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Gesamtdruck:  $p_{\text{tot}} = 0,1 \text{ MPa}$

Temperatur des Wärmeträgers:  $T_w = 400 \text{ K}$

Eingangstemperatur:  $T_0 = 450 \text{ K}$

Gesamtmolenstrom:  $\dot{n}_{\text{tot}} = 18,3 \cdot 10^{-6} \text{ kmol s}^{-1}$

Eingangsmolenstrom von NB:  $\dot{n}_{\text{NB}} = 0,278 \cdot 10^{-6} \text{ kmol s}^{-1}$

#### Lösung:

Für die Massen- und Energiebilanzen ergeben sich (Gl. (6.59) und (5.67)):

$$(ii) \quad \frac{d\dot{n}_{\text{NB}}}{dV} = -R_{\text{NB}}$$

$$(iii) \quad \frac{d\dot{n}_{\text{NB}}}{dz} = A_{\text{QS}} (-R_{\text{NB}});$$

mit  $A_{\text{QS}} = \varepsilon \cdot \pi \cdot \frac{d_R^2}{4}$ : freie Querschnittsfläche

$$(iv) \quad \frac{dT}{dV} = \frac{(-R_{\text{NB}})(-\Delta H_R)}{\dot{n}_{\text{tot}} C_p} - \frac{4}{d_R} \frac{h_{\text{ov}} (T - \bar{T}_w)}{\dot{n}_{\text{tot}} C_p}$$

<sup>3</sup> J. M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, New York usw., 1972.

$$(v) \quad \frac{dT}{dz} = A_{QS} \frac{(-R_{NB})(-\Delta H_R)}{\dot{n}_{tot} C_p} - \pi \cdot d_R \frac{h_{ov}(T - \bar{T}_w)}{\dot{n}_{tot} C_p}$$

$$c_{NB} = \frac{\dot{n}_{NB,0}}{\dot{n}_{tot}} (1 - X) \frac{p_{tot}}{RT}; \quad X = \frac{\dot{n}_{NB,0} - \dot{n}_{NB}}{\dot{n}_{NB,0}}; \quad z \text{ [m]: Reaktorlänge}$$

Die gekoppelten Differentialgleichungen müssen simultan mit numerischen Methoden gelöst werden. Die nachfolgenden Ergebnisse wurden mit dem Programm „Madonna“ erhalten.<sup>4</sup>

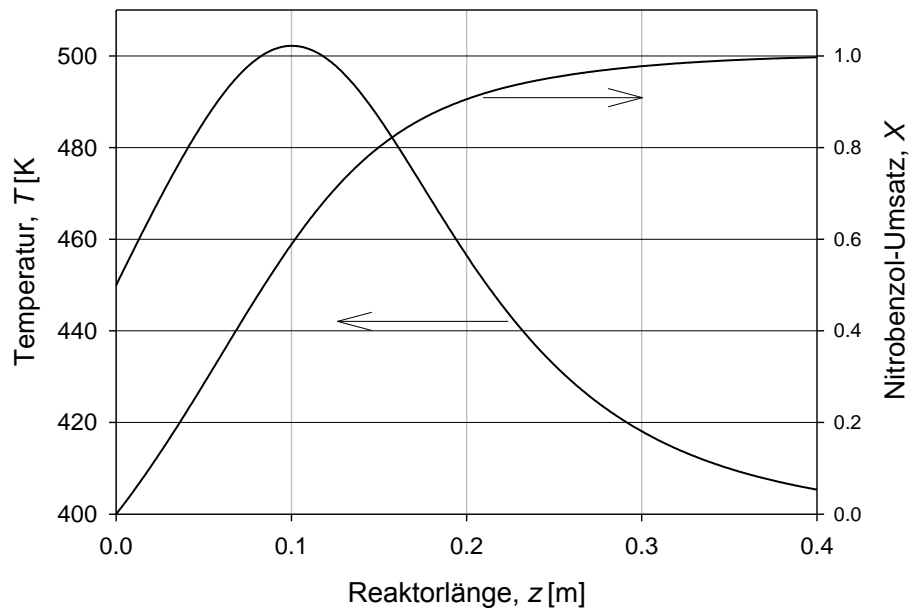


Abb. 5.4.4.a: Hydrierung von Nitrobenzol in einem Festbettreaktor. Stationäres Temperatur- und Umsatz-Profil. Rohrdurchmesser:  $d_R=0,03$  m

<sup>4</sup> Berkeley Madonna, University of California at Berkeley, <http://berkeleymadonna.com>.



