

Technische Chemie, Teil II : Chemische Reaktionstechnik

Aufgaben und Beispiele zu Kapitel 7 (Albert Renken)

Inhaltsverzeichnis

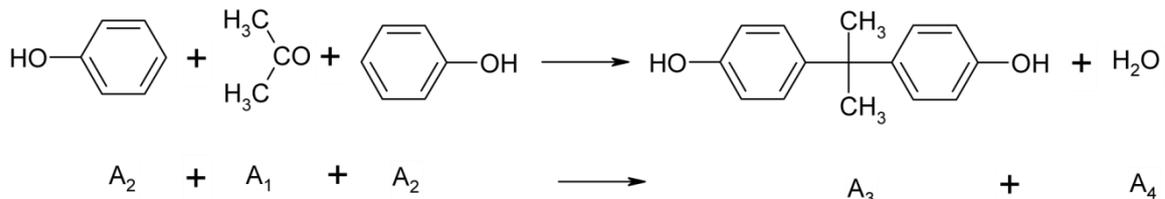
7	Auswahl und Auslegung chemischer Reaktoren.....	2
7.1	Reaktorwahl und reaktionstechnische Optimierung	2
7.1.1	Optimierung eines absatzweise betriebenen Reaktors.....	2
7.1.2	Vergleich unterschiedlicher Formen der Reaktionsführung für eine enzymkatalysierte Reaktion mit Substrathemmung	5
7.1.3	Herstellung von Ethylacetat in einem halbkontinuierlichen Reaktor	11
7.1.4	Umsatzgeschwindigkeit einer reversiblen, exothermen Reaktion.....	14
7.1.5	Optimierung einer Rührkesselreaktor-Kaskade.....	16
7.1.6	Leistung eines adiabaten Strömungsrohrreaktors	18
7.2	Thermische Prozesssicherheit	19
7.2.1	Lagerung eines flüssigen Produktes	19
7.2.2	Abschätzen der Zeit bis zum Erreichen der maximalen Temperatur unter adiabatischen Bedingungen (t_{mr})	23
7.2.3	Auslegung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors	24
7.2.4	Optimierung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors.....	25
7.2.5	Reaktorwahl und inhärent sichere Reaktionsführung einer exothermen Reaktion 2. Ordnung.....	27
7.2.6	Stabilität eines absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors	30
7.3	Mikrostrukturierte Reaktoren.....	32
7.3.1	Abschätzung der Mischzeit in Mikrokanälen	32
7.3.2	Wärmeaustausch in einem schlitzförmigen Mikroreaktor.....	34
7.3.3	Synthese einer ionischen Flüssigkeit in einem Mikro-Schlitzreaktor.	38
7.3.4	Auslegung eines Mikroreaktors zur Prozessintensivierung.....	43

7 Auswahl und Auslegung chemischer Reaktoren

7.1 Reaktorwahl und reaktionstechnische Optimierung

7.1.1 Optimierung eines absatzweise betriebenen Reaktors

Bisphenol-A soll in einem idealen Rührkessel durch säurekatalysierte Kondensation von Phenol mit Aceton hergestellt werden.



Die Reaktion wird durch Thioglykolsäure beschleunigt. Nach Gosh et al.¹ lässt sich die Reaktion nach einem Geschwindigkeitsansatz zweiter Ordnung beschreiben:

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

Die Geschwindigkeitskonstante ist abhängig von der Konzentration des Promotors, der Säurekonzentration und der Temperatur.

Bei einer Temperatur von 318 K und einer Konzentration von Chlorwasserstoff, $c_{\text{HCL}} = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ und des Promotors $c_{\text{Pr}} = 0,0786 \text{ kmol m}^{-3}$ wird der folgende Wert für die Geschwindigkeitskonstante gefunden:

$$k = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Die Reaktanten werden in einem Molverhältnis von $A_2 : A_1 = 2$ eingesetzt.

Die Anfangskonzentration an Aceton beträgt $c_{1,0} = 4 \text{ kmol m}^{-3}$. Die Rüstzeit beträgt 4 h.

Welche Reaktionszeit t_R muss gewählt werden, um eine maximale mittlere spezifische Reaktorleistung zu erreichen?

Lösung:

Aus der Materialbilanz des Satzreaktors erhält man unter Berücksichtigung der Stöchiometrie

$$(ii) \quad -R_1 = k \cdot 2 \cdot c_{1,0}^2 \cdot (1-X)^2 = c_{1,0} \frac{dX}{dt}$$

und daraus folgt für den Zusammenhang zwischen Umsatz und Reaktionszeit t_R :

¹ P. K. Gosh, T. Guha, A. N. Saha (1967), Appl. Chem. 17, 239.

$$(iii) X = \frac{2k \cdot c_{1,0} \cdot t_R}{1 + 2k \cdot c_{1,0} \cdot t_R}$$

bzw.

$$(iv) t_R = \frac{X}{1 + 2k \cdot c_{1,0} \cdot (1 - X)}$$

Die Reaktorleistung pro Zyklus beträgt:

$$(v) L_{P,V} = \frac{c_{1,0} X}{t_{Rüst} + t_R} = \frac{2k \cdot c_{1,0} \cdot t_R}{(t_{Rüst} + t_R)(1 + 2k \cdot c_{1,0} \cdot t_R)}$$

Die maximale Reaktorleistung erhält man durch Ableiten der Leistung nach der Reaktionszeit und Nullsetzen:

$$(vi) \frac{dL_{P,V}}{dt} = 0$$

Die maximale Reaktorleistung erhält man durch Ableiten nach der Reaktionszeit und Nullsetzen. Daraus ergibt sich die optimale Reaktionszeit $t_{R,opt}$.

$$t_{R,opt} = \sqrt{\frac{t_{Rüst}}{2k \cdot c_{1,0}}} \sqrt{\frac{4h}{2 \cdot 0,373 h^{-1}}} = 2,32 h$$

Der Umsatz ergibt sich zu $X = 0,633$.

Die spezifische Leistung beträgt maximal unter den gegebenen Bedingungen $L_{P,V} = 0,401 \text{ kmol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ Bisphenol-A.

Die Zusammenhänge sind in Abb. 6.1.12 grafisch dargestellt.

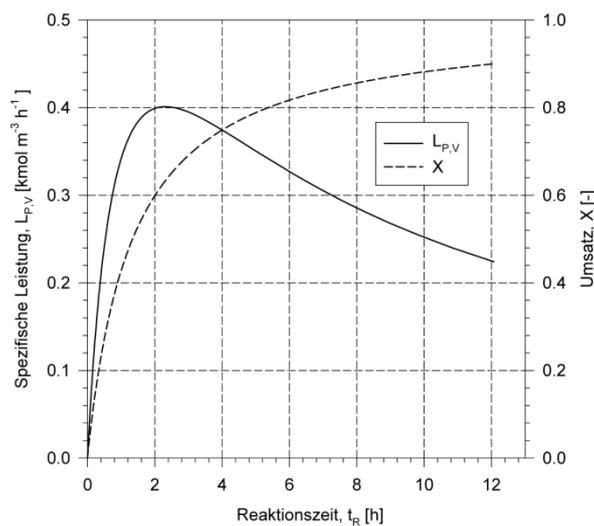
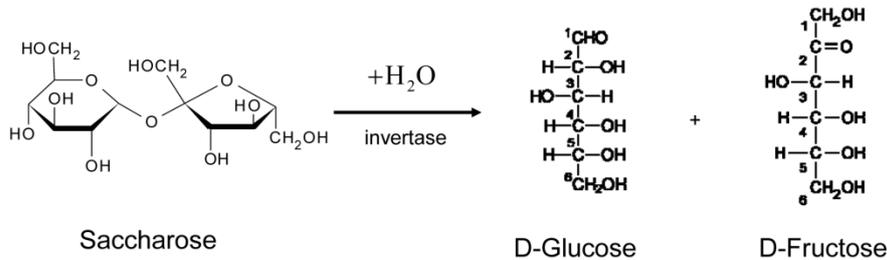


Abb. 6.1.1a: Reaktorleistung und Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

7.1.2 Vergleich unterschiedlicher Formen der Reaktionsführung für eine enzymkatalysierte Reaktion mit Substrathemmung

Die Hydrolyse von Saccharose (Rohr- oder Rübenzucker) zu Glucose und Fructose wird in großem Maßstab zur Herstellung von Invertzucker durchgeführt. Invertzucker findet in der Lebensmittelindustrie verbreitete Anwendung.



Die Hydrolyse wird durch das Enzym Invertase katalysiert. L. Bowski et al.² untersuchten die enzymkatalysierte Reaktion und stellten eine Inhibierung der Reaktion durch das Ausgangsmaterial Saccharose fest. In Tab. 7.1.2a ist die von den Autoren gemessene Hydrolysegeschwindigkeit als Funktion der Saccharose-Konzentration aufgeführt.

Tab. 6.1.2a: Hydrolysegeschwindigkeit in Abhängigkeit der Saccharose-Konzentration ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$).

$-R_s$ [kmol m ⁻³ min ⁻¹]	c_s [kmol m ⁻³]	$-R_s$ [kmol m ⁻³ min ⁻¹]	c_s [kmol m ⁻³]
2,79	0,040	9,29	0,564
4,71	0,066	7,17	1,055
6,52	0,097	6,63	1,431
7,19	0,126	5,03	1,763
8,62	0,177	4,04	2,060
10,30	0,285		

Die Kinetik lässt sich gut mit einem Geschwindigkeitsansatz nach Michaelis-Menten unter Berücksichtigung der Substratinhibierung beschreiben (s. Abb. 6.1.2a).

$$(i) \quad -R_s = \frac{V_m \cdot c_s}{K_m + \left(1 + \frac{c_s}{K_{is}}\right) \cdot c_s}$$

² L. Bowski, R. Saimi, D. Y. Ryn, W. R. Vieth (1971), Biotechnol. Bioeng. 13, 641.

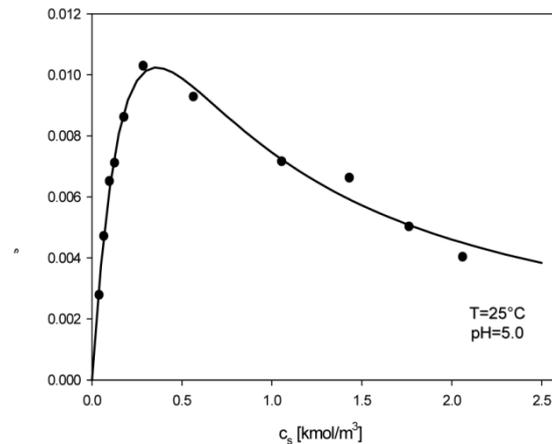


Abb. 6.1.2.1: Gemessene und berechnete Geschwindigkeit der enzymatischen Hydrolyse von Saccharose.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 und die Enzymkonzentration $c_{E,0}$ werden zu einem Ausdruck, der sogenannten maximalen Geschwindigkeit V_m zusammengefasst.

Durch Parameteranpassung erhält man die folgenden Werte:

$$V_m = 2,97 \cdot 10^{-2} \text{ kmol m}^{-3},$$

$$K_m = 0,342 \text{ kmol m}^{-3}, \quad K_s = 0,379 \text{ kmol m}^{-3}$$

Die Eingangskonzentration beträgt 2 kmol m^{-3} (684 kg m^{-3}) Saccharose.

Es sollen die spezifischen Leistungen unterschiedlicher Reaktoren und Reaktorkombinationen miteinander verglichen werden.

Lösung:

Die maximale Leistung eines **kRK** wird bei maximaler Reaktionsgeschwindigkeit erreicht.

$$(i) \quad \frac{1}{\tau} (c_{S,0} - c_S) = -R_{S,\max}$$

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Ableiten nach der Substratkonzentration und Nullsetzen berechnet.

$$(ii) \quad \frac{-R_S}{dc_S} = 0$$

Als Ergebnis wird die folgende Beziehung für die optimale Substratkonzentration erhalten:

$$(iii) \quad c_{S,op} = \sqrt{K_m K_{is}} \quad (IV)$$

$$c_{S,op} = \sqrt{0,342 \cdot 0,379} = 0,36 \text{ kmol m}^{-3}; \quad X_{op} = 0,82$$

Die maximale Produktionsgeschwindigkeit entspricht der maximalen Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit.

$$-R_{S,\max} = \frac{0,0297 \cdot 0,36}{0,342 + 0,36 \left(1 + \frac{0,36}{0,379}\right)} =$$

$$L_{P,V,\max} = 0,0102 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ min}} = 0,6145 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ h}}$$

Bei einer Eingangskonzentration von $c_{S,0}$ muss im kRK eine Raumzeit von

$$\tau_{\text{op}} = \frac{-R_{S,\max}}{c_{S,0} - c_{S,\text{op}}}$$

eingestellt werden.

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$t_{\text{op}} = 161 \text{ min}$$

Das Ergebnis ist in Abb. 6.1.2b veranschaulicht.

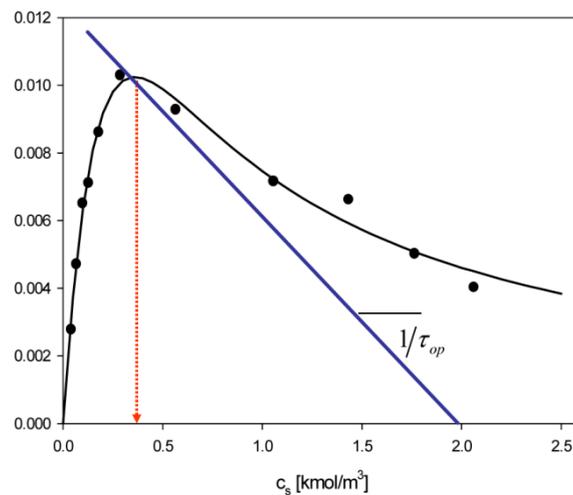


Abb. 6.1.2b: Optimale Reaktionsführung im kontinuierlichen Rührkesselreaktor.

