Technische Chemie, Teil II : Chemische Reaktionstechnik  
Aufgaben und Beispiele zu Kapitel 7 (Albert Renken)

Inhalt

[7 Auswahl und Auslegung chemischer Reaktoren 2](#_Toc52695139)

[7.1.1 Optimierung von Selektivität und Ausbeute. Parallelreaktionen 1. Ordnung 2](#_Toc52695140)

[7.1.2 Ausbeuteoptimierung eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors. Parallelreaktionen 1. und 2. Ordnung 4](#_Toc52695141)

[7.1.3 Ausbeute und eines Zwischenproduktausbeute. Auslegung eines SR. 7](#_Toc52695142)

[7.1.4 Umsatzgeschwindigkeit einer reversiblen, exothermen Reaktion 10](#_Toc52695143)

[7.1.5 Leistung eines adiabaten Strömungsrohrreaktors 12](#_Toc52695144)

[7.2 Thermische Prozesssicherheit 13](#_Toc52695145)

[7.2.1 Lagerung eines flüssigen Produktes 13](#_Toc52695146)

[7.2.2 Abschätzen der Zeit bis zum Erreichen der maximalen Temperatur unter adiabatischen Bedingungen (time to maximum rate, *t*mr) 17](#_Toc52695147)

[7.2.3 Auslegung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors 18](#_Toc52695148)

[7.2.4 Optimierung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors 19](#_Toc52695149)

[7.2.5 Reaktorwahl und inhärent sichere Reaktionsführung einer exothermen Reaktion 2. Ordnung 22](#_Toc52695150)

[7.2.6 Stabilität eines absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors 27](#_Toc52695151)

[7.3 Mikrostrukturierte Reaktoren 30](#_Toc52695152)

[7.3.1 Wärmeaustausch in einem schlitzförmigen Mikroreaktor. 30](#_Toc52695153)

[7.3.2 Synthese einer ionischen Flüssigkeit in einem Mikro-Schlitzreaktor. 34](#_Toc52695154)

[7.3.3 Auslegung eines Mikroreaktors zur Prozessintensivierung 39](#_Toc52695155)

# Auswahl und Auslegung chemischer Reaktoren

### Optimierung von Selektivität und Ausbeute. Parallelreaktionen 1. Ordnung

Das Produkt *A*2 soll mit möglichst hoher Selektivität hergestellt werden. Die geforderte Produktionsleistung beträgt 5 kmol h-1. Neben dem gewünschten Produkt wird eine Parallelreaktion beobachtet. Beide Reaktionen verlaufen nach erster Ordnung und sind irreversibel.

1. 

Bei 298K sind die Geschwindigkeitskonstanten identisch

1. 

Für die Aktivierungsenergien wurden die folgenden Werte angegeben:

1. 

**Aufgabe:**

Gesucht werden die notwendigen Reaktionsvolumina eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels und eines idealen Strömungsrohres für die geforderte Leistung und einem Umsatz von *X*1=*X*=0,9. Die maximal zulässige Reaktionstemperatur beträgt 80°C, die Zulaufkonzentration des Reaktanten liegt bei *c*1,0=2,0 kmol m-3.

**Lösung:**

Es handelt sich um Parallelreaktionen gleicher Ordnung, sodass die augenblickliche Selektivität von der Reaktantenkonzentration und damit auch vom Umsatz unabhängig ist.

Da jedoch die Aktivierungsenergie für die gewünschte Reaktion höher als die der Nebenreaktion ist, sollte bei einer möglichst hohen Temperatur gearbeitet werden. Bei 80°C=353K ergeben sich die folgenden Werte für die Geschwindigkeitskonstanten und die Selektivität:

1. 
2. 

Für den geforderten Umsatz von X=0,9 ergibt sich für beide Rektoren eine identische Ausbeute:

1. 

Die hydrodynamische Verweilzeit zum Erreichen des Umsatzes ergibt sich für den SR zu:

1. 

Für den kRK folgt:

1. 

Um eine Produktionsleistung von 5 kmol h-1 bei einer Ausbeute von *Y*2,1=0,67 zu erreichen muss ein Volumenstrom von

1.  notwendig.

Daraus kann das erforderliche Volumen der Reaktionsmass berechnet werden.

1. 

Die Leistung kann dementsprechend mit einem SR von *V*SR=0,55 m3 oder mit einem

kRK in dem das Volumen der Reaktionsasse *V*=2,2 m3 beträgt. Wird ein Füllungsgrad von 0,75angenommen, so ergibt sich ein Reaktorvolumen von *V*kRK≈ 3 m3.