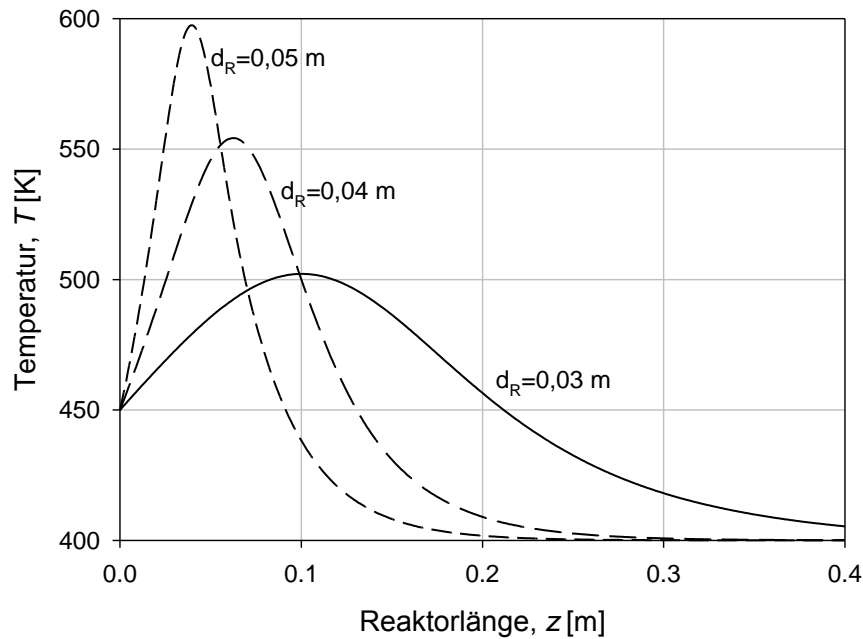


Abb. 5.4.4.b: Hydrierung von Nitrobenzol in einem Festbettreaktor. Stationäres Temperatur-Profil bei unterschiedlichen Rohrdurchmessern.

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 zu u.U. nicht akzeptierbaren Temperaturspitzen, die zu Katalysatorschädigung und/oder zur Herabsetzung der Produktselektivität durch einsetzende Nebenreaktionen führen können.

## 6.5 Kaskade kontinuierlicher Rührkesselreaktoren

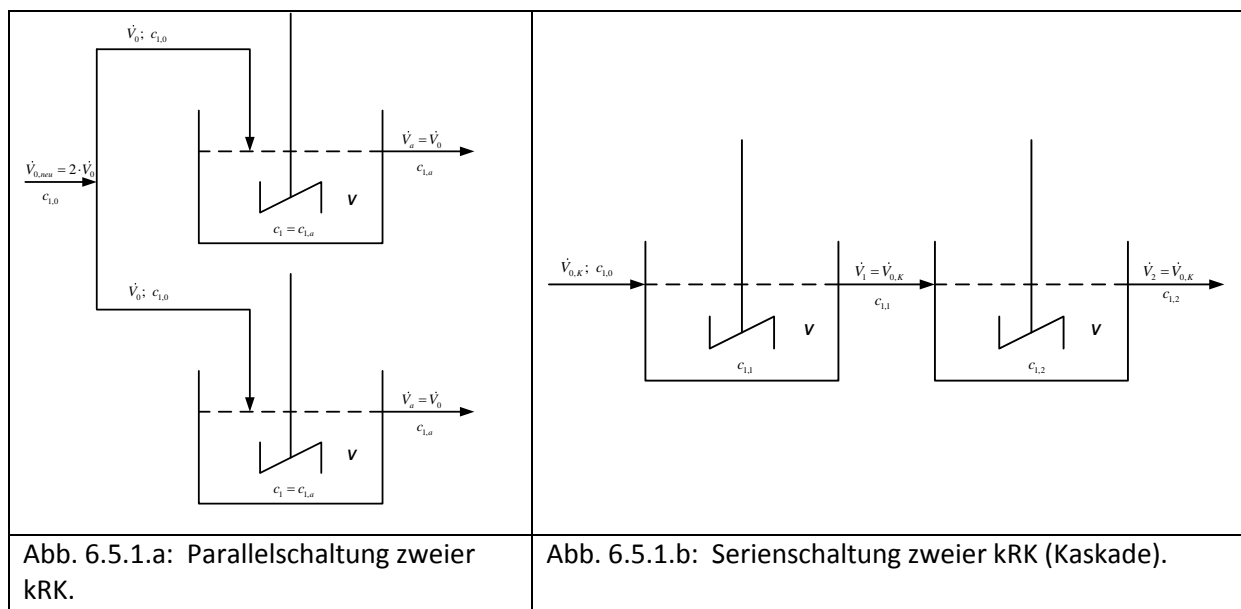
### 6.5.1 Leistung einer zweistufigen Kaskade

In einem einzelnen kRK wird ein Umsatz von  $X = 0,95$  erreicht. Durch den Zukauf eines zweiten Kessels derselben Größe soll die Leistung gesteigert werden.

Um welchen Faktor kann die Leistung erhöht werden, wenn es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt und der Umsatz bei 95 % gehalten werden soll?

#### Lösung:

Der zweite Reaktor kann parallel zum ersten aufgestellt werden. Damit ergibt sich das in Abb. 6.5.1a gezeigte Bild:



Der Umsatz soll konstant gehalten werden, so dass auch die Raumzeit in jedem der Reaktoren identisch ist. Der gesamte Durchsatz kann jedoch verdoppelt werden. Damit steigt die Leistung der Anlage um den **Faktor 2**.

In Abb. 6.5.1.b ist die Anordnung der beiden Rührkessel als Kaskade gezeigt. Aus Gl. (6.70) folgt allgemein für eine Reaktion erster Ordnung und einer Kaskade von  $N$  gleich großen kRK:

$$(i) \quad \frac{c_{1,1}}{c_{1,0}} = \frac{1}{1 + k \tau_1}; \quad \frac{c_{1,2}}{c_{1,1}} = \frac{1}{1 + k \tau_2};$$

$$\frac{c_{1,m}}{c_{1,m-1}} = \frac{1}{1 + k \tau_m}; \quad \frac{c_{1,N}}{c_{1,N-1}} = \frac{1}{1 + k \tau_N}$$

Mit  $\tau_1 = \tau_2 = \tau_m = \dots = \tau_N$  und  $\tau = N \cdot \tau_m$  folgt:

$$(ii) \quad \frac{c_{1,N}}{c_{1,0}} = 1 - X_a = \frac{1}{\left(1 + \frac{k \tau}{N}\right)^N} = \frac{1}{\left(1 + \frac{Da I}{N}\right)^N}$$