Die spezifische Leistung eines **idealen Rohrreaktors** ergibt sich zu:

$$(iv) \quad L_{P,V} = \frac{\dot{n}_p}{V} = \frac{\dot{V}_0 \cdot c_{S,0} \cdot X_a}{V} = \frac{c_{S,0} \cdot X_a}{\tau}$$

Bei festgelegtem Umsatz wird die Raumzeit t nach Gl. (6.62) berechnet.

$$(v) \quad \tau = c_{S,0} \int_0^{X_a} \frac{dX}{-R_S}$$

Im vorliegenden Fall einer enzymatischen Hydrolyse mit Substratinhibierung folgt durch Einsetzen von Gl.(i) in Gl.(v) und Integration:

$$(vi) \quad \tau = A X_a + B \ln(1 - X_a) + C X_a^2 \quad \text{mit:} \quad A = \frac{c_{S,0}}{V_m} \left(1 + \frac{c_{S,0}}{K_{is}} \right); \quad B = \frac{K_m}{V_m}; \quad C = \frac{c_{S,0}^2}{2V_m K_{is}}$$

Die Leistung des idealen Strömungsrohrreaktors ist vom Umsatz abhängig. Wie in Abschnitt 7.1.1.2 diskutiert, wird der optimale Arbeitspunkt erreicht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit am Rektorausgang der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor entspricht. Die beiden schraffierten Flächen in Abb. 6.1.2c sind dann identisch, und die Fläche unter der Kurve 0ABCD ist gleich der Rechteckfläche 0ABE.

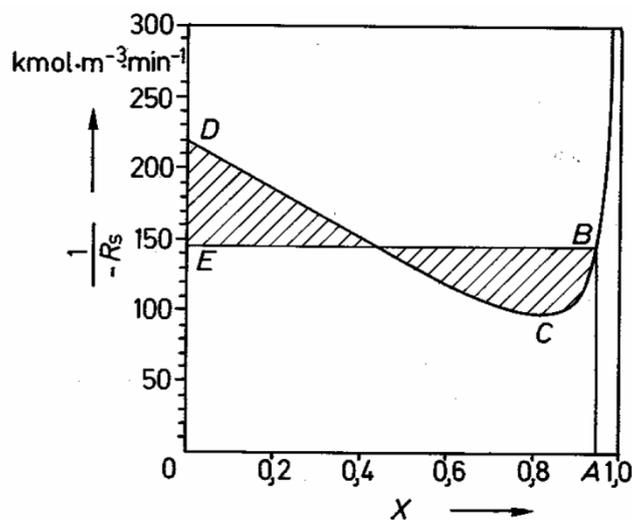


Abb. 6.1.2.3c: Zur Berechnung der maximalen Leistung im Strömungsrohrreaktor.

Formal erhält man den optimalen Umsatz im SR durch Differenzieren der spezifischen Leistung nach dem Umsatz und Nullsetzen.

$$(vii) \quad \frac{-L_{P,V}}{dX_a} = 0$$

Als Ergebnis wird die folgende Beziehung erhalten:

$$(viii) \quad \frac{X_{op}^2 (1 - X_{op})}{X_{op} + (1 - X_{op}) \ln(1 - X_{op})} = \frac{2 K_m \cdot K_{is}}{c_{S,0}^2}$$

Mit den Werten der Modellparameter findet man mit Näherungsmethoden

$$X_{a,op} = 0,9432$$

Die maximale Leistung des SR ergibt sich damit

$$L_{P,V,max} = 6,89 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ min}} = 0,413 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ h}}$$

Häufig wird die Wahl des Umsatzgrades nicht allein von der Leistung des Reaktors bestimmt. So kann z. B. aus Gründen der Produktqualität ein hoher Umsatz gefordert werden. Bei der vorliegenden enzymatischen Hydrolyse soll davon ausgegangen werden, dass die eingesetzte Saccharose zu 99 % umgesetzt werden muss. Unter diesen Bedingungen sinkt die Leistung der beiden idealen Reaktoren. Für den kRK erhält man

$$L_{p,v} = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Die Leistung des SR bleibt dagegen noch relativ hoch.

$$L_{p,v} = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Eine Leistungssteigerung lässt sich erreichen, wenn die Reaktion in einer Reaktorkombination aus **idealem kRK und SR** derart durchgeführt wird, dass der Umsatz im kRK dem optimalen Umsatz von $X_{op} = 0,82$ entspricht und die Reaktion anschließend in einem SR zu Ende geführt wird (s. Abb. 7.6).

Die Leistung des Reaktors beträgt dann

$$\begin{aligned} L_{p,v} &= \frac{c_{s,0} \cdot X_a}{t_{kRK} + t_{SR}} \quad \text{mit } t_{kRK} = 161 \text{ min} \quad \text{und } t_{SR} = 50 \text{ min} \\ &= \frac{2 \cdot 0,99}{211} = 9,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ min}} = 0,56 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ h}} \end{aligned}$$

Im Vergleich zu einem einzelnen Rohrreaktor können damit 41 % des Reaktorvolumens eingespart werden. Wird die Reaktion mit immobilisierten Enzymen durchgeführt, so entspricht dies gleichzeitig einer Einsparung von 41 % des Biokatalysators, was nicht nur die einmaligen Investitionskosten, sondern auch die laufenden Betriebskosten senkt, da der Biokatalysator wegen der nicht zu vermeidenden Desaktivierung regelmäßig erneuert werden muss.

Die Kombination aus kRK und SR ist häufig technisch schwer realisierbar, wenn z. B. ein Feststoffkatalysator eingesetzt werden muss. Der geeignete Reaktor ist dann ein Festbett, das durch einen idealen Strömungsrohrreaktor charakterisiert wird. Die Leistung des SR kann dadurch verbessert werden, dass ein Teil des den Reaktor verlassenden Produktstromes an den Eingang zurückgeführt wird. Dadurch wird die Eingangskonzentration gesenkt und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht (s. Beispiel 7.1). Mit den kinetischen Daten und einem geforderten Umsatz von 99 % folgt für das diskutierte Beispiel ein optimales Rückführverhältnis von

$$j = \frac{\dot{V}_r}{\dot{V}_0} = \frac{\dot{V}_r}{\dot{V}_a} = 1,3$$

Damit wird der Umsatz am Eingang des SR zu

$$X_1 = \frac{\varphi}{1+\varphi} X_a = 0,556$$

Die Raumzeit im Kreislaufreaktor beträgt $\tau_S = 246$ min, sodass sich eine Reaktorleistung von

$$L_{p,v} = 8,05 \cdot 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

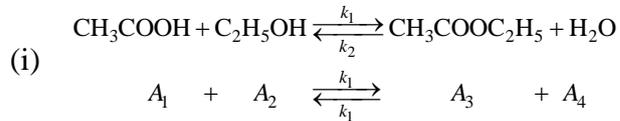
ergibt.

Tab. 6.1.2b: Zusammenstellung der Leistung unterschiedlicher Reaktoren bei $X_a = 99$ %.

Reaktor	τ [min]	$L_{p,v}$ [kmol m ⁻³ min ⁻¹]
kRK	1 210	$1,64 \cdot 10^{-3}$
SR	297	$6,66 \cdot 10^{-3}$
kRK + SR	211	$9,40 \cdot 10^{-3}$
SR mit optimaler Rückführung	246	$8,05 \cdot 10^{-3}$

7.1.3 Herstellung von Ethylacetat in einem halbkontinuierlichen Reaktor

Ethylacetat soll durch Veresterung von Essigsäure mit Ethanol in einem Rührkesselreaktor hergestellt werden.³



Die Reaktion erfolgt in einer wässrigen Lösung in Gegenwart von Salzsäure als Katalysator.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben sich zu

$$(ii) \quad \begin{array}{l} r_1 = k_1 c_1 c_2 \\ r_2 = k_2 c_3 c_4 \end{array}$$

Für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten folgt

$$(iii) \quad R_i = \nu_{i,1} r_1 + \nu_{i,2} r_2 = \nu_{i,1} k_1 c_1 c_2 + \nu_{i,2} k_2 c_3 c_4$$

$$\text{mit } \begin{array}{l} k_1 = 7,93 \cdot 10^{-6} \text{ kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \\ k_2 = 2,71 \cdot 10^{-6} \text{ kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 373 \text{ °K} \end{array}$$

Die Anfangskonzentrationen betragen in $[\text{kmol m}^{-3}]$

$$c_{1,0} = 3,91; \quad c_{2,0} = 10,20; \quad c_{3,0} = 0; \quad c_{4,0} = 17,56$$

Die Reaktionszeit wird auf 2 h begrenzt. Das Reaktionsvolumen beträgt zu Beginn 52 m^3 . Bei diskontinuierlicher Betriebsweise wird nach $t_R = 2 \text{ h}$ ein Umsatz an Essigsäure von $X = 0,35$ erhalten. Pro Reaktionszyklus werden somit $71,16 \text{ kmol} = 6\,262 \text{ kg}$ Ethylester erzeugt.

Die Leistung des Reaktors kann dadurch erhöht werden, dass während der Reaktionszeit die Reaktionsprodukte durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Am Kopf der Destillationskolonne wird ein azeotropes Gemisch der folgenden Zusammensetzung abgezogen

$$\begin{array}{l} c_{1,a} = 0 \quad \text{kmol m}^{-3}; \quad c_{2,a} = 1,86 \text{ kmol m}^{-3}; \\ c_{3,a} = 9,58 \text{ kmol m}^{-3}; \quad c_{4,a} = 5,1 \text{ kmol m}^{-3} \end{array}$$

Die Dichten der Reaktionsmischung und die des Destillats werden als gleich angenommen ($\rho = 1\,020 \text{ kg m}^{-3}$). Das Volumen der Kolonne kann im Vergleich zum Reaktionsvolumen vernachlässigt werden.

³ H. Kramers, K. R. Westerterp (1963), Elements of Chemical Reactor Design and Operation, Chapman & Hall Ltd., London.

Zur Berechnung der Leistung innerhalb eines Reaktionszyklus wird wie folgt vorgegangen: Innerhalb einer Anfangsphase t_{R1} wird der Reaktor diskontinuierlich betrieben, bis eine vorgegebene Esterkonzentration ($c_{3,1}$) erreicht ist. Danach wird mit der Destillation begonnen, wobei die Bedingungen so gewählt werden, dass die Esterkonzentration während der gesamten Destillationsphase konstant bleibt ($c_3 = c_{3,1}$ für $t_{R1} \leq t \leq t_R$). Es ergeben sich die folgenden Massenbilanzen:

- Gesamtbilanz

$$(iv) \quad r \frac{dV}{dt} = -r_2 \dot{V}_a$$

- Essigsäure

$$(v) \quad \frac{dn_1}{dt} = \frac{d(V c_1)}{dt} = V \cdot R_1$$

- Ethanol

$$(vi) \quad \frac{dn_2}{dt} = \frac{d(V c_2)}{dt} = V \cdot R_2 - \dot{V}_a c_{2,a}$$

- Ethylester

$$(vii) \quad \frac{dn_3}{dt} = c_{3,1} \frac{d(V)}{dt} = V \cdot R_3 - \dot{V}_a c_{3,a}$$

- Wasser

$$(viii) \quad \frac{dn_4}{dt} = \frac{d(V c_4)}{dt} = V \cdot R_4 - \dot{V}_a c_{4,a}$$

Da ρ , $c_{3,1}$, $c_{2,a}$, $c_{3,a}$, $c_{4,a}$ als konstant vorausgesetzt werden, ergibt sich die Volumenänderung im Reaktor aus Gl. (iv) und (vii).

$$(ix) \quad \frac{dV}{dt} = \frac{V R_3}{c_{3,1} + c_{3,a}}$$

Zur Berechnung des Umsatz-Zeit-Verlaufs werden die Differentialgleichungen numerisch integriert. Es ergeben sich die in Abb. 6.1.3a gezeigten Kurven für unterschiedliche, konstant gehaltene Esterkonzentrationen. Je kleiner $c_{3,1}$ gehalten wird, umso kürzer wird die diskontinuierliche Anfangsphase t_{R1} und desto höher wird der Endumsatz X_a . Die Produktionsgeschwindigkeit (R_3) liegt innerhalb der Destillationsphase deutlich oberhalb der im diskontinuierlichen Reaktor erreichbaren (s. Abb. 6.1.3b). Sie nimmt mit abnehmender Konzentration $c_{3,1}$ zu. Je höher die Produktionsgeschwindigkeit gehalten werden soll, desto größere Mengen müssen während der Reaktionszeit abdestilliert werden, was

selbstverständlich mit einem erhöhten Energieverbrauch verbunden ist. In Abb. 6.1.3c ist daher die erreichbare Leistungssteigerung im Vergleich zum diskontinuierlichen Betrieb in Abhängigkeit von der Destillatmenge gezeigt. So müssen z. B. 17,4 % des Anfangsvolumens abdestilliert werden, um eine Leistungssteigerung pro Arbeitszyklus von 23 % zu erreichen.

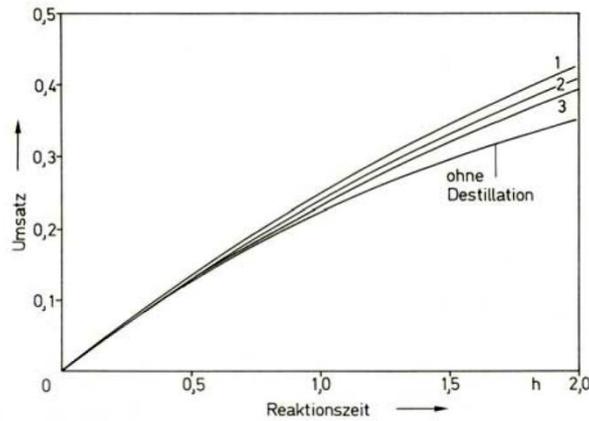


Abb. 7.1.3a: Essigsäureumsatz als Funktion der Reaktionszeit bei diskontinuierlichem und halbkontinuierlichem Betrieb. $c_{3,1}$ [kmol m⁻³] = 1: 0,093; 2: 0,265; 3: 0,493.

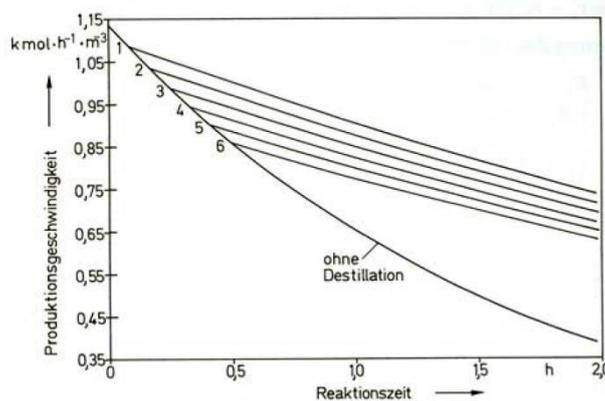


Abb. 7.1.3.b: Produktionsgeschwindigkeit als Funktion der Reaktionszeit bei diskontinuierlichem und halbkontinuierlichem Betrieb. $c_{3,1}$ [kmol m⁻³] = 1: 0,093; 2: 0,181; 3: 0,265; 4: 0,346; 5: 0,422; 6: 0,93.