### Ausbeuteoptimierung eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors. Parallelreaktionen 1. und 2. Ordnung

Es soll wiederum ein System von zwei Parallelreaktionen betrachtet werden, wobei im vorliegenden Fall das gewünschte Produkt *A*2 nach einer Reaktion zweiter Ordnung gebildet wird. Die Parallelreaktion wird dagegen durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben.

1. 

**Aufgabe:**

Gesucht werden Reaktionsbedingungen (VWZ), die eine maximale Produktausbeute in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor gestatten.

Folgende Daten sind gegeben:



**Lösung**:

Die augenblickliche Selektivität ist somit von der Reaktantenkonzentration und damit vom Umsatz abhängig.

1.  vgl. Lehrbuch Abschnitt 7.1.2.1

Hohe Selektivitäten wird man entsprechend bei hohen Reaktantenkonzentrationen, bzw. bei niedrigen Umsätzen erreichen. Im kRK ist die augenblickliche Selektivität zeitlich und örtlich konstant, sie entspricht daher der Selektivität am Reaktorausgang. Für die Produktausbeute folgt:

1. 

Während im Satz- oder Strömungsrohrreaktor die Produktausbeute mit zunehmendem Umsatz wächst, durchläuft die Ausbeute im kontinuierlichen Rührkessel einen Maximalwert. Dies ist für einige unterschiedliche Werte von κ in Abb. 7.1.1 gezeigt. Der optimale Umsatz Xop kann bestimmt werden durch Ableitung von Gl. iii) und Nullsetzen: .

Der optimale Umsatz ist eine Funktion von κ.

1. 

Für die maximale Ausbeute folgt daraus:

1. 

C:\Users\Albert Renken\SWITCHdrive\LTC_Zusatzaufgaben\Zusatzaufgaben-07\Abb7-1-1.tif

Abb. 7-1-1: Produktausbeute in Abhängigkeit vom Umsatz. Vergleich von SR und kRK.

Mit den angegebenen Daten ergibt sich für κ ein Wert von



Daraus folgt nach Gl. iv) ein optimaler Umsatz von *X*op=0,735.

Die maximale Ausbeute des gewünschten Produktes beträgt: *Y*2,1max=0,469, daraus ergibt sich eine Selektivität von *S*2,1=0,638.

Aus der Materialbilanz für einen stationär arbeitenden kKR lässt sich die hydrodynamische Verweilzeit berechnen (Abschnitt 6.4.1.1).

1. 

Mit den kinetischen Daten folgt für den optimalen Umsatz:



### Ausbeute und eines Zwischenproduktausbeute. Auslegung eines SR.

Die folgende Reaktion soll in einem Strömungsrohrreaktor (SR) durchgeführt werden:



Gewünscht ist das Zwischenprodukt *A*2. Das Endprodukt *A*3 wird als Abfall betrachtet und muss entsorgt werden. Um die Bildung von *A*3 zu begrenzen und damit den Verbrauch an Rohmaterial zu limitieren, ist eine hohe integrale Selektivität gefordert. Daher soll der Reaktantenumsatz im Reaktor auf *X*1=0,3 begrenzt werden. Nicht umgesetzte Reaktanten werden abgetrennt und nach dem Mischen mit neu zugeführten Edukten in den Reaktor gespeist. Das Verfahren ist in Abb. 7.1.2 schematisch dargestellt. Dabei entspricht der Index i=1, die Produkte *A*2 und *A*3 sind mit k bezeichnet.

C:\Users\Albert Renken\SWITCHdrive\LTC_Zusatzaufgaben\Zusatzaufgaben-07\Abb7-1-2.tif

Abb. 7.1.2: Produktionsverfahren mit Abtrennung und Rückführung nicht umgesetzter Reaktanten (schematisch)

Der Strömungsrohrreaktor besteht aus einem Rohr von *L*t=10m Länge und einem Innendurchmesser von *d*t=0,16 m, das in Form einer Wendel gewickelt ist.

**Aufgabe:**

Gesucht ist die integrale Selektivität bei dem festgelegten Umsatz von *X*1=0,3 und die Produktionsleistung des Reaktors.

Reaktionstechnische Daten:



**Lösung:**

Folgereaktionen sind in Abschnitt 7.1.2.2 behandelt. Da das gewünschte Zwischenprodukt weiter reagiert, können hohe Zwischenproduktselektivitäten nur bei kleinen Umsätzen und damit niedrigen Zwischenproduktkonzentrationen erreicht werden. Die Begrenzung des Umsatzes hängt von den Kosten der Rohstoffe und denen der Produkttrennung und Rückführung ab. Neben wirtschaftlichen, sind auch ökologische Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Wie in Abschnitt 7.1.2.2 dargelegt, wird die Zwischenproduktausbeute bei einem optimalen Umsatz erreicht, bei dem die differentielle Selektivität zu Null wird. Integrale Selektivität und Ausbeute sinken mit höheren Umsatz drastisch ab (vgl. Abb. 7.32).