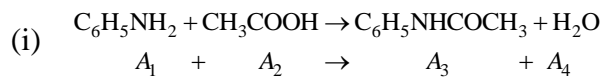
Der Zusammenhang zwischen Endkonzentration bzw. Endumsatz im letzten (N-ten) Kessel, der Anzahl der hintereinander geschalteten Kessel und der Damköhler-Zahl ist in Gl. (iii) gezeigt.

$$(iii) \quad Da I_{Kask} = N \left[ \left( \frac{c_{1,N}}{c_{1,0}} \right)^{-\frac{1}{N}} - 1 \right]; \text{ mit } c_{1,N} = c_{1,a}; X_a = 1 - \frac{c_{1,a}}{c_{1,0}}$$

Für den hier betrachteten Fall einer Kaskade mit  $N = 2$  kRK und einem geforderten Umsatz von  $X_a = 0,95$  muss eine Damköhler-Zahl von  $Da I_{Kask} = 6,94$  eingehalten werden. Im einzelnen kRK ist jedoch  $Da I_{kRK} = 19$  notwendig. Berücksichtigt man, dass im Vergleich zum alleinigen Kessel das doppelte Volumen vorhanden ist, kann durch die Schaltung in Serie die Leistung um das **5,5-fache** gesteigert werden.

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

Anilin soll in einer zweistufigen Kaskade bei einer Temperatur von  $T = 118\text{ °C}$  acyliert werden. Die Verweilzeit in der Kaskade beträgt  $\tau = \tau_1 + \tau_2 = 2\text{ h}$ .



Es handelt sich um eine volumenbeständige Reaktion zweiter Ordnung:

$$(ii) \quad \begin{aligned} -R_1 &= k c_1 c_2; \\ k &= 9,45 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-6500}{T}\right) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

Es soll der Anilinumsatz bestimmt werden, wenn die Eingangskonzentrationen  $c_{1,0} = 4,71 \text{ kmol m}^{-3}$  und  $c_{2,0} = 9,42 \text{ kmol m}^{-3}$  betragen.

#### Lösung:

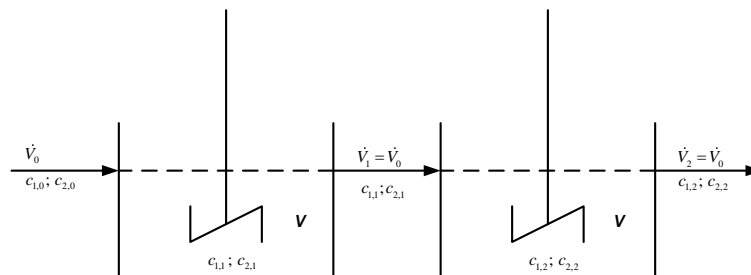


Abb.6.5.2a:Rührkesselreaktor-Kaskade

Für die Materialbilanz in einem kRK gilt:

$$(iii) \quad \begin{aligned} c_{1,0} X_{1,1} &= \tau_1 (-R_1) = \tau_1 k c_{1,0}^2 (M - X_{1,1})(1 - X_{1,1}); \quad \text{mit } M = \frac{c_{2,0}}{c_{1,0}} \frac{v_1}{v_2} = 2 \\ X_{1,1} &= Da I_1 (M - X_{1,1})(1 - X_{1,1}); \quad Da I_1 = \tau_1 k c_{1,0} \\ \Rightarrow X_{1,1}^2 - \left( M + 1 + \frac{1}{Da I_1} \right) X_{1,1} + M &= 0 \end{aligned}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$k = 9,45 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-6500}{391}\right) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1} = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$Da I_1 = \tau_1 k c_{1,0} = 1 \cdot 5,7 \cdot 10^{-2} \cdot 4,71 = 0,268$$

$$X_{1,1} = 0,468; \quad c_{1,1} = c_{1,0}(1 - X_{1,1}) = 2,51 \text{ kmol m}^{-3}; \quad c_{2,1} = c_{1,0}(M - X_{1,1}) = 7,22 \text{ kmol m}^{-3}$$

Entsprechend kann der im 2. Kessel erreichte Umsatz berechnet werden, wobei  $Da_2 = \tau_2 k c_{1,1}$  eingesetzt wird.

$$Da_2 = \tau_2 k c_{1,1} = 1 \cdot 5,7 \cdot 10^{-2} \cdot 2,51 = 0,143$$

$$X_{1,2} = 0,379; \quad c_{1,2} = c_{1,1}(1 - X_{1,2}) = 1,56 \text{ kmol m}^{-3}; \quad c_{2,2} = c_{1,1}(M - X_{1,2}) = 4,07 \text{ kmol m}^{-3}$$

Für den Gesamtumsatz resultiert

$$X_{1,2} = X_{1,a} = \frac{c_{1,0} - c_{1,2}}{c_{1,0}} = \frac{4,71 - 1,56}{4,71} = 0,669$$

### 6.5.3 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 5.5.3.a: Ethylenoxid in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in einem absatzweise betriebenen Rührreaktor,  $T = 55\text{ °C}$ .

Zeit [min]	EO- Konzentration [kmol/m <sup>3</sup> ]
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

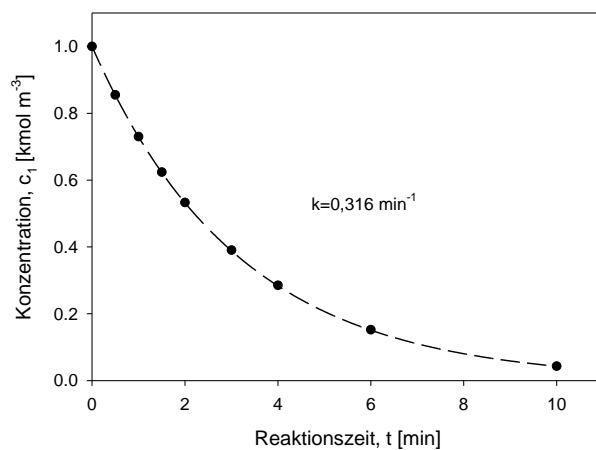


Abb. 5.5.3.a: Hydrolyse von Ethylenoxid (0,45 % m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $T = 55\text{ °C}$ ).