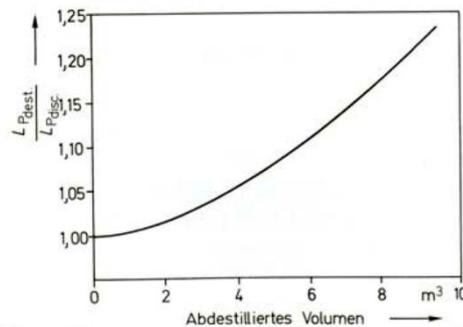
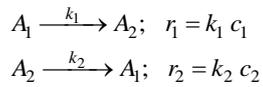


Abb. 7.1.3.c: Verhältnis der Leistung von halbkontinuierlichem zu diskontinuierlichem Reaktor in Abhängigkeit von der Destillatmenge.

7.1.4 Umsatzgeschwindigkeit einer reversiblen, exothermen Reaktion

Eine reversible Reaktion erster Ordnung kann wie folgt beschrieben werden:



Die kinetischen Parameter seien:

$$k_{1,0} = 10^9 \text{ h}^{-1} \quad E_1 = 50 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{2,0} = 2 \cdot 10^{14} \text{ h}^{-1} \quad E_2 = 90 \text{ kJ/mol}$$

Gesucht ist der optimale Temperaturverlauf in einem absatzweise betriebenen Rührkessel bzw. das optimale axiale Temperaturprofil in einem idealen Strömungsrohrreaktor.

Lösung:

Nach Gl. (6.16)–(6.18) werden die folgenden Grafiken erhalten:

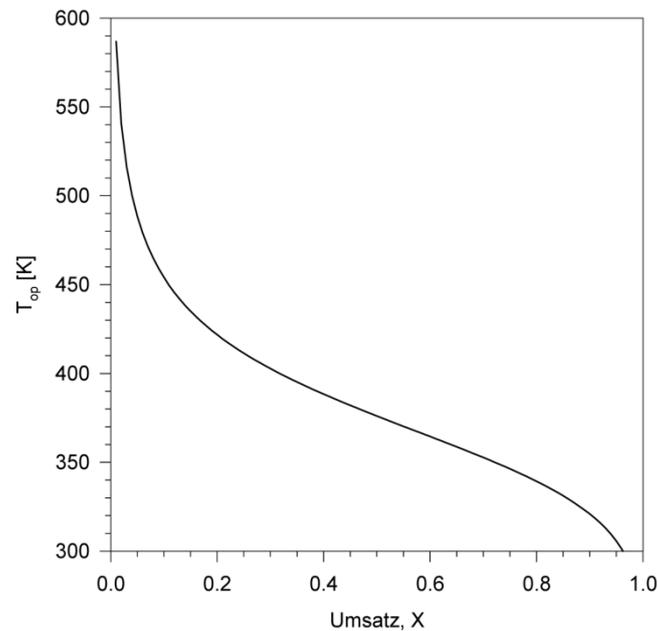


Abb.7.1.4a: Optimaler Temperaturverlauf bei einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung.

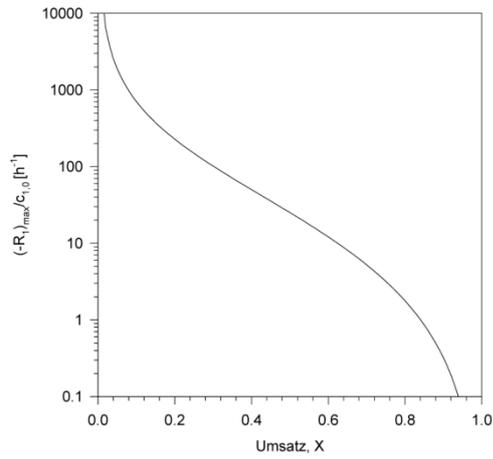


Abb. 7.1.4b: Maximale Umsatzgeschwindigkeit.

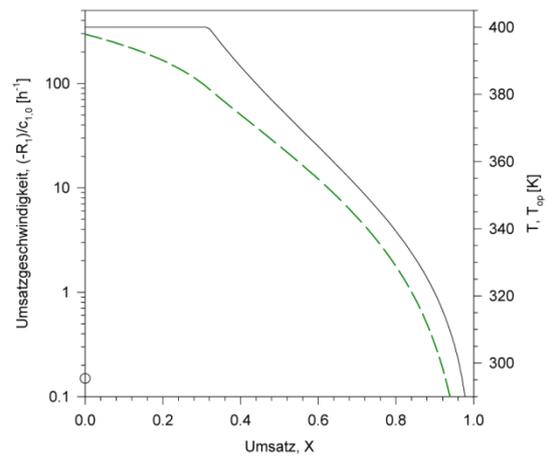


Abb. 7.1.4c: Optimale Temperatur und Umsatzgeschwindigkeit (maximale Temperatur: 400 K).

7.1.5 Optimierung einer Rührkesselreaktor-Kaskade

Für eine reversible exotherme Reaktion erster Ordnung soll eine Kaskade aus zwei Rührkesseln ausgelegt werden. Die kinetischen Parameter entsprechen denen aus Aufgabe 7.1.3.

Gesucht ist die maximale Leistung des Reaktors (minimale Verweilzeit), wenn ein Umsatz von $X_2 = X_a = 0,9$ gefordert wird. Zur Optimierung können die Volumina der einzelnen Kessel und damit die mittlere Verweilzeit unterschiedlich sein; außerdem soll in jedem Kessel die optimalen Reaktionstemperaturen eingestellt werden.

Lösung:

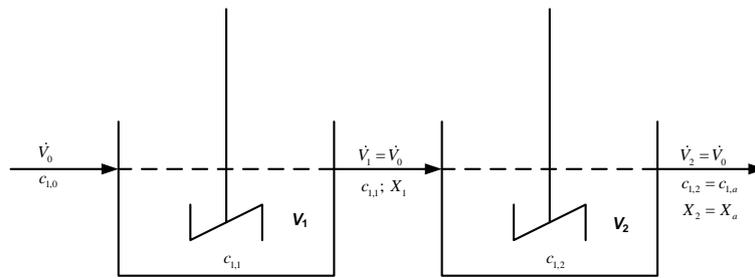
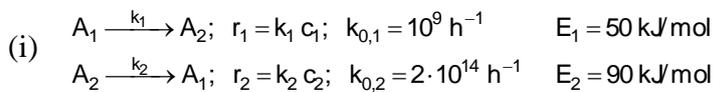


Abb. 7.1.5a: Schema der Rührkesselkaskade

(ii) $-R_1 = k_1 c_{1,0} (1 - X) - k_2 c_{1,0} X \quad k_{1,op} = k_{1,0} \exp\left(\frac{-E_1}{RT_{op}}\right)$
 $(-R_1)_{max} = k_{1,op} c_{1,0} (1 - X) - k_{2,op} c_{1,0} X \quad k_{2,op} = k_{2,0} \exp\left(\frac{-E_2}{RT_{op}}\right)$

(iii) $T_{op} = \frac{(E_2 - E_1)}{R} \frac{1}{\ln\left[\frac{k_{2,0} E_2 X}{k_{1,0} E_1 (1 - X)}\right]}$

Massenbilanz für den ersten Reaktor:

(iv) $V_0 (c_{1,0} - c_{1,1}) = -R_{1,1} V_1; -R_{1,1} = \frac{1}{t} c_{1,0} X_1$

(v) $\tau_1 = \frac{c_{1,0} X_1}{-R_{1,1}} = \frac{X_1}{k_1 (1 - X_1) - k_2 X_1}$

Massenbilanz für den zweiten Reaktor:

(vi) $\tau_2 = \frac{C_{1,0} (X_2 - X_1)}{-R_{1,2}}; X_1 = \frac{C_{1,0} - C_{1,1}}{C_{1,0}}; X_2 = \frac{C_{1,0} - C_{1,2}}{C_{1,0}}$

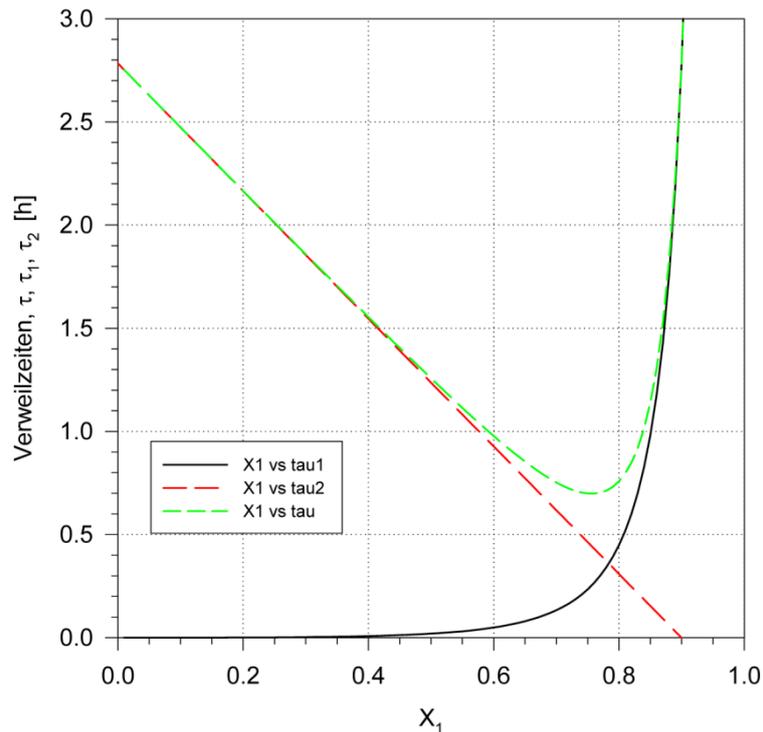


Abb. 7.1.5b: Verweilzeiten τ_1 , τ_2 und Gesamtverweilzeit τ in Abhängigkeit vom Umsatz im ersten Kessel X_1 bei einem geforderten Endumsatz von $X_a = X_2 = 0,9$

Die Ergebnisse sind wie folgt zusammengefasst:

Optimale Kaskade:

$$X_{1,op} = 0,760, \quad T_{1,op} = 345 \text{ K}, \quad T_{2,op} = 321 \text{ K},$$

$$t_{1,min} = 0,265 \text{ h}, \quad t_{2,min} = 0,433 \text{ h}, \quad t_{min} = 0,698 \text{ h}$$

Die minimale Gesamtverweilzeit wird offensichtlich erreicht für eine Kaskade mit zwei ungleichen Kesseln. Dabei sollte der erste Kessel deutlich kleiner sein als der zweite. Im vorliegenden Beispiel beträgt das Volumen des ersten Kessels 38% des Gesamtvolumens der Kaskade.

Werden zwei gleich große Kessel gewählt, so folgt sich eine Verlängerung der Gesamtverweilzeit und damit eine Herabsetzung der spezifischen Reaktorleistung. Die Unterschiede sind jedoch gering (ca. 3%), so dass der Aufwand für die Anschaffung zweier unterschiedlicher Kessel kaum lohnt.

Minimale Verweilzeit bei gleichen Kesselvolumina:

$$X'_{1,op} = 0,785, \quad T_{1,op} = 341,5 \text{ K}, \quad T_{2,op} = 321 \text{ K},$$

$$t_{1,min} = t_{2,min} = 0,36 \text{ h}, \quad t_{min} = 0,72 \text{ h}$$

7.1.6 Leistung eines adiabaten Strömungsrohrreaktors

Wie in Abb. 7.12 gezeigt, durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit in einem adiabaten betriebenen Strömungsrohr bzw. adiabaten Satzreaktor als Funktion des Umsatzes einen Maximalwert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird schließlich Null, wenn Reaktortemperatur und Umsatz den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen. Wird die Anfangstemperatur vorgegeben, so durchläuft die spezifische Leistung des Reaktors ein Maximum bzw. die mittlere Verweilzeit ein Minimum in Abhängigkeit vom Umsatz. Das Verhalten entspricht dem eines Reaktors mit einer autokatalytischen Reaktion. Für die kinetischen Daten aus Beispiel 7.2 und den Eingangsbedingungen $T_0 = 360 \text{ K}$, $c_{1,0} = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ soll dies anhand von Abb. 7.1.6a diskutiert werden. Aufgetragen ist die reziproke Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Umsatzes. Die mittlere Verweilzeit ergibt sich dann durch die Fläche unterhalb der Kurve. Die spezifische Leistung eines Strömungsrohres bzw. eines absatzweise betriebenen Reaktors folgt daraus zu

$$(i) \quad L_{P,V} = \frac{c_{1,0} \Delta X}{\tau_{ad}} = \frac{c_{1,0} \Delta X}{c_{1,0} \int_{x_0}^{x_a} \frac{dX}{R_{ad}}} = \frac{\Delta X}{\int_{x_0}^{x_a} \frac{dX}{R_{ad}}}$$

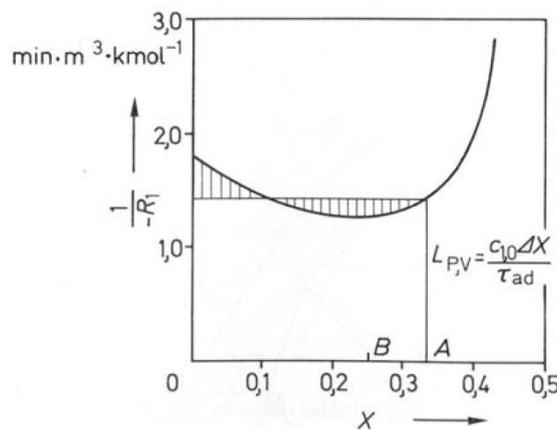


Abb. 7.1.6a: Zur Berechnung der maximalen Leistung eines adiabaten SR; reversible exotherme Reaktion.

Die maximale Leistung wird erreicht, wenn die über die Reaktorlänge gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit maximal ist. Nach Gl. (7.8) ist dies der Fall, wenn die schraffierten Flächen in Abb. 7.1.6a gleich sind. Bis zu einem Umsatz, der dem Punkt A entspricht, ist zudem die Leistung des adiabatischen kontinuierlich betriebenen Rührkessels größer als diejenige des Strömungsrohres. Die maximale Leistung der kRK ergibt sich bei einem Umsatz, der der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit entspricht (Punkt B).