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/m<sup>3</sup>, so dass sich nach der Verdünnung mit der Schwefelsäurelösung eine Eingangskonzentration von EO zu  $c_{1,0} = 5\text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  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  $DaI$  und Umsatz der Schlüsselkomponente  $X_1=X$ , bzw. dem Restanteil  $f_1$ :

$$1 - X = f_1 = \frac{1}{(1 + DaI/N)^N}$$

bzw.

$$DaI = N \left[ \left( \frac{1}{1 - X} \right)^{1/N} - 1 \right]; \text{ mit } DaI = k \cdot \tau$$

Mit  $\tau$  wird die Gesamtverweilzeit im Kaskaden-Reaktor mit  $N$  gleichgroßen Kesseln bezeichnet:  $\tau = N \cdot \tau_i$ .

Im vorliegenden Fall wird ein Umsatz von  $X_a=0,9$  gefordert, sodass sich die folgenden Damköhler-Zahlen und Gesamtverweilzeiten mit  $k=0,316 \text{ min}^{-1}$  ergeben:

$N=1$	$DaI=9$	$\tau=28,5 \text{ min}$
$N=2$	$DaI=4,33$	$\tau=13,7 \text{ min}$
$N=3$	$DaI=3,46$	$\tau=10,9 \text{ min}$

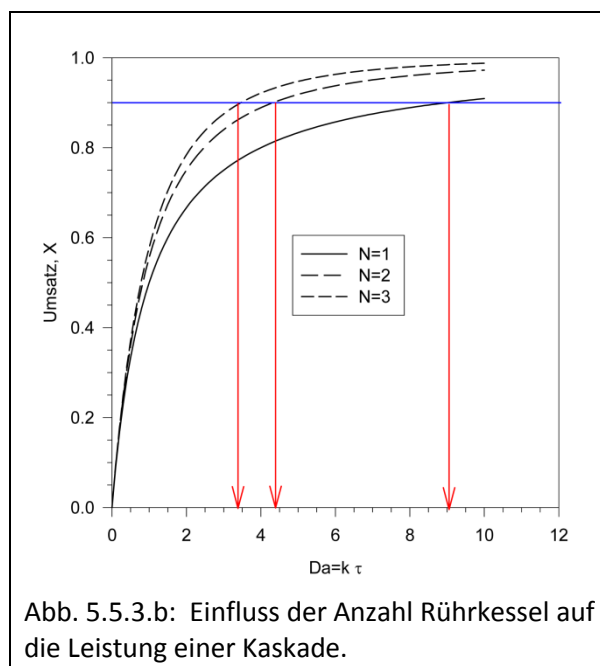
Die geforderte Leistung beträgt  $100\,000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ . Mit  $8000 \text{ h} \cdot \text{a}^{-1}$  ergibt sich eine Produktion von  $208 \text{ kg}$ , bzw. von  $3,36 \text{ kmol min}^{-1}$ . Das notwendige Volumen, das von der Reaktionsmasse eingenommen wird, ergibt sich zu:

$$V = \frac{L_p \cdot \tau}{c_{1,0} \cdot X_a}. \text{ Daraus folgt mit}$$

$$N=1 \Rightarrow V=21,3 \text{ m}^3$$

$$N=2 \Rightarrow V=10,2 \text{ m}^3$$

$$N=3 \Rightarrow V=8,14 \text{ m}^3$$



## 6.6 Reale Reaktoren

### 6.6.1 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  $E(\theta)$ .

Zeit $t$ [min]	Tracerskonzentration am Ausgang $c_{\text{trac}}$ [kg/m <sup>3</sup> ]
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.

$$\frac{E(t)}{s} = \frac{\dot{m} \frac{\text{kg}}{s}}{m_{\text{tracer, inj}} \text{ kg}} = \frac{\dot{V}_a c_{\text{tracer}} \frac{\text{kg}}{s}}{m_{\text{tracer, inj}} \text{ kg}};$$

$$\text{mit } \frac{m_{\text{tracer, inj}}}{\text{kg}} = \frac{\dot{V}_a}{\frac{\text{m}^3}{s}} \int_0^\infty \frac{c_{\text{tracer}}}{\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \frac{dt}{s}$$



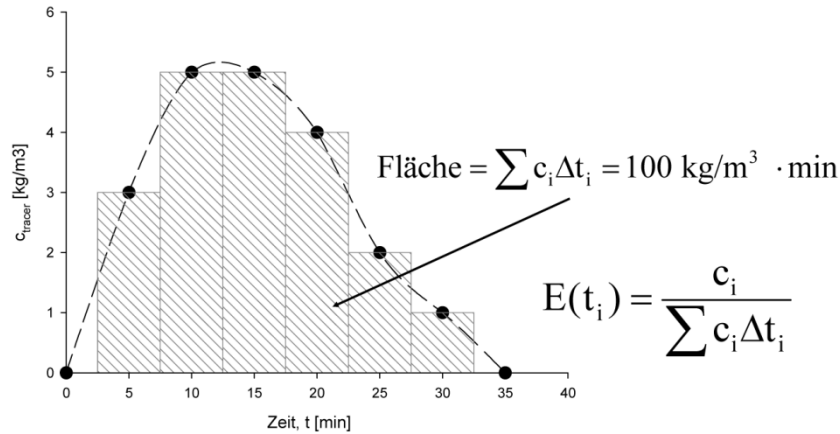


Abb. 6.6.1a: Zur Berechnung der Verweilzeitdichtefunktion

Die mittlere Verweilzeit berechnet sich nach:

$$\begin{aligned} \bar{t} &= \frac{\int_0^\infty t \cdot E(t) dt}{\int_0^\infty E(t) dt} = \frac{\dot{V}_a \int_0^\infty t \cdot c_{\text{tracer}} dt}{\dot{V}_a \int_0^\infty c_{\text{tracer}} dt} = \frac{\int_0^\infty t \cdot c_{\text{tracer}} dt}{\int_0^\infty c_{\text{tracer}} dt} \\ &= \frac{\dot{V}_a \sum t_i c_i \Delta t_i}{\dot{V}_a \sum c_i \Delta t_i} = \frac{\sum t_i c_i \Delta t_i}{\sum c_i \Delta t_i} \xrightarrow{\Delta t_i = \text{constant}} \frac{\sum t_i c_i}{\sum c_i} \\ &= \frac{5 \cdot 3 + 10 \cdot 5 + 15 \cdot 5 + 20 \cdot 4 + 25 \cdot 2 + 30 \cdot 1}{3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1} = 15 \text{ min} \end{aligned}$$

Die Verweilzeitdichtefunktionen sind in den folgenden Grafiken wiedergegeben.

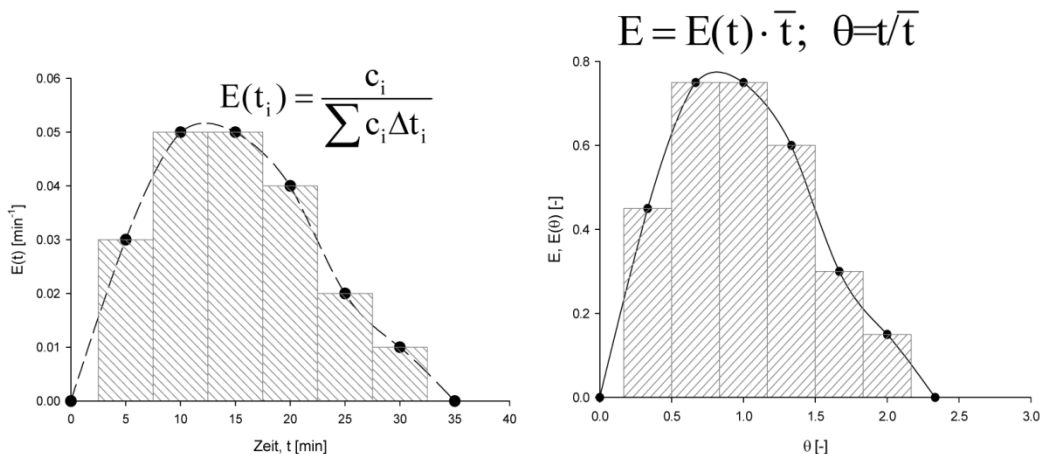


Abb. 6.6.1b: Verweilzeitdichtefunktionen.

### 6.6.2 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung: Sprungfunktion

Am Eingang eines realen Reaktors wird ein Spurstoff (Tracer) sprunghörmig von  $c_{\text{tracer},0} = 0$  auf  $c_{\text{tracer},0} = 1 \text{ kg m}^{-3}$  erh6ht. Der Konzentrationsverlauf am Ausgang ist in der Tabelle wiedergegeben. Bestimmen Sie die mittlere Verweilzeit im Reaktor.

Tabelle 6.6.2a: Konzentrationsverlauf am Reaktorausgang nach sprungh6rmiger Konzentrationsänderung am Eingang

$\frac{t}{\text{min}}$	$F = \frac{c}{c_{\text{tracer},0}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	$F = \frac{c}{c_{\text{tracer},0}}$
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

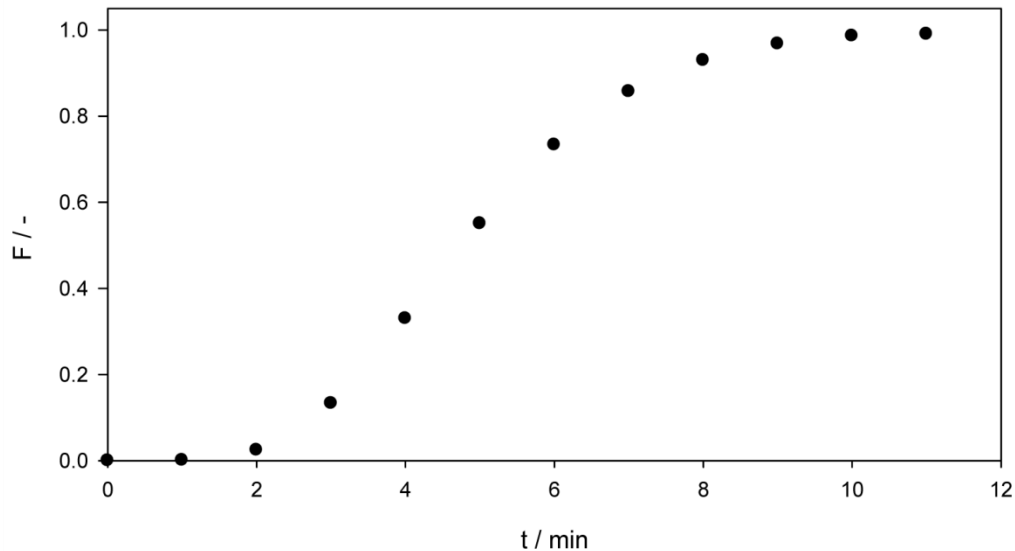


Abb. 6.6.2a: Gemessene Verweilzeit-Summenkurve.