7.2 Thermische Prozesssicherheit

7.2.1 Lagerung eines flüssigen Produktes

Eine Flüssigkeit soll in einem kugelförmigen Reservoir bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C gelagert werden. Das Produkt zersetzt sich bei dieser Temperatur langsam (2,6 % pro Monat). Die adiabate Temperaturerhöhung beträgt 1 000 °C, die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion ergibt sich zu 60 kJ/mol.

Weitere Daten: Dichte: $\rho = 1\,000\text{ kg/m}^3$, spezifische Wärmekapazität: $c_p = 3\text{ kJ/(kg K)}$

a) Kann das Produkt in einem Behälter von 10 m^3 gefahrlos gelagert werden, wenn der globale Wärmedurchgangskoeffizient $h_{ov} = 5\text{ W/(m}^2\text{ K)}$ beträgt?

b) Wie hoch darf die Umgebungstemperatur sein, wenn die Lagerung in 200-L-Behältern erfolgt und die Wärmeproduktion aus Sicherheitsgründen maximal $\frac{1}{4}$ der kritischen sein soll?

Es sind zylindrische Fässer vorgesehen mit isolierten Böden ($h_{\text{Fass}} = 2\text{ d}_{\text{Fass}}$, $h_{ov} = 5\text{ W/(m}^2\text{ K)}$).

Lösung:

a) Es wird ein Kugelbehälter von $V_k=10\text{ m}^3$ zur Lagerung vorgesehen. Der Durchmesser beträgt $d_k=2,674\text{ m}$. Für die spezifische Oberfläche ergibt sich daraus:

$a_k = A_k/V_k = 6/d_k = 2,244\text{ m}^{-1}$. Nach Semenov (Gl. 7.76) sollte für eine Reaktion nullter Ordnung das Verhältnis $N/S' \geq 2,72$ sein, um eine Wärmeexplosion zu vermeiden. Aus Gl. 7.71 und 7.72 folgt:

$$(i) \quad \frac{N}{S'} = \frac{h_{ov}A}{(\bar{C}_w + m\bar{c}_p)} \cdot \frac{c_{1,0}}{k_0 \exp\left(\frac{E}{R \cdot \bar{T}_w}\right)} \cdot \frac{R \cdot \bar{T}_w^2}{\Delta T_{ad} E}$$

Unter Vernachlässigung der Wärmekapazität des Behälters im Vergleich deich zu der Reaktionsmasse folgt:

$$(ii) \quad \frac{N}{S'} \cong \frac{h_{ov}A}{m\bar{c}_p} \cdot \frac{c_{1,0}}{k_0 \exp\left(\frac{E}{R \cdot \bar{T}_w}\right)} \cdot \frac{R \cdot \bar{T}_w^2}{\Delta T_{ad} E} = \frac{h_{ov}A}{\rho\bar{c}_p V} \cdot \frac{c_{1,0}}{k_0 \exp\left(\frac{E}{R \cdot \bar{T}_w}\right)} \cdot \frac{R \cdot \bar{T}_w^2}{\Delta T_{ad} E}$$

Bekannt ist, dass sich 2,6% des Produktes pro Monat bei einer Referenztemperatur von $T_{ref} = 293\text{K}$ zersetzen. Aus der Massenbilanz folgt daraus für eine Reaktion nullter Ordnung:

$$(iii) \quad \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{-R_1}{c_{1,0}} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{c_{1,0}}$$

Einsetzen in Gl. (ii) ergibt:

$$(iv) \quad \frac{N}{S'} \cong \frac{h_{ov} a}{\rho \bar{c}_p} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\Delta X}{\Delta t}\right)_{T_{ref}} \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_w}\right)\right]} \cdot \frac{R \cdot \bar{T}_w^2}{\Delta T_{ad} E}; \text{ mit } a = \frac{A}{V}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte folgt: $N/S' = 4,45$. Die Flüssigkeit kann dementsprechend sicher in dem vorgesehenen Behälter gelagert werden. Die s geht auch aus der folgenden Grafik (Abb. 7.2.1a) hervor, in der die produzierte Wärme \dot{q}_r und die abgeführte Wärme \dot{q}_{ex} als Funktion der Behältertemperatur ausgetragen sind.

$$(v) \quad \dot{q}_r = \rho \bar{c}_p \Delta T_{ad} \left(\frac{\Delta X}{\Delta t}\right)_{T_{ref}} \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad [W/m^3]$$

$$(vi) \quad \dot{q}_{ex} = h_{ov} a (T - \bar{T}_w)$$

Die Temperatur im Behälter wird sich danach auf $T = 296,6 \text{ K}$ einstellen.

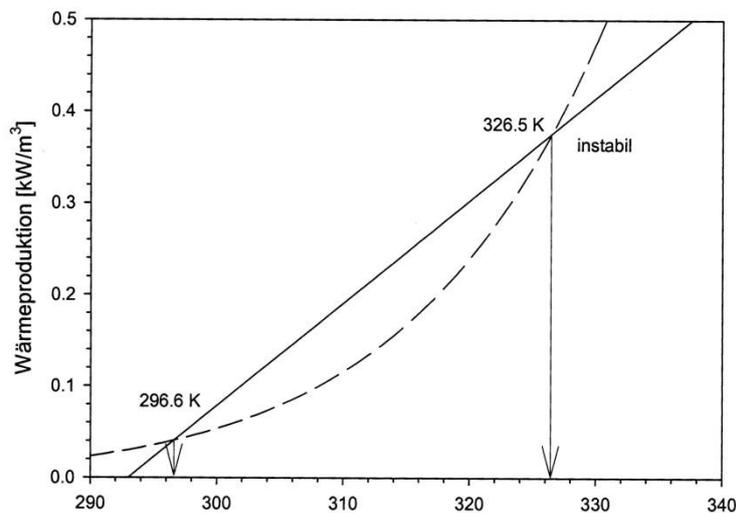


Abb. 7.2.1a: Arbeitspunkte des Kugelbehälters

b) Die Lagerung der Flüssigkeit soll in Fässern erfolgen. Da Boden und Deckel nicht zur Eärmetauscherfläche beitragen, folgt für die spezifische Austauschfläche $a = 4/d_{\text{Fass}}$. Der Durchmesser der Fässer beträgt: $d_{\text{Fass}} = 0,5 \text{ m}$. Zunächst soll die kritische Lagerungstemperatur ermittelt werden. Nach Gl. (7.76) folgt $N/S' = 2,718$.

$$(iva) \quad \frac{h_{ov} a}{\rho \bar{c}_p} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\Delta X}{\Delta t}\right)_{T_{ref}} \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\bar{T}_{w,kr}}\right)\right]} \cdot \frac{R \cdot \bar{T}_{w,kr}^2}{\Delta T_{ad} E} = \exp(1)$$

Mit Näherungsverfahren wird die kritische Temperatur des Wärmeträgers (hier der Umgebungstemperatur zu $T_{w,kr}=318$ K gefunden.

Am kritischen Punkt gilt:

$$(vii) \quad \dot{q}_r = \dot{q}_{ex}; \quad \frac{\rho \bar{c}_p \Delta T_{ad}}{c_{1,0}} k_0 \exp\left[\frac{-E}{RT_{kr}}\right] = h_{ov} a (T - \bar{T}_{w,kr})$$

und

$$(viii) \quad \left(\frac{d\dot{q}_r}{dT}\right)_{kr} = \left(\frac{d\dot{q}_{ex}}{dT}\right)_{kr}; \quad \frac{-E}{RT_{w,kr}^2} \frac{\rho \bar{c}_p \Delta T_{ad}}{c_{1,0}} k_0 \exp\left[\frac{-E}{RT_{kr}}\right] = h_{ov} a$$

Division von Gl. (vii) durch (viii) führt zu:

$$(ix) \quad \left(\frac{T_{kr} - T_{w,kr}}{RT_{w,kr}^2}\right) = \frac{-E}{RT_{w,kr}^2}$$

$$T_{kr} = \frac{E}{2R} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4RT_{w,kr}}{E}}\right)$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt: $T_{kr}=333,4$ K und mit $T = T_{kr}$ folgt aus Gl.(v):

$$\dot{q}_{r,kr} = 0,594 \text{ kWm}^{-3}.$$

Es soll eine maximale Wärmeproduktion von $\dot{q}_{r,max} = \dot{q}_{r,kr}/4 = 0,148 \text{ kWm}^{-3}$ nicht überschritten werden. Die Temperatur in den Fässern darf daher nicht höher als 313,4 K sein. Damit ergibt sich eine maximale Umgebungstemperatur von 309,6 K.

Die Verhältnisse sind grafisch in Abb. 7.2.1b dargestellt.

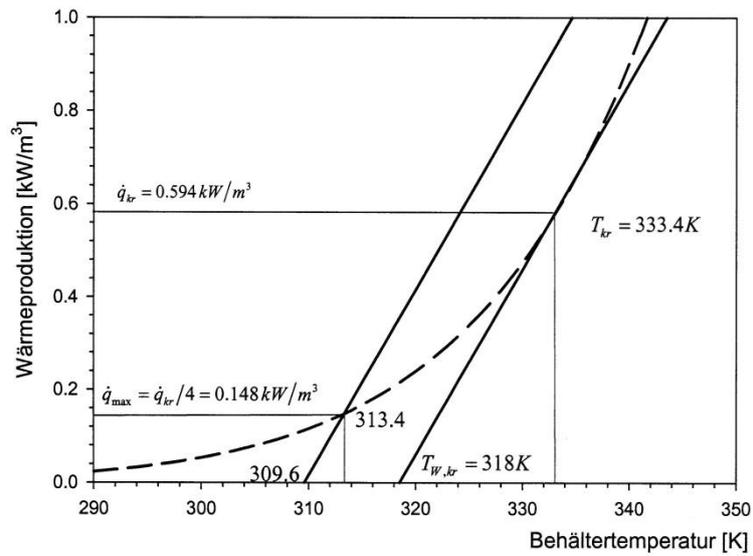


Abb. 7.2.1b: Zur maximalen Lagerungstemperatur in zylindrischen Fässern.

7.2.2 Abschätzen der Zeit bis zum Erreichen der maximalen Temperatur unter adiabatischen Bedingungen (t_{mr})

In einem Differentialkalorimeter (DSC) werden die folgenden Werte für die folgenden Werte ermittelt:

$$\begin{aligned} \dot{q}_{m0} &= 1 \frac{\text{W}}{\text{kg}} & T_0 &= 100 \text{ °C} & \frac{E}{R} &= 12\,000 \text{ K} \\ \Delta T_{ad} &= 200 \text{ K} & c_p &= 2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \end{aligned}$$

Gesucht sind die Zeiten bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten (time to maximum rate, t_{mr}) wenn die Anfangstemperaturen $T_0 = 363, 373, 383 \text{ K}$ betragen.

Lösung:

Nach Gl.(7.78) gilt unter Vernachlässigung von \bar{C}_w :

$$t_{mr} = \frac{RT_0^2}{E} \frac{m\bar{c}_p}{(-\Delta H_R)V \cdot k(T_0)} = \frac{RT_0^2}{E} \frac{1}{\Delta T_{ad}} \frac{c_{1,0}}{k(T_0)}$$

Aus der gemessenen Wärmeproduktion kann die Kinetik bei der Referenztemperatur (T_{ref}) berechnet werden:

$$\frac{k(T_{ref})}{c_{1,0}} = \frac{k_{ref}}{c_{1,0}} = \frac{\dot{q}_{m,ref}}{\Delta T_{ad} \bar{c}_p}$$

Die Zersetzung bei der Anfangstemperatur (T_0) folgt dann zu:

$$\frac{k(T_{ref})}{c_{1,0}} = \frac{k_{ref}}{c_{1,0}} \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

$$T_0=363 \text{ K: } t_{mr}=14,8 \text{ h}$$

$$T_0=373 \text{ K: } t_{mr}=6,44 \text{ h}$$

$$T_0=383 \text{ K: } t_{mr}=2,93 \text{ h}$$

7.2.3 Auslegung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors

Für eine Reaktion erster Ordnung, deren Daten unten angegeben sind, soll in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel durchgeführt werden. Aus Gründen der Sicherheit darf die Temperatur auch im Falle einer Kühlpanne $T_{\max} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreiten.

Gesucht ist die mittlere hydrodynamische Verweilzeit, die eine inhärent sichere Reaktionsführung gestattet.

$$\begin{array}{ll} n = 1 & \Delta T_{ad} = 150 \text{ K} \\ k_0 = 5 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1} & T_{\max} = 190 \text{ }^\circ\text{C} \\ \frac{E}{R} = 10\,000 \text{ K} & X = 0,95 \text{ (gefordert)} \\ t = ? & \end{array}$$

Lösung:

Im Falle einer Kühlpanne wird der Zulauf abgeschaltet und es soll angenommen werden, dass sich der Reaktor adiabatisch verhält, d.h. keine Wärme abgeführt werden kann. Die sich nach der Unterbrechung maximal einstellende Endtemperatur (T_{\max}) hängt von der Betriebstemperatur (T_R) und der verbleibenden Reaktantenmenge ab (Gl.(i)).

$$(i) \quad T_{\max} = T_R + \Delta T_{ad} \cdot c_{1,a} / c_{1,0} = T_R + \Delta T_{ad} \cdot (1 - X_a)$$

Mit $T_{\max} = 190^\circ\text{C}$ und $X_a = 0.95$ folgt für die Betriebstemperatur im Reaktor:

$$(ii) \quad T_R = T_{\max} - \Delta T_{ad} \cdot (1 - X_a) \Rightarrow T_R = 182,5^\circ\text{C}$$

Zum Erreichen des gewünschten Umsatzes im kRK ist eine Damköhler-Zahl von

$$DaI = \frac{X_a}{1 - X_a} \Rightarrow DaI = 19 \text{ notwendig. Mit den kinetischen Daten wird eine}$$

Geschwindigkeitskonstante von $k_{182,5} = 1.46 \text{ min}^{-1}$ berechnet. Die mittlere Verweilzeit im Reaktor muss daher **$\tau = 13 \text{ min}$** betragen.