#### Lösung:

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

$$\begin{aligned}
 \text{(i)} \quad \bar{t} &= \int_0^1 t \cdot dF = - \int_0^1 t \cdot d(1-F) = -t \cdot (1-F) \Big|_{F=0}^{F=1} + \int_0^1 (1-F) dt \\
 &= \int_0^1 (1-F) \cdot dt
 \end{aligned}$$

Numerische Integration nach der Trapezregel ergibt eine mittlere Verweilzeit von  $\bar{t} = 5 \text{ min}$ .

### 6.6.3 Umsatz in einem realen Reaktor bei vollständiger Segregation

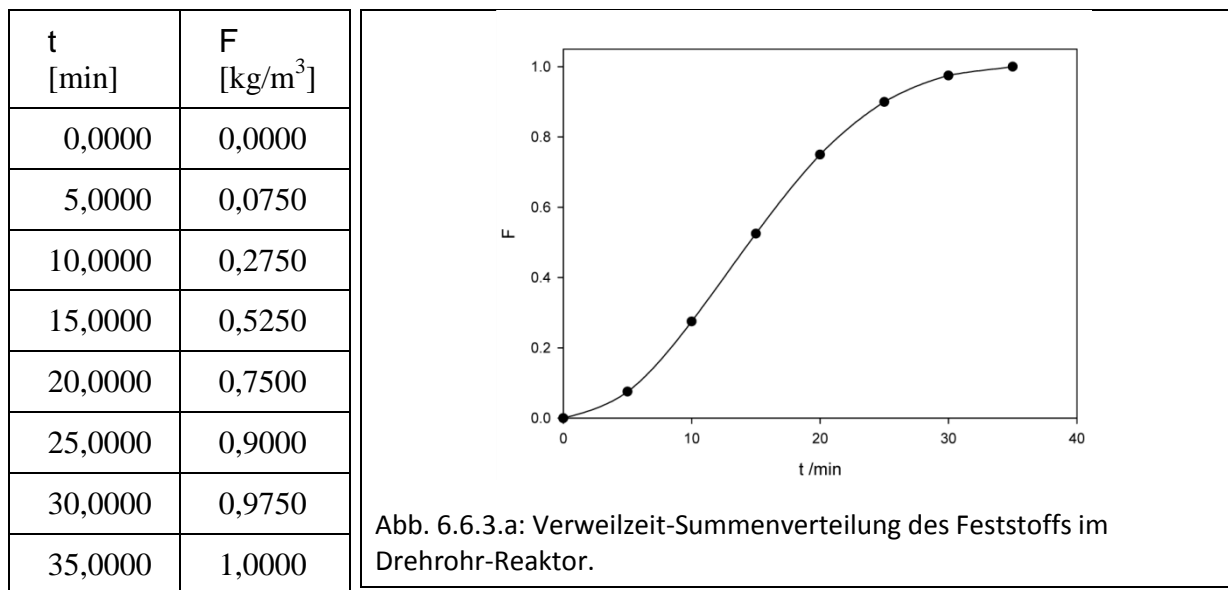
Der Umsatz in einem realen Reaktor kann bei Kenntnis der Verweilzeitverteilung und der Reaktionskinetik abgeschätzt werden. Nach Gl. (6.141) folgt:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{mittlerer Umsatz} \\ \text{am Reaktorausgang} \end{array} \right\} = \sum \left[ \left\{ \begin{array}{l} \text{Umsatz im} \\ \text{Volumenelement} \\ \text{mit der Verweilzeit } t \end{array} \right\} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{Anteil des Gesamt-} \\ \text{stromes mit der} \\ \text{Verweilzeit } t \end{array} \right\} \right]$$

$$\bar{X} = \int_{F=0}^{F=1} X(t) \cdot dF$$

Die Methode, die von Hofmann<sup>5</sup> und Schönemann<sup>6</sup> 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,  $F$ .



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

<sup>5</sup> H. Hofmann (1955), Dissertation, TU Darmstadt.

<sup>6</sup> K. Schönemann (1952), DECHEMA-Monographie 21, 203.

$$(ii) \quad X(t) = 1 - \left(1 - \frac{t}{t^*}\right)^3;$$

mit  $t^* = \text{Zeit bis zum vollständigen Umsatz}$

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  $\bar{t} = \int_0^{\infty} (1-F) \cdot dt$  berechnet. Numerische

Integration nach der Trapezregel ergibt eine mittlere Verweilzeit von  $\bar{t} = 15 \text{ min}$ .

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.