7.2.4 Optimierung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors

Für die in Aufgabe 7.2.3 vorgestellte Reaktion sollen Bedingungen gesucht werden, die eine maximale Reaktorleistung ergeben ($\tau = ?$, $X = ?$), ohne dass im Pannenfall die festgelegte Maximaltemperatur von 190°C überschritten wird.

Lösung:

Wenn keine Nebenreaktionen ablaufen, gilt die folgende einfache Beziehung zwischen Produktionsleistung und dem Umsatz der Schlüsselkomponente:

$$(i) \quad L_p = \dot{V}_0 \cdot c_{1,0} \cdot X_a; \quad \text{mit } \dot{V}_0 = \dot{V}_a$$

daraus ergibt sich die auf das Reaktorvolumen bezogene spezifische Leistung:

$$(ii) \quad L_{p,V} = \frac{\dot{V}_0}{V} \cdot c_{1,0} \cdot X_a = c_{1,0} \cdot \frac{X_a}{\tau} \quad \text{bzw.} \quad \frac{L_{p,V}}{c_{1,0}} = \frac{X_a}{\tau}$$

Bei festgelegter Zulaufkonzentration wird eine maximale Leistung erhalten, wenn X_a/τ maximal ist. Dabei soll natürlich die aus Sicherheitsgründen vorgegebene Maximaltemperatur im Pannenfall nicht überschritten werden (vgl. Aufgabe 7.2.3).

Aus

$$(iii) \quad 1 - X_a = f_a = \frac{T_{\max} - T_R}{\Delta T_{ad}} \quad \text{und} \quad f_a = \frac{1}{1 + k(T_r)\tau} \quad \text{folgt}$$

$$(iv) \quad \tau = \frac{\frac{\Delta T_{ad}}{T_{\max} - T_R} - 1}{k(T_r)} \quad \text{und} \quad X_a = \frac{k(T_r)\tau}{1 + k(T_r)\tau}$$

Daraus folgt nach Einsetzen und Umformung:

$$(v) \quad \frac{X_a}{\tau} = \frac{(T_{\max} - T_R) \cdot k(T_r)}{\Delta T_{ad}} = \frac{(T_{\max} - T_R) \cdot k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT_R}\right)}{\Delta T_{ad}}$$

Ableiten nach der Reaktionstemperatur führt zur Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur $T_{R,op}$.

$$(vi) \quad \frac{d(X_a/\tau)}{dT_R} = \frac{k_0}{\Delta T_{ad}} \left(- + (T_{\max} - T_R) \cdot \frac{E}{RT_R^2} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT_R}\right) \right) = 0$$

$$(vii) \quad \frac{RT_{R,op}^2}{E} = (T_{\max} - T_{R,op}) \Rightarrow T_{R,op} = 443,5 \text{ K}$$

$$(viii) \quad X_{a,op} = 1 - \frac{T_{\max} - T_R}{\Delta T_{ad}} \Rightarrow X_{a,op} = 0,869; \quad \tau_{op} = 8,23 \text{ min}$$

Die Ergebnisse sind in Abb. 7.2.4a illustriert.

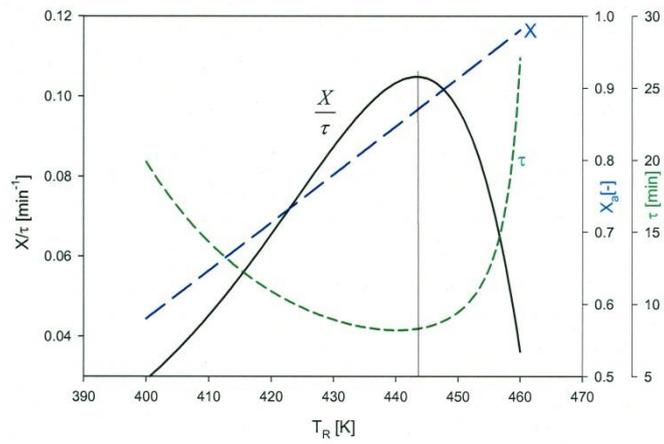


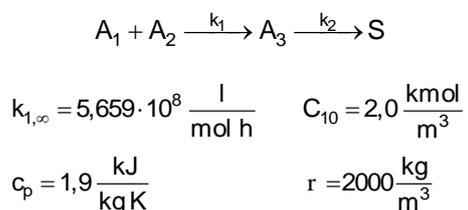
Abb. 7.2.4a: Zur Bestimmung der maximalen Leistung eines KRK.

7.2.5 Reaktorwahl und inhärent sichere Reaktionsführung einer exothermen Reaktion 2. Ordnung

Das Produkt einer Reaktion 2. Ordnung zersetzt sich bei höheren Temperaturen. Die Zersetzungsreaktion ist außerordentlich exotherm, so dass die Gefahr einer thermischen Explosion besteht. Um eine sichere Reaktionsführung zu gewährleisten, soll daher die maximal erreichbare Temperatur im Falle einer Kühlpanne auf 120°C begrenzt werden.

Es wird ein Umsatz von $X = 0,97$ gefordert. Die Reaktionszeit soll möglichst 10 h nicht übersteigen.

Die folgenden kinetischen Daten sind bekannt:



Für die Reaktionsenthalpie wird $\Delta H_R = -255 \text{ kJ/mol}$ gefunden.

Lösung:

1. Festlegen der Reaktionsführung.

Die adiabate Temperaturerhöhung ergibt sich zu:

$$(i) \Delta T_{\text{ad}} = \frac{(-\Delta H_r) \cdot c_{1,0}}{\rho \cdot c_p} = \frac{255000 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \cdot 2,0 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}}{1,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 2000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 134,2 \text{ K}$$

Wenn mit einem Satzreaktor gearbeitet wird und eine Anfangstemperatur von $T_{\text{Anfang}} = 30 \text{ °C}$ angenommen wird, ergibt sich nach einer Kühlpanne eine Endtemperatur von $T_{\text{Ende}} = 164 \text{ °C}$. Diese Temperatur übersteigt die zulässige Maximaltemperatur um 44 °C. Somit ist ein absatzweiser Betrieb aus Sicherheitsgründen auszuschließen.

2. Bedingungen für einen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor:

Der Umsatz der Schlüsselkomponente soll $X=0.97$ betragen, so dass sich sehr niedrige Reaktanten-Konzentrationen ergeben. Bei stöchiometrischem Einsatz folgt:

$$c_{1,a} = c_{2,a} = c_{1,0} (1 - X) \Rightarrow c_{1,a} = c_{2,a} = 0,06 \text{ kmol m}^{-3}$$

Im Falle einer Kühlpanne ist mit nur einer geringen Temperaturerhöhung von

$\Delta T = (1 - X_a)(-\Delta T_{ad}) \Rightarrow \Delta T = 4K$ zu rechnen. Der Reaktor kann dementsprechend bei $T_R = 389\text{ K}$ betrieben werden.

Die Damköhler Zahl, die zum Erreichen des hohen Umsatzes notwendig ist, folgt aus Gl.(6.42) zu:

$$(ii) \quad DaI = k \cdot c_{1,0} \cdot \tau = \frac{X_a}{(1 - X_a)^2} \Rightarrow DaI = 1078$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Reaktionstemperatur ergibt sich zu 6,973 $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, damit muss eine mittlere Verweilzeit von $\tau = DaI / (k \cdot c_{1,0}) \Rightarrow \tau = 77,3\text{ h}$ eingehalten werden. Der kRK kommt daher auf Grund seiner geringen spezifischen Leistung nicht in Frage.

3. Bedingungen für einen halb-kontinuierlichen Betrieb:

Zunächst soll die Reaktortemperaturen T_R berechnet werden.

Es muss zu jeder Zeit gelten: $T_R + \Delta T_{ad} \cdot (1 - X) \leq T_{\max}$ und

$$(iii) \quad 1 - X_d = \frac{T_{\max} - T_R}{\Delta T_{ad}}$$

Der gefährlichste Zeitpunkt für eine Kühlpanne ist am Ende der Dosierzeit, da dann die größte Reaktantenakkumulation vorliegt (vgl. Abschnitt 6.3).

Abhängig vom Umsatz am Ende Dosierperiode ergibt sich die Reaktionstemperatur zu:

$$T_R = T_{\max} - \Delta T_{ad} (1 - X_d)$$

Nach Hugo (1988) kann der Umsatz am Dosierende ($X = X_d$) wie folgt abgeschätzt werden, wenn Volumenänderungen vernachlässigbar sind, also der Reaktionspartner mit hoher Konzentration zugeführt wird :

$$DaI_d = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{(1 - X)^2} \quad \text{mit } DaI_d \geq 6 \quad \text{und } \varepsilon \cong 0$$

$$DaI_d = t_d \cdot k \cdot c_{1,0}$$

$$(iv) \quad t_d = \frac{2}{\pi \cdot k_0 \cdot c_{1,0} \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T_0}\right) \cdot (1 - X_d)^2}$$

Reaktionszeit zur Vervollständigung des Umsatzes (von X_d bis zu X_a):

Um den gewünschten Endumsatz zu erreichen, muss der Reaktor nach der Dosierphase absatzweise betrieben werden. Die Zeit, die zum Erreichen des Endumsatzes ($X_a=0.97$) notwendig ist, wird mit t_{batch} bezeichnet. Sie kann durch Integration ermittelt werden.

$$(v) \quad t_{batch} = \frac{1}{k(T_R)} \cdot \int_{c_d}^{c_a} -\frac{dc}{c_1^2} \Rightarrow t_{batch} = \frac{1}{k(T_R)} \cdot \left(\frac{1}{c_a} - \frac{1}{c_d} \right) = \frac{1}{k(T_R) \cdot c_{1,0}} \left(\frac{1}{1-X_a} - \frac{1}{1-X_d} \right)$$

(stöchiometrische Konzentrationen von A_1 und A_2)

Gesamtzeit für den Prozess:

$$(vi) \quad t_{total} = t_d + t_{batch}$$

Mit den Gleichungen (iii), (iv) und (v) in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur T_R und den Reaktionsparametern ergibt sich:

$$\begin{aligned} E &= 58,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} & k_0 &= 5,659 \cdot 10^8 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol h}} \\ \Delta T &= 134,2 \text{ K} & T_{\text{max}} &= 393 \text{ K} \\ c_{1,0} &= 2000 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} & 1 - X_a &= 0,03 \end{aligned}$$

Gl. (iii)				Gl. (iv) Gl. (v) Gl. (vi)			
T_0 [°C]	T_0 [K]	$1 - X_d$	X_e	$k_0 \exp(-E_{a,1}/R T_0)$ [m ³ /kmol h]	t_d [h]	t' [h]	t_{total} [h]
90	363	0,223	0,777	1,89	3,37	7,63	11,00
95	368	0,186	0,814	2,47	3,72	5,67	9,39
100	373	0,149	0,851	3,19	4,49	4,17	8,66
105	378	0,111	0,889	4,10	6,21	2,97	9,18
110	383	0,074	0,926	5,24	10,94	1,90	12,84

Es wird eine minimale Reaktionszeit von $t_{total} = 8,7$ h bei 100 °C gefunden. Die Dosierzeit beträgt $t_d = 4,5$ h; der Umsatz ergibt sich zu $X_d = 0,85$.

7.2.6 Stabilität eines absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors

Eine exotherme Reaktion erster Ordnung soll in einem RK bei konstanter Kühlmitteltemperatur durchgeführt werden. Die kinetischen Daten und die Charakteristika des Reaktors werden wie folgt gegeben:

$$-R_1 = k c_1; \quad k = k_0 \exp(-E/(RT))$$

$$k_0 = 2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}; \quad E = 107000 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$-\Delta H_R = 94800 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$\rho = 800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}; \quad c_p = 2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$V = 1,0 \text{ m}^3; \quad A = 5,3 \text{ m}^2$$

$$h_{ov} = 0,5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

- a) Mit welcher maximalen Anfangskonzentration kann der Reaktor sicher betrieben werden, wenn die mittlere Temperatur des Wärmeträgers $\bar{T}_w = 20^\circ\text{C}$ beträgt und die Anfangstemperatur der Temperatur des Wärmeträgers entspricht $T_0 = \bar{T}_w$.
- b) Welche Temperatur des Wärmeträgers muss zur sicheren Reaktionsführung eingehalten werden, wenn die Anfangskonzentration des Reaktanten $c_{1,0} = 2 \text{ kmol m}^{-3}$ beträgt.

Lösung:

Grundlage zur Abschätzung der Reaktionsparameter, die den Bereich hoher parametrischer Sensitivität vermeiden sollen, ist der Näherungsansatz Gl.(7.84).

$$(i) \quad \left(\frac{N}{S'} \right)_{\min} = \exp(1) - \frac{b}{\sqrt{S'}}$$

- (ii) mit $b=3,37$ für eine Reaktion erster Ordnung.

- a) Zur Abschätzung der maximalen Reaktantenkonzentration werden die sicherheitsrelevanten Parameter N und S' berechnet.

$$N = \frac{t_r}{t_c}; \quad t_c = \frac{\bar{C}_w + m c_p}{h_{ov} A} \cong \frac{m c_p}{h_{ov} A} = \frac{\rho c_p}{h_{ov} A/V} \Rightarrow t_c = 604 \text{ s}$$

$$(ii) \quad t_r = \frac{1}{k(\bar{T}_w)} \Rightarrow t_r = 6 \cdot 10^3 \text{ s}; \Rightarrow N = 10$$

Da das Verhältnis von charakteristischer Reaktionszeit zu Kühlzeit festliegt, muss der zulässige Maximalwert des Wärmeezeugungspotentials mit Gl.(i) bestimmt werden.

$$S'_{\max} = \Delta T_{ad} \frac{E}{R\bar{T}_w} = 7$$
 Die adiabatische Temperaturerhöhung sollte daher nicht höher

als $\Delta T_{ad} = 47 \text{ K}$ sein, was zu einer maximalen Anfangskonzentration von

$c_{1,0} = 0,8 \text{ kmol m}^{-3}$ führt.

- b) Wird die Konzentration auf $c_{1,0} = 2,0 \text{ kmol m}^{-3}$ erhöht, ergibt sich eine adiabate Temperaturerhöhung von $\Delta T_{ad} = 118 \text{ K}$. Zur sicheren Reaktionsführung muss daher die Temperatur des Wärmeträgers auf $T_0 = \bar{T}_w = 285 \text{ K} = 12^\circ\text{C}$ herabgesetzt werden.
-

7.3 Mikrostrukturierte Reaktoren

7.3.1 Abschätzung der Mischzeit in Mikrokanälen

Wie in Abschnitt 7.3.1.3 dargelegt, beeinflusst die Vermischung der Reaktanten bis in den molekularen Bereich die Produktverteilung und die Reaktorleistung. Vor allem bei komplexen Reaktionen kann die Produktselektivität erheblich herabgesetzt werden, wenn die Mischzeit im Bereich der charakteristischen Reaktionszeit liegt. Um den Einfluss von Mischvorgängen auf die Reaktion auszuschließen, muss die Mischzeit mindestens eine Größenordnung kürzer sein als die charakteristische Reaktionszeit.

$$(i) \quad t_m \leq 0,1 \cdot t_r$$

Nach Falk und Commenge⁴ ist die Mischzeit hauptsächlich durch die spezifische Energiedissipation bestimmt. Bei Reynolds-Zahlen über $Re > ca. 100$ kann es in Mikrokanälen zunächst zu Vortex-Bildung kommen und schließlich wird ein für die Mischung effizienter Engulfment-Bereich erreicht. Es kommt zur Bildung dünner Schichten und damit zur Beschleunigung der Diffusionsvorgänge⁵.

Es soll die Mischzeit und die spezifische Energiedissipation in einer zylindrischen Kapillare mit einem Durchmesser von $d_t = 1 \text{ mm}$ abgeschätzt werden.

Die lineare (mittlere) Strömungsgeschwindigkeit beträgt $\bar{u} = 0,2 \text{ m s}^{-1}$. Die kinematische Viskosität der Flüssigkeit wird zu $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, der Diffusionskoeffizient wird mit $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und die Dichte zu $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ angenommen.

Wie werden Mischzeit und Energiedissipation beeinflusst, wenn derselbe Volumenstrom durch eine Kapillare von $d_t = 0,5 \text{ mm}$ strömt.

Lösung:

Die spezifische Energiedissipation wird nach Gl. (ii) berechnet. Der Druckabfall wird nach Hagen-Poiseuille bestimmt:

$$(ii) \quad \varepsilon = \frac{\dot{V} \cdot \Delta p}{\rho \cdot V} = \frac{32 \cdot \nu \cdot \bar{u}^2}{d_t^2}$$

Die Mischzeit wird mit Gl.(7.102) geschätzt:

⁴ L. Falk und J.M. Commenge (2009) Characterization of Mixing and Segregation in Homogeneous Flow Systems. In *Micro Process Engineering Vol 1* (Hrsg. V. Hessel, A. Renken, J.C. Schouten, J. Yoshida), Wiley-VCH, Weinheim.

⁵ D. Bothe, C. Stemich, H.-J. Warnecke (2004) Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren-Teil 2. Chem- Ing. Techn. 76 (10), 1480-1484.

(iii) $t_m \cong 0,21 \cdot \varepsilon^{-0,5}$

Als Ergebnis wird erhalten:

$d_t=1\text{mm}: Re=200; \Rightarrow \varepsilon=1,3 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}; t_{\text{mx}}=0,27 \text{ s}$

$d_t=0,5\text{mm}: Re=400; \Rightarrow \varepsilon=82 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}; t_{\text{mx}}=0,023 \text{ s}.$

7.3.2 Wärmeaustausch in einem schlitzförmigen Mikroreaktor.

Es soll der Wärmedurchgangskoeffizient h_{ov} für einen schlitzförmigen Mikroreaktor abgeschätzt werden. Der Reaktor besteht aus zwei Kanälen entsprechend Abb. 7.3.2a.

Der Reaktor ist aus rostfreiem Stahl gefertigt und nach aussen isoliert, sodass sich lediglich eine Austauschfläche ergibt. Der Reaktionskanal wird von einer Toluol-Lösung durchflossen, während Wasser als Kühlmedium benutzt wird. Einzelheiten sind den Tabellen 7.3.2a und b zu entnehmen.

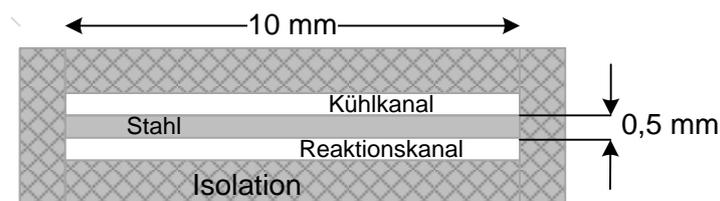


Abb. 7.3.2a: Querschnitt des Mikroreaktors

Tabelle 7.3.2a: Reaktor-Daten

Konstruktionsmaterial	Rostfreier Stahl
Wärmeleitung, λ_{ss} [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	21
Länge, L_c [mm]	200
Breite, b [mm]	10
Höhe, e [mm]	0.5

Tabelle 7.3.2b: Physikalische Eigenschaften der Fluide

	Wasser	Toluol
Dichte, ρ [kg m^{-3}]	1000	867
Dynamische Viskosität, η [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	$1.0\cdot 10^{-3}$	$0.58\cdot 10^{-3}$
Wärmekapazität, c_p [$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]	4.2	1.72
Wärmeleitung, λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	0.6	0.141
Durchsatz, \dot{V}_0 [L h^{-1}]	9.0	0.36

Lösung:

Der hydraulische Durchmesser des Kanals ergibt sich nach Gl.(7.88) zu:

$$(i) \quad d_h = \frac{4 \cdot A_{\text{quer}}}{U} = \frac{4(H \cdot W)}{2(H + W)} = \frac{4 \cdot 0.5 \cdot 10}{2 \cdot (0.5 + 10)} = 0.95 \text{ mm}$$

Die Querschnittsfläche ist für beide Kanäle identisch und beträgt: $A_{\text{quer}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$.

Der Strömungszustand wird mit der Reynolds-Zahl charakterisiert.

$$(ii) \quad Re = \frac{\bar{u} \cdot d_h}{\nu}; \nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ (kinematische Viskosität)}$$

Im Kühlkanal beträgt die mittlere Geschwindigkeit des Wasser: $\bar{u}_{kii} = \frac{\dot{V}_0}{A_{quer}} = 0,5 \text{ m s}^{-1}$, so

das seine Reynolds-Zahl von $Re_{kii} = \frac{0,5 \cdot 0,95 \cdot 10^{-3}}{10^{-6}} = 475$ folgt.

Für den Reaktionskanal ergibt sich entsprechend: $\bar{u}_r = \frac{\dot{V}_0}{A_{quer}} = 0,02 \text{ m s}^{-1}$ und

$$Re_r = \frac{0,02 \cdot 0,95 \cdot 10^{-3}}{0,67 \cdot 10^{-6}} = 28$$

Dementsprechend herrscht in beiden Kanälen laminare Strömung.

Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten

Der Wärmeübergangskoeffizient in den Kanälen wird abgeschätzt mit Hilfe der sich asymptotisch einstellenden Nusselt-Zahlen (Nu_∞), die für konstante Wandtemperaturen und ausgebildete Temperaturprofile bei laminarer Strömung gelten. Ausgebildete radiale Temperaturprofile können angenommen werden, wenn das Produkt von $Re \cdot Pr \cdot d_h / L_c$ kleiner als 20 ist.

$$(iii) \quad \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d_h}{L_c} \right) = \frac{\bar{u} \cdot d_h}{\alpha} \frac{d_h}{L_c} = \frac{\bar{u} \cdot d_h \cdot \rho c_p}{\lambda_f} \frac{d_h}{L_c}; \text{ mit } \alpha = \frac{\lambda_f}{\rho \cdot c_p} : \text{Temperaturleitfähigkeit}$$

Für den Kühlungs-Kanal gilt:

$$\left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d_h}{L_c} \right) = \frac{0,5 \cdot 0,95 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 4,2}{0,6 \cdot 10^{-3}} \frac{0,95 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 15,8$$

Entsprechend ergibt sich für den Reaktions-Kanal:

$$\left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d_h}{L_c} \right) = \frac{0,02 \cdot 0,95 \cdot 10^{-3} \cdot 867 \cdot 1,72}{0,141 \cdot 10^{-3}} \frac{0,95 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 0,95$$

Es können also die Werte für Nu_∞ zur Berechnung der Wärmeübergangszahlen herangezogen werden (Gl.(iv)):

$$(iv) \quad h = \frac{Nu_\infty \cdot \lambda_f}{d_h}$$

Die asymptotischen Nusselt-Zahlen sind abhängig von der Kanalgeometrie und bei rechteckigen Kanälen von dem Verhältnis von Kanalhöhe e zu Kanalbreite b . Zusätzlich wird Nu_∞ beeinflusst durch die Anzahl der zur Kühlung vorhandenen aktiven Austauschflächen. Dies ist in Abb.7.40 gezeigt. Im vorliegenden Fall erfolgt der Wärmetausch lediglich über eine Seite, so dass Abb. 7.40 ergänzt werden muss. In Abb.7.3.2b ist der Verlauf der Nusselt-Zahlen als Verhältnis der Seitenverhältnisse und verschiedenen aktiven Wärmeaustauschflächen gezeigt.

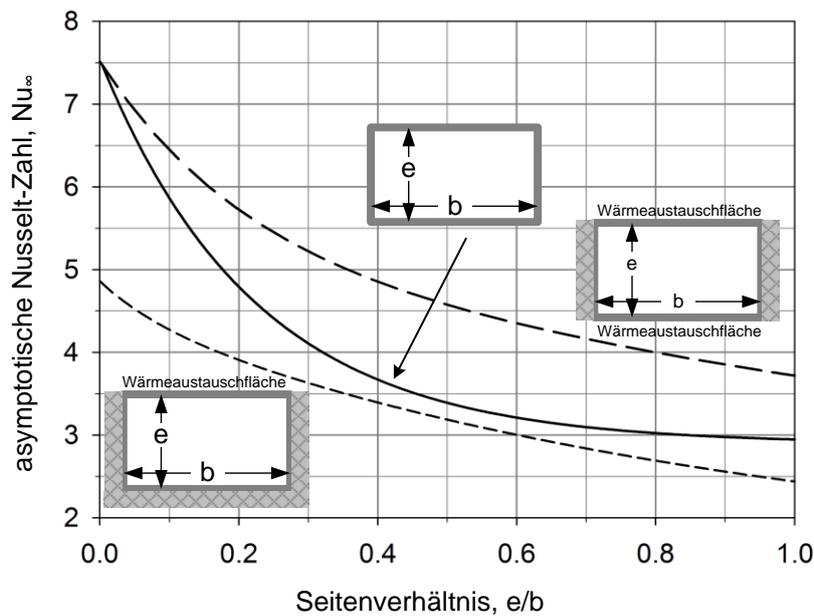


Abb.7.3.2b: Abhängigkeit der Nusselt-Zahl Nu_∞ in rechteckigen Kanälen vom Seitenverhältnis und der Anzahl der Wärmetauschflächen.

Für ein Seitenverhältnis von $e/b=0,05$ folgt aus Abb.7.3.2b eine Nusselt-Zahl von $Nu_\infty = 4,5$. Mit Gl.(iv) erhält man daraus:

$$\text{Für den Kühlkanal: } h_{kii} = \frac{4,5 \cdot 0,6}{0,95 \cdot 10^{-3}} = 2840 \frac{W}{m^2 K}$$

$$\text{Für den Reaktionskanal: } h_r = \frac{4,5 \cdot 0,141}{0,95 \cdot 10^{-3}} = 668 \frac{W}{m^2 K}$$

Daraus folgt für den globalen Wärmeübergangskoeffizienten:

$$\frac{1}{h_{ov}} = \frac{1}{h_r} + \frac{\delta_{wand}}{\lambda_{wand}} + \frac{1}{h_{kii}} = \frac{1}{2840} + \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{21} + \frac{1}{668} = 1,873 \cdot 10^{-3} \frac{m^2 K}{W}$$

$$\Rightarrow h_{ov} = 534 \frac{W}{m^2 K}$$

Der effektive volumetrische Wärmeübergangskoeffizient ergibt sich daraus zu:

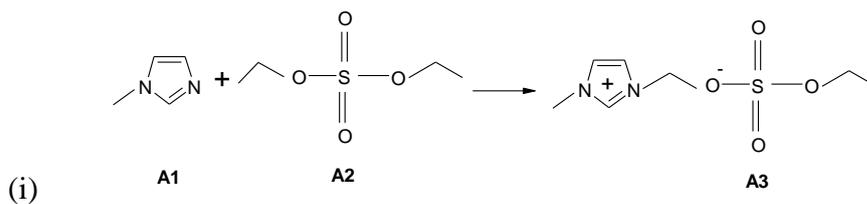
$$h_{ov,V} = h_{ov} \frac{A_{kii}}{V_r} = 534 \frac{0.01 \cdot 0.2}{0.5 \cdot 10^{-3} \cdot 0.01 \cdot 0.2} = 1.068 \cdot 10^6 \frac{W}{m^3 K} = 1.068 \frac{MW}{m^3 K}.$$

Dabei wird die aktive Kühlfläche mit A_{kii} bezeichnet.

7.3.3 Synthese einer ionischen Flüssigkeit in einem Mikro-Schlitzreaktor.

Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, IL) sind niedrig schmelzende Salze, die als neuartige Lösungsmittel vielfältig (in der Katalyse, zu Trennprozessen...) eingesetzt werden können⁶. Von besonderer Bedeutung für den Einsatz ionischer Flüssigkeiten in der chemischen Synthese ist, dass sie einen vernachlässigbar niedrigen Dampfdruck haben.

Als Beispiel soll die Herstellung der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Methylsulfat [EMIM][EtSO₄] diskutiert werden. Die Synthese kann nach dem folgenden Schema beschrieben werden⁷:



Die Reaktion ist ausserordentlich exotherm und soll ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Reaktion ist zudem schnell mit charakteristischen Reaktionszeiten im Bereich von Minuten bis zu wenigen Sekunden abhängig von der Temperatur.

Die Temperaturführung ist von entscheidender Bedeutung für die Reaktorstabilität und die Produktqualität. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass Temperaturen über 100°C zu Zersetzungsreaktionen und damit zu Verfärbungen des Produktes führen. Die Temperaturspitzen im Reaktor müssen daher in jedem Fall niedriger als 100°C gehalten werden. Dies kann durch eine halbkontinuierliche Prozessführung erreicht werden, führt jedoch, abhängig von der Kühlleistung des Rührkessels, zu sehr langen Reaktionszeiten im Bereich von Stunden und somit zu einer niedrigen Reaktorleistung.