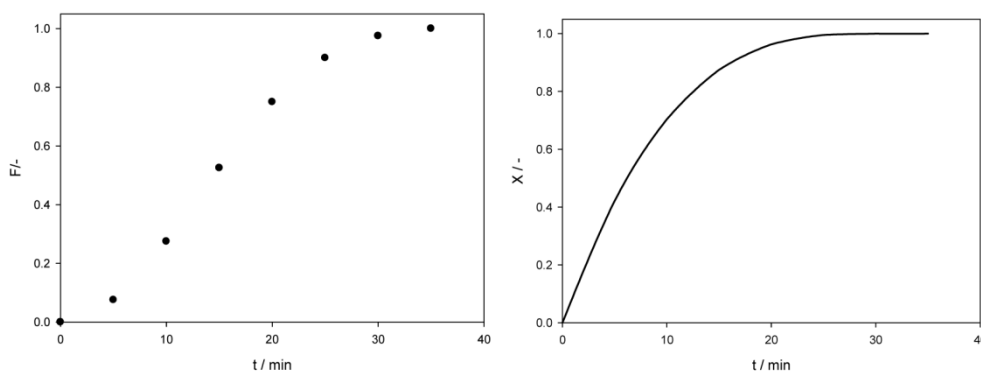


Abb. 6.6.3b: Verweilzeit-Summenkurve (links) und Umsatz als Funktion der Zeit (rechts)

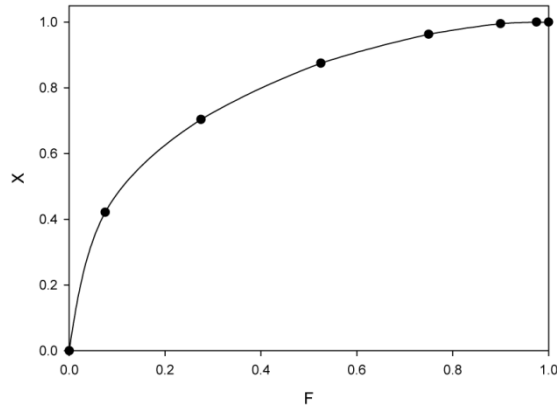


Abb. 6.6.3c: Zur Bestimmung des Umsatzes nach Hofmann-Schönemann.

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

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

$$\bar{X} = \int_{t=0}^{t=\infty} X(t) \cdot E(t) dt$$

Unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung mit  $k = 0,2 \text{ min}^{-1}$  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:

$$(i) \quad f_1 = \frac{C_1}{C_{1,0}} = 1 - X = \exp(-k \cdot t)$$

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

$$(ii) \quad \bar{f}_1 = \int_0^{\infty} f_1(t) \cdot E(t) dt \cong \sum_0^{\infty} f_1(t_i) \cdot E(t_i) \Delta t_i$$

Restanteil  $f_1(t)$  und Verweilzeitverteilung  $E(t)$  sind in Abb. 6.6.4a wiedergegeben.

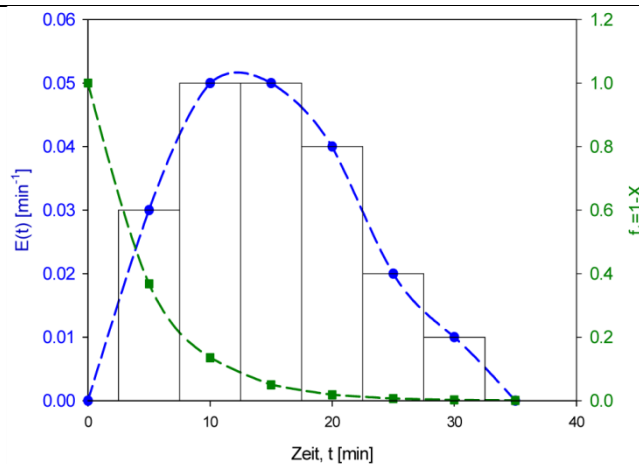


Abb. 6.6.4a: Zur Berechnung des Restanteils im Realreaktor.

Summation entsprechend Abb. 6.6.4a ergibt:

$$\bar{f}_1 = 0,106; \quad \bar{X} = 0,894$$

In einem idealen Strömungsrohrreaktor könnte ein Umsatz von  $X = 0,95$  ( $f_1 = 0,05$ ) erreicht werden, und in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor ergebe sich ein Umsatz von  $X = 0,75$  ( $f_1 = 0,25$ ).

### 6.6.5 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:

$$(i) \quad \sigma^2 = \int_0^1 (t - \bar{t})^2 dF$$

Mit den in Aufgabe 6.6.2 aufgeführten Werten folgt nach numerischer Integration:  
 $\sigma^2 = 3,469 \text{ min}^2$ .

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

$$(ii) \quad \sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{1}{N}; \quad N = \frac{1}{\sigma_\theta^2}$$

Die mittlere Verweilzeit war zu  $\bar{t} = 5 \text{ min}$  bestimmt worden, so dass sich

$$N = \frac{1}{\sigma_\theta^2} = \frac{\bar{t}^2}{\sigma^2} \Rightarrow N = \frac{25 \text{ min}^2}{3,469 \text{ min}^2} = 7,3 \cong 7$$

ergibt.

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

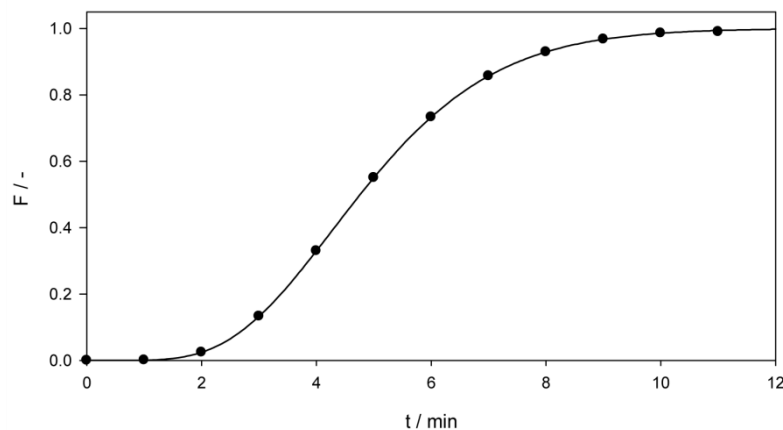


Abb. 5.6.5a: Berechnete und gemessene Verweilzeit-Summenkurve.