Im vorliegenden Fall soll der in Aufgabe 7.3.2 vorgestellte Schlitzreaktor zur Synthese eingesetzt werden. *Auf der Grundlage der in Tabelle 7.3.3a zusammengefassten Daten sollen die folgenden Reaktionsparameter abgeschätzt werden:*

- A) die adiabate Temperaturerhöhung
- B) die maximale Kühlmitteltemperatur \bar{T}_w , die eine sichere Reaktionsführung gestattet mit $T_0 = \bar{T}_w$
- C) die maximale Temperatur im Reaktor (hot-spot-Temperatur)
- D) die mittlere Verweilzeit zum Erreichen eines Umsatzes von $X_d \geq 0,75$.
- E) die axialen Temperatur- und Umsatzprofile.

⁶ P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim (2003)

⁷ A. Große-Böwing, A. Jess, P. Wasserscheid, Chem. Ing. Techn. 2005, 77 (9) 1430-1439

Tabelle 7.3.3a: Physikalische Eigenschaften und Reaktionsbedingungen

Geschwindigkeitskonstante bei $T=313\text{K}$	$k_{313}=1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Aktivierungsenergie	$E_a=86\,000 \text{ J mol}^{-1}$
Reaktionsenthalpie	$\Delta H_r=-102\,000 \text{ kJ kmol}^{-1}$
Dichte (IL)	$\rho=1254-0,598 \cdot (T/\text{K}-273) [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
Viskosität (IL)	$\eta=10,81 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(3,38 \cdot 10^3/T) [\text{mPa} \cdot \text{s}]$
Spezifische Wärmekapazität (IL)	$c_p=(5,827 \cdot 10^2-6,161 \cdot 10^4/T)/236,3 [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
Wärmeleitfähigkeit (IL) ($293\text{K} \leq T \leq 353\text{K}$)	$\lambda_{\text{II}}=0,18 \cdot 10^{-3} \text{ kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Eingangskonzentrationen	$c_{1,0}=c_{2,0}=4,7 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
geforderter Umsatz	$X_a \geq 0,75$

Lösung:

ad A) Die adiabate Temperaturerhöhung ergibt sich zu:

$$\Delta T_{ad} = \frac{c_{1,0} \cdot (-\Delta H_r)}{\rho_0 \cdot \bar{c}_p} = \frac{4,7 \cdot 102,000}{1230 \cdot 1,63} = 239 \text{ K} \quad (T_r=313\text{K})$$

ad B) Sichere Reaktionsführung kann angenommen werden, wenn die folgende Gleichung (Gl.(7.84)) erfüllt ist

$$(ii) \quad N' = 2,72 \cdot S' - b\sqrt{S'}$$

Für eine Reaktion zweiter Ordnung wird der Faktor $b=4,57$ angegeben (vgl. Abschnitt 7.2.2). Sowohl N als auch S' sind von der Temperatur abhängig, wie aus der folgenden Gleichung hervorgeht.

$$(iii) \quad \underbrace{\frac{h_{ov} \cdot a}{\rho_0 c_p} \cdot \frac{1}{k_{313} \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{313}\right)\right)} c_{1,0}}_N = \underbrace{2,72 \Delta T_{ad} \frac{E_a}{RT_w^2} - 4,57 \sqrt{\Delta T_{ad} \frac{E_a}{RT_w^2}}}_{RS}$$

Nach Aufgabe 7.3.2 wird für den Schlitzreaktor eine asymptotische Nu-Zahl von $Nu_{\infty} = 4,5$ gefunden. Danach ergibt sich für den Wärmeübergangskoeffizient im Reaktorkanal unter Berücksichtigung der Wärmeleitung der ionischen Flüssigkeit:

$$(iv) \quad h_r = \frac{4,5 \cdot 0,18}{0,95 \cdot 10^{-3}} = 853 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

Für den Wärmeübergang auf der Kühlseite werden die Werte aus Aufgabe 7.3.2 übernommen. Der effektive Wärmeübergangskoeffizient berechnet sich damit zu:

$$(v) \quad \frac{1}{h_{ov}} = \frac{1}{h_r} + \frac{\delta_{wall}}{\lambda_{wall}} + \frac{1}{h_c} = \frac{1}{2840} + \frac{0.5 \cdot 10^{-3}}{21} + \frac{1}{853} = 1.548 \cdot 10^{-3} \frac{m^2 K}{W}$$

$$\Rightarrow h_{ov} = 646 \frac{W}{m^2 K}$$

Die spezifische Austauschfläche beträgt $a=2000 \text{ m}^{-1}$, da nur eine Seite zum Wärmetausch zur Verfügung steht.

Die gesuchte mittlere Kühlmitteltemperatur \bar{T}_w kann auf grafischem Wege abgeschätzt werden. Die wird an Hand von Abb. 7.3.3a gezeigt. Aufgetragen ist N und die rechte Seite von Gl.(iii) in Abhängigkeit von \bar{T}_w . Die gesuchte Temperatur \bar{T}_w ist durch den Schnittpunkt der beiden Kurven gegeben. Danach kann der Reaktor mit einer Kühlmitteltemperatur von $\bar{T}_w = T_0 = 320 \text{ K}$ sicher betrieben werden.

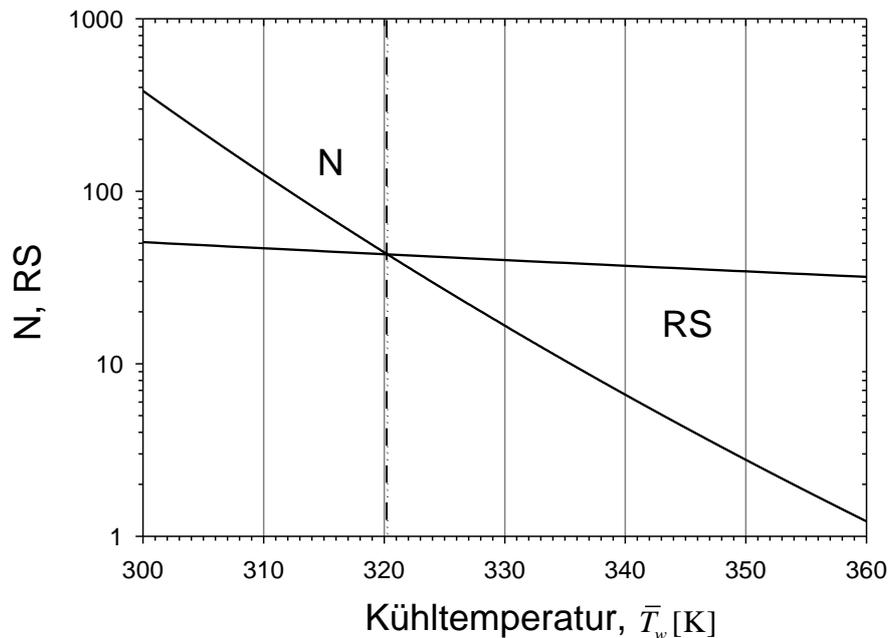


Abb.7.3.3a: Zur grafischen Lösung von Gl.(iii)

ad C) Ein sehr einfaches Kriterium zur Abgrenzung zwischen Bereichen hoher und niedriger parametrischer Sensitivität (vgl. Abb. 7.34) ist durch die Festlegung einer maximalen dimensionslosen Temperaturspitze möglich. Nach Abschnitt 7.2.2 kann der Reaktor im Bereich niedriger parametrischer Sensitivität sicher betrieben werden, wenn $\Delta T'_{max} \leq 1,2$ ist. Dies Kriterium war die Grundlage zur Abschätzung der Sicherheitskriterien nach Gl.(ii). Daraus folgt:

$$(vi) \quad \Delta T'_{\max} = \frac{(T_{\max} - \bar{T}_w) E_a}{\bar{T}_w^2 R} \Rightarrow T_{\max} \cong \bar{T}_w + \bar{T}_w^2 \frac{R}{E_a} \cong 330 \text{ K}$$

ad D) Um einen Umsatz von $X=0.75$ zu erreichen muss für Reaktionen zweiter Ordnung eine Damköhler-Zahl von $DaI=3$ eingehalten werden (vgl. Tab.6.1, Abschnitt 6.2).

$$(vii) \quad DaI = \frac{\tau}{t_r} = \frac{X}{1-X}; m = 2 \text{ (ideales Strömungsrohr, keine Dichteänderung.)}$$

Die charakteristische Reaktionszeit wird für die Kühlmitteltemperatur berechnet. Sie beträgt im vorliegenden Fall:

$$(viii) \quad t_{r,320} = \frac{1}{k_{313} \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{313}\right)\right)} \cdot c_{1,0} = 69 \text{ s}$$

Damit folgt für die mittlere Verweilzeit:

$$(ix) \quad \tau = DaI \cdot t_r \Rightarrow \tau = 207 \text{ s}$$

ad E) Zur Berechnung der axialen Temperatur- und Umsatzprofile im Reaktor müssen die Wärme- und Massenbilanzen simultan gelöst werden. Es soll das Verhalten eines idealen Strömungsrohr-Reaktors und eine konstante mittlere Kühlmitteltemperatur angenommen werden.

$$(x) \quad \frac{dT}{dZ} = \Delta T_{ad} \frac{(-R_1) \cdot \tau}{c_{1,0}} - \frac{h_{ov} \cdot \tau \cdot A_{ex}}{\rho_0 \cdot \bar{c}_p \cdot V_r} (T - \bar{T}_w)$$

$$\text{with } Z = V/V_R; \tau_{PR} = V_R/\dot{V}_0;$$

$$(xi) \quad \frac{dX}{dZ} = \frac{-R_1 \cdot \tau}{c_{1,0}} \text{ mit } -R_1 = k_{313} \exp\left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{313}\right)\right] \cdot c_{1,0}^2 (1-X)^2$$

Das Ergebnis der Simulationsrechnung ist in Abb.7.3.3b gezeigt. Sie ergeben eine Temperaturspitze von $T_{\max}=330.2 \text{ K}$, stimmt also mit der in (C) durchgeführten Abschätzung übereinstimmt. Die maximale Temperatur wird im Anfangsbereich des Reaktors bei $Z \cong 0.03$ erreicht. Der Endumsatz beträgt $X_a=0.78$ und liegt damit über dem mindestens geforderten Wert von $0,75$. Der höhere Umsatz ist auf die Temperaturspitze am Reaktor Anfang zurückzuführen. Um zu nahezu vollständigen Umsatz zu gelangen, muss ein zweiter Reaktor nachgeschaltet werden, der jedoch wegen der nun niedrigen Reaktantenkonzentrationen von ca. 1 kmol m^{-3} bei deutlich höheren Temperaturen sicher betrieben werden kann.

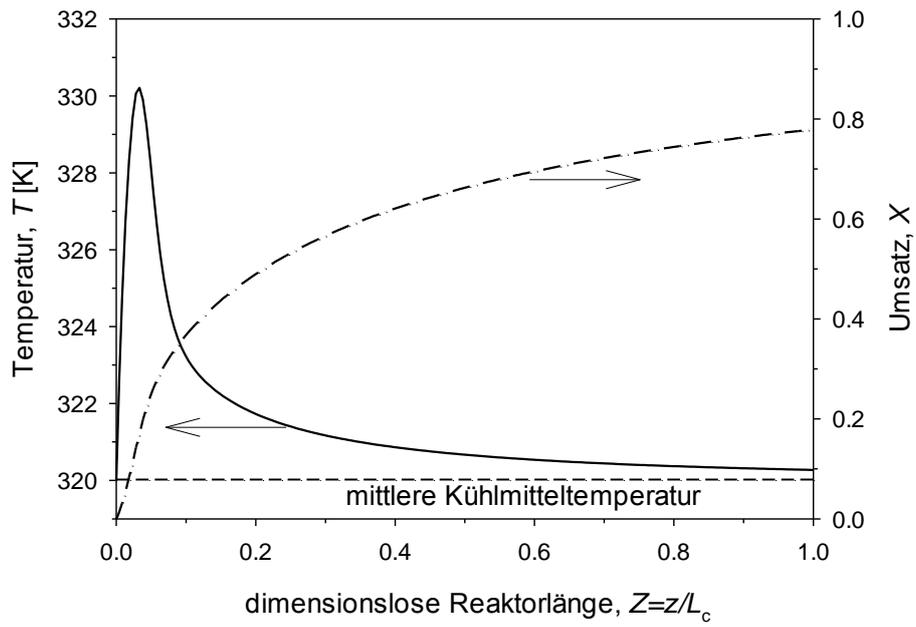


Abb.7.3.3b: Berechnete axiale Umsatz- und Temperaturprofile.

7.3.4 Auslegung eines Mikroreaktors zur Prozessintensivierung

Die Herstellung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][EtSO₄] (vgl. Aufgabe 7.3.3) soll durch Erhöhung der Reaktionstemperatur intensiviert werden. Um eine sichere Reaktionsführung zu gewährleisten, muss eine hohe Wärmeaustauschleistung vorhanden sein, die die Reaktionswärme auch bei hohen Temperaturen abführen kann. Vorgeschlagen wird ein Mikro-Wärmetauscher mit quadratischen Kanälen entsprechend Abb. 7.3.4a.

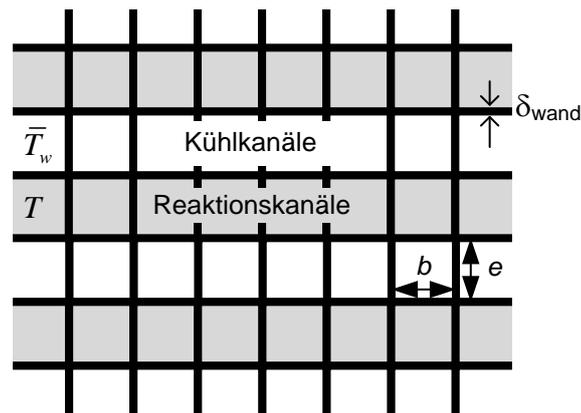


Abb. 7.3.4a: Mikrowärmetauscher zur Synthese von [EMIM][EtSO₄]. $L_c=0,2\text{m}$

Der Reaktor besteht aus abwechselnd angeordneten Reaktions- und Kühlkanälen. Insgesamt 51 Stahlfolien mit jeweils 50 Kanälen werden so übereinander gestapelt, dass die äußeren Folien jeweils mit Kühlkanälen versehen sind. Die Länge der Kanäle beträgt $L_c=0,2\text{m}$. Es ergeben sich somit 1250 Reaktionskanäle, die jeweils an zwei Seiten gekühlt werden. Die Kanalwände sind $100\ \mu\text{m}$ dick. Gekühlt wird mit Wasser. Um die ab 100°C einsetzenden Zersetzungsreaktionen zu vermeiden, soll die maximale Temperatur im Reaktor (hot-spot-Temperatur) 95°C nicht übersteigen.