### 6.6.6 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:

$$\sum t_i^2 c_i \Delta_i - \bar{t}^2 = \sigma^2 = 47,5 \text{ min}^2 \quad \text{und}$$

$$(i) \quad \sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{47,5 \text{ min}^2}{15^2 \text{ min}^2} = 0,211$$

Dementsprechend ergibt sich nach dem Zellenmodell

$$(ii) \quad N = \frac{1}{0,211} = 4,74 \approx 5$$

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

$$(iii) \quad \sigma_\theta^2 = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} [1 - \exp(-Bo)] = 0,211 \Rightarrow Bo = 8,33 \approx 8$$

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

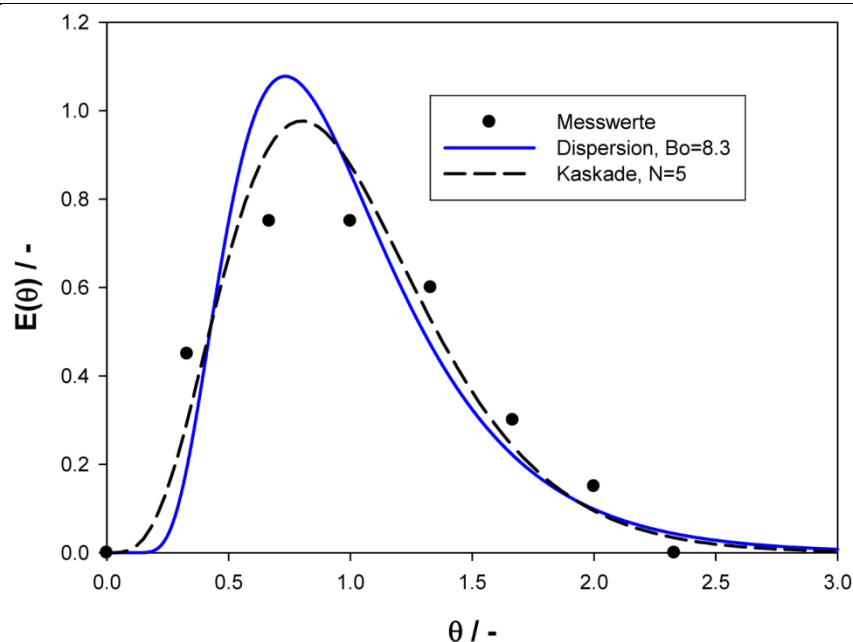


Abb. 5.6.6a: Berechnete und gemessene Verweilzeitverteilung (Aufgabe 6.6.1).



### 6.6.7 Umsatzberechnung nach Modellvorstellungen

Man berechne den Umsatz im realen Reaktor für eine Reaktion 1. Ordnung mit  $k = 0,2 \text{ min}^{-1}$  unter Zugrunde legen 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:

$$f_1 = (1 - X) = \frac{1}{\left(1 + \frac{Da I}{N}\right)^N};$$

$$(i) \quad Da I = k \cdot \tau = k \cdot \bar{t} \cdot f_1 = (1 - X) = \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{5}\right)^5} = 0,0954;$$

$$X = 0,905$$

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

$$f_1 = \frac{4 a \exp\left(\frac{Bo}{2}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(a \frac{Bo}{2}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-a \frac{Bo}{2}\right)}$$

$$(ii) \quad Bo = \frac{u L}{D_{ax}} = 8,3; \quad Da I = k \tau = 3$$

$$a = \sqrt{1 + 4 \frac{Da I}{Bo}} = 1,564$$

$$f_1 = 0,0917; \quad X = 0,908$$

Aus Aufgabe 5.6.4 wurden die folgenden Ergebnisse durch direkte numerische Integration erhalten:

$$\bar{f}_1 = 0,106; \quad \bar{X} = 0,894$$

**6.6.8 Vergleich unterschiedlicher kontinuierlich betriebener Reaktoren**

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

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

$\theta = t/\tau$	0	0,5	0,7	0,875	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$F(\theta)$	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  $\tau = 10\text{s}$ . Die Geschwindigkeitskonstante beträgt  $k = 0,1\text{ s}^{-1}$ .

**Lösung:**

- a) Im idealen Strömungsrohr-Reaktor wird der Umsatz nach Abschnitt 6.5 berechnet zu:

$$X = 1 - \exp(-k \cdot t) = 1 - \exp(-1) = 0,632$$

- b) 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

$$\bar{X} = \int_{t=0}^{t=\infty} X(t) \cdot E(t) dt \quad \text{oder} \quad \bar{X} = \int_{F=0}^{F=1} X(F) \cdot dF \quad \text{bestimmt werden.}$$

Wobei die Verweilzeitverteilung berechnet wird nach:

$$E(t) = \frac{t^2}{2 \cdot \tau^3} \quad \text{und} \quad F(t) = 1 - \left( \frac{t}{2 \cdot \tau} \right)^2 \quad \text{für } t \geq \tau/2$$

Numerische Integration ergibt:  $\bar{X} = 0,555$

- c) Im kontinuierlichen Rührkessel-Reaktor folgt aus der Materialbilanz für Reaktionen

$$\text{erster Ordnung: } X = 1 - \frac{1}{1 + k \cdot \tau} = 1 - \frac{1}{1 + 1} = 0,5$$

- d) Auf der Grundlage der Verweilzeit-Summenkurve wird der Umsatz durch

$$\text{numerische Integration nach } \bar{X} = \int_{F=0}^{F=1} X(F) \cdot dF \quad \text{berechnet. Als Ergebnis wird}$$

erhalten:  $\bar{X} = 0,60$ .