Die folgenden Reaktionsparameter sollen zur sicheren Reaktionsführung bestimmt werden:

- Die maximale mittlere Kühlmitteltemperatur, die eine Temperaturspitze von $T_{\text{max}} \leq 95^\circ\text{C}$ gewährleistet.*
- Die mittlere Verweilzeit zum Erreichen eines Umsatzes von $X_a \geq 0,75$, unter Annahme von Pfropfenströmung im Reaktor.*

C) Den notwendigen globalen volumetrischen Wärmeübergangskoeffizienten

$$(h_{ov,V} = h_{ov} \cdot A_{kii} / V_r) \text{ zur sicheren Reaktionsführung.}$$

D) Die daraus resultierenden Kanalabmessungen.

E) Den Gesamtdurchsatz des Reaktionsgemisches und den Druckabfall in den Reaktionskanälen.

Die physikalischen Eigenschaften und kinetischen Konstanten sind in Tabelle 7.3.4a wiedergeben. Sie entsprechen denen in Aufgabe 7.3.3 aufgeführten.

Tabelle 7.3.4a: Physikalische Eigenschaften und Reaktionsbedingungen

Geschwindigkeitskonstante bei $T=313\text{K}$	$k_{313}=1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Aktivierungsenergie	$E_a=86\,000 \text{ J mol}^{-1}$
Reaktionsenthalpie	$\Delta H_r=-102\,000 \text{ kJ kmol}^{-1}$
Dichte	$\rho=1254-0,598 \cdot (T/\text{K}-273) \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
Viskosität	$\eta=10,81 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(3,38 \cdot 10^3/T) \text{ [mPa} \cdot \text{s]}$
Spezifische Wärmekapazität	$c_p=(5,827 \cdot 10^2 - 6,161 \cdot 10^4/T)/236,3 \text{ [kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
Wärmeleitfähigkeit (IL) ($293\text{K} \leq T \leq 353\text{K}$)	$\lambda_{II}=0,18 \cdot 10^{-3} \text{ kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit (Wasser)	$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}=0,66 \cdot 10^{-3} \text{ kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit (Stahl)	$\lambda_{\text{St}}=21 \cdot 10^{-3} \text{ kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Eingangskonzentrationen	$c_{1,0}=c_{2,0}=4,7 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
geforderter Umsatz	$X_a \geq 0,75$

Lösung:

ad A) Die maximale dimensionslose Temperatur im Strömungsrohr ist festgelegt auf $\Delta T' = 1,2$, um im Bereich niedriger parametrischer Sensitivität zu arbeiten (vgl. Abschnitt 7.2.2). Mit der Definition der dimensionslosen Temperatur (Gl.(7.66)) folgt:

$$(i) \quad \Delta T'_{\max} = \frac{T_{\max} - \bar{T}_w}{\bar{T}_w} \frac{E_a}{R} = 1,2$$

Für $T_{\max} = 368\text{K}$ wird eine maximale mittlere Kühlmitteltemperatur von $\bar{T}_w = 353,5\text{K}$ berechnet. Die Kühlmitteltemperatur wird auf $\bar{T}_w = 353\text{K}$ festgelegt. Somit kann eine Temperaturspitze von $T_{\max} = 367,5\text{K}=94,5^\circ\text{C}$ erwartet werden.

ad B) Um in einem isothermen Strömungsrohrreaktor einen Endumsatz von $X_a=0,75$ zu erreichen, muss bei einer Reaktion zweiter Ordnung eine Damköhler-Zahl von

$$(ii) \quad DaI = \frac{X_a}{1 - X_a} \Rightarrow DaI = 3$$

eingestellt werden. Wegen des zu erwartenden Temperaturprofils wird der reale Umsatz etwas höher sein. Die Abschätzung der mittleren Verweilzeit erfolgt unter der Annahme konstanter Anfangstemperatur. Mit $T_0 = \bar{T}_w = 353\text{K}$ ergibt sich eine charakteristische Reaktionszeit von

$$(iii) \quad t_r = \frac{1}{k(T_c) \cdot c_{1,0}} \Rightarrow t_{r,353} = \frac{1}{k_{313} \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{313}\right)\right) \cdot 4.7} = 3.35\text{s}$$

Die mittlere Verweilzeit sollte demnach $\tau = DaI \cdot t_r \Rightarrow \tau = 3 \cdot 3.35\text{s} \cong 10\text{s}$ betragen.

ad C) Der zur sicheren Reaktionsführung notwendige globale volumetrische Wärmeübergangskoeffizient wird mit Gl.(7.84) abgeschätzt.

$$(iv) \quad N'_{\min} = \frac{t_r}{t_c} = 2.72 \cdot S' - 4.57 \cdot \sqrt{S'}; \quad S' = \Delta T_{ad} \frac{E_a}{R \cdot \bar{T}_w^2}; \quad t_c = \frac{\rho \cdot c_p}{h_{ov,V}}$$

Mit den reaktionsspezifischen Daten aus Tabelle 7.3.4a folgt:

$$\text{– adiabate Temperaturerhöhung:} \quad \Delta T_{ad} = \frac{c_{1,0}(-\Delta H_r)}{\rho_{353} c_{p,353}} = \frac{102,000}{1210 \cdot 1.73} = 229\text{K}$$

$$\text{– Wärmeerzeugungspotential:} \quad S' = \Delta T_{ad} \frac{E_a}{R \cdot \bar{T}_w^2} = 229 \cdot \frac{86,000}{8.314 \cdot (353)^2} = 19$$

Damit ergibt sich das notwendige Verhältnis von charakteristischer Reaktionszeit zu

$$\text{Kühlzeit: } N'_{\min} = \frac{t_r}{t_c} = 2.72 \cdot 19 - 4.57 \cdot \sqrt{19} = 31.8 \Rightarrow t_c = \frac{t_r}{N'} = 0.105\text{s}$$

Mit der in (B) bestimmten charakteristischen Reaktionszeit von $t_r=3,35\text{s}$ folgt:

$$t_c = \frac{t_r}{N'} = 0.105\text{s}.$$

Der gesuchte globale volumetrische Wärmeübergangskoeffizient beträgt demzufolge:

$$h_{ov,V} = \frac{\rho \cdot c_p}{t_c} = \frac{1210 \cdot 1.73}{0.105} = 1.99 \cong 2 \cdot 10^4 \text{ kW m}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

ad D) Der hydraulische Durchmesser der quadratischen Reaktionskanäle ist über die notwendige spezifische Wärmeaustauschfläche festgelegt mit $h_{ov,V} = h_{ov} \cdot a = h_{ov} \cdot A_{kii}/V_r$ (vgl. Abschnitt 7.3.1.4). Wird die Wärme über alle vier Seiten des Kanals abgeführt, ergibt sich eine spezifische Austauschfläche von

$$(v) \quad a = \frac{A_{kii}}{V_r} = \frac{4}{d_h} = \frac{4}{b}; \text{ mit } e = b$$

Im vorliegenden Beispiel sind die Kühlkanäle jedoch nur an zwei Seiten in Kontakt mit den Reaktionskanälen, so dass ein direkter Austausch nur über die unteren und oberen Flächen erfolgt. Der Reaktor ist aus Stahl gefertigt, dessen Wärmeleitfähigkeitskoeffizient um ein mehrfaches höher ist als der der Flüssigkeiten wie aus Tabelle 7.3.4a hervorgeht. Dadurch kann ein Teil der Wärme auch über die Seitenflächen durch Wärmeleitung abgeführt werden, was die effektive Austauschfläche vergrößert. Da die Wanddicke der Kanäle jedoch kleiner als die Kanalhöhe ist ($\delta_w/e < 1$), wird in den folgenden Abschätzungen die Wärmeabfuhr über die Seitenwände vernachlässigt und angenommen, dass sie dieselbe Temperatur wie die Reaktionsmasse haben. Die Seitenflächen werden also als adiabat angenommen, und es werden lediglich die oberen und unteren Kanalflächen als aktive Wärmeaustauschflächen betrachtet. Diese Vereinfachungen führen zu einer Unterschätzung der Austauschflächen was bei der Reaktorauslegung zu einer erhöhten Sicherheit führt.

Zur Abschätzung der spezifischen Austauschfläche muss neben dem in (C) bestimmten volumetrischen Wärmeübergangskoeffizienten $h_{ov,v}$, der globale Wärmeübergangskoeffizient h_{ov} bekannt sein (Gl.(v)).

Der globale Wärmeübergangskoeffizient (auch Wärmedurchgangskoeffizient) hängt von den Wärmeübergangskoeffizienten in den Reaktions- und Kühlkanälen, sowie der Wärmeleitung in den Wänden ab.

$$(vi) \quad \frac{1}{h_{ov}} = \frac{1}{h_r} + \frac{\delta_{wand}}{\lambda_{wand}} + \frac{1}{h_{kii}} \cong \frac{1}{h_r} + \frac{1}{h_{kii}}$$

Dabei kann $1/h_{ov}$ als der Gesamtwiderstand für den Wärmedurchgang angesehen werden, der sich aus der Summe der Einzelwiderstände zusammensetzt. Wegen der im Vergleich zu den Flüssigkeiten hohen Wärmeleitung des Wandmaterials und der geringen Wandstärke, kann der Widerstand in den Kanalwänden vernachlässigt werden (siehe Gl.(vi)). Der Widerstand in den Flüssigkeiten kann über die Nusselt-Zahlen abgeschätzt werden. Es wird laminare Strömung mit voll ausgebildeten Temperaturprofilen und konstante Wandtemperatur angenommen, so dass die asymptotische Nusselt-Zahl zur Abschätzung herangezogen werden kann.

$$\frac{1}{h_{ov}} = \frac{1}{h_r} + \frac{1}{h_{kü}} = \frac{d_h}{Nu_\infty \cdot \lambda_{IL}} + \frac{d_h}{Nu_\infty \cdot \lambda_{H_2O}} = \frac{d_h}{Nu_\infty} \left(\frac{1}{\lambda_{IL}} + \frac{1}{\lambda_{H_2O}} \right)$$

(vii) oder

$$h_{ov} = \frac{Nu_\infty}{d_h} \left(\frac{1}{\lambda_{IL}} + \frac{1}{\lambda_{H_2O}} \right)^{-1}$$

Der Unterschied zwischen dem globalen Wärmeübergangskoeffizienten und dem reaktionsseitigen Koeffizienten kann auch durch Einführung eines Widerstandsfaktors berücksichtigt werden:

$$(viii) \quad h_{ov} = h_r \cdot C_{Rth}; \quad = \frac{h_{ov}}{h_r}$$

Aus dem Vergleich zwischen Gl.(viii) und (vii) folgt:

$$(ix) \quad C_{Rth} = \frac{1/\lambda_{IL}}{1/\lambda_{IL} + 1/\lambda_{H_2O}}$$

Mit den Werten in Tabelle 7.3.4a ergibt sich: $C_{Rth} = \frac{1/0,18}{1/0,18 + 1/0,66} = 0,79$

Der thermische Widerstandsfaktor hängt also nur von den Wärmeleitkoeffizienten der Kühl- und Reaktionsfluide ab, wenn von identischen Kanalabmessungen und gleichen Strömungszuständen ausgegangen werden kann. Unter der Annahme ausgebildeter Temperaturprofile und laminarer Strömung kann die asymptotische Nusselt-Zahl aus Abbildung 7.40 oder Abb. 7.3.2b in Aufgabe 7.3.2 ermittelt werden: $Nu_\infty = 3,7$.

Einführen des in (C) berechneten globalen volumetrischen Wärmeübergangskoeffizienten ergibt die folgenden Zusammenhänge:

$$(x) \quad h_{ov,V} = h_{ov} \cdot \frac{A_{ex}}{V_r} = C_{Rth} \frac{Nu \cdot \lambda_{IL}}{d_h} \cdot \frac{A_{ex}}{V_r} \quad \text{mit} \quad \frac{A_{kü}}{V_r} = \frac{2 \cdot e}{e^2} = \frac{2}{d_h} \quad \text{für Kanäle, die an zwei}$$

Seiten gekühlt sind. Es folgt:

$$(xi) \quad h_{ov,V} = C_{Rth} \frac{Nu \cdot \lambda_{IL}}{d_h} \cdot \frac{2}{d_h} \Rightarrow d_h = \sqrt{C_{Rth} \frac{Nu \cdot \lambda_{IL} \cdot 2}{h_{ov,V}}}$$

$$d_h = \sqrt{0,79 \frac{3,7 \cdot 0,18 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{2 \cdot 10^{-4}}} = 229 \cong 230 \mu\text{m}$$

ad E) Der Druckabfall in den Reaktionskanälen wird nach der Beziehung von Hagen-Poiseuille berechnet:

$$(xii) \quad \Delta p = 32 \cdot \zeta \cdot \frac{\bar{u} \cdot \mu}{d_h^2} L_c; \zeta = 0.89 \text{ für quadratische Kanäle; } \bar{u} = \frac{L_c}{\tau_R} = 0,02 \text{ m s}^{-1}$$

Die Viskosität von [C₂mim] [C₂SO₄] bei 353K beträgt $\eta = 15.57 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (abelle 7.3.4a)

$$\Delta p = 32 \cdot 0.89 \cdot \frac{0.02 \cdot 16.43 \cdot 10^{-3}}{(2.3 \cdot 10^{-4})^2} \cdot 0.2 = 3.35 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 0.335 \text{ bar}$$

Der Massendurchfluss durch einen einzelne Kanal ergibt sich zu:

$$\dot{m}_{\text{Kanal}} = \dot{V} \cdot \rho = \bar{u} \cdot A_{\text{quer}} \cdot \rho = 0.02 \cdot (2.3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1.21 \cdot 10^3 = 1.28 \cdot 10^{-6} \text{ kg s}^{-1}$$

Der gesamte Massendurchsatz beträgt:

$$\dot{m} = 1250 \cdot \dot{m}_{\text{Kanal}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} = 5.76 \text{ kg h}^{-1}$$

7.3.4.1

7.3.4.1.1