Für eine Reaktion erster Ordnung, die hier angenommen wird, hängt der Umsatz von der Damköhler-Zahl ab, die auf die erste Reaktion bezogen ist.

1. 

Die Zwischenproduktausbeute hängt vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ab.

1. 

Durch Kombination von Gl. i) und ii) kann die Ausbeute als Funktion des Umsatzes dargestellt werden.

1. 

Division der Ausbeute durch den Umsatz ergibt die integrale Selektivität.

1. 

Mit den genannten kinetischen Konstanten und bei einem Umsatz von X1=0,3 wird eine integrale Selektivität von *S*2,1 =0,911 und eine Ausbeute von *Y*2,1 =0,273

Die notwendige hydrodynamische Verweilzeit im SR zum Erreichen des gewünschten Umsatzes ergibt sich zu

1. 

Das Volumen des SR beträgt:

. Um die notwendige Raumzeit einzuhalten, muss der   
Volumenstrom betragen.

Die Produktionsleistung hängt von der Ausbeute und der Eingangskonzentration des Reaktanten ab:

1. 

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:



### Umsatzgeschwindigkeit einer reversiblen, exothermen Reaktion

Eine reversible Reaktion erster Ordnung kann wie folgt beschrieben werden:



Die kinetischen Parameter seien:



**Aufgabe:**

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:

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A7-1-4a.tif  Abb.7.1.4a: Optimaler Temperaturverlauf bei einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung. |

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A7-1-4b.tif  Abb. 7.1.4b: Maximale Umsatzgeschwindigkeit. | C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A7-1-4c.tif  Abb. 7.1.4c: Optimale Temperatur und Umsatz-geschwindigkeit (maximale Temperatur: 400 K). |

### Leistung eines adiabaten Strömungsrohrreaktors

Wie in Abb. 7.12 gezeigt, durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit in einem adiabat 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 T0 = 360 K, c1,0 = 1 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) 

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A7-1-6a.tif  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).

## Thermische Prozesssicherheit

### 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:  = 1 000 kg/m3, spezifische Wärmekapazität: cp = 3 kJ/(kg K)

**Aufgabe:**

a) Kann das Produkt in einem Behälter von 10 m3 gefahrlos gelagert werden, wenn der globale Wärmedurchgangskoeffizient *k*w = 5 W·m-2 K-1 beträgt?

b) Wie hoch darf die Umgebungstemperatur sein, wenn die Lagerung in 200‑LBehälter erfolgt und die Wärmeproduktion aus Sicherheitsgründen maximal ¼ der kritischen sein soll?

Es sind zylindrische Fässer vorgesehen mit isolierten Böden (*h*Fass = 2 *d*Fass, *k*w = 5 W·m-2 K-1).

**Lösung:**

a) Es wird ein Kugelbehälter von *V*k=10 m3 zur Lagerung vorgesehen. Der Durchmesser beträgt *d*k=2,674 m. Für die spezifische Oberfläche ergibt sich daraus:. Nach Semenov (Gl. 7.100) sollte für eine Reaktion nullter Ordnung das Verhältnis  sein, um eine Wärmeexplosion zu vermeiden. Aus Gl. 7.95 und 7.96 folgt:  
(i)   
Unter Vernachlässigung der Wärmekapazität des Behälters im Vergleich zu der Reaktionsmasse folgt:

(ii) 

Bekannt ist, dass sich 2,6% des Produktes pro Monat bei einer Referenztemperatur von zersetzen. Aus der Massenbilanz folgt daraus für eine Reaktion nullter Ordnung:

(iii) 

Einsetzen in Gl. (ii) ergibt:

1. 

Nach Einsetzen der Zahlenwerte folgt: *N/S*‘=4,45. Die Flüssigkeit kann dementsprechend sicher in dem vorgesehenen Behälter gelagert werden. Dies geht auch aus der folgenden Grafik (Abb. 7.2.1a) hervor, in der die produzierte Wärme und die abgeführte Wärme  als Funktion der Temperatur im Behälter aufgetragen sind.

1. 
2. 

Die Temperatur im Behälter wird sich danach auf T=296,6 K einstellen.

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A7-2-1a.jpg  Abb. 7.2.1a: Arbeitspunkte des Kugelbehälters |

b) Die Lagerung der Flüssigkeit soll in Fässern erfolgen. Da Boden und Deckel nicht zur Wärmetauscherfläche beitragen, folgt für die spezifische Austauschfläche *a*=4/*d*Fass. Der Durchmesser der Fässer beträgt: *d*Fass≈0,5 m. Zunächst soll die kritische Lagerungstemperatur ermittelt werden. Nach Gl. (7.100) folgt *N/S*‘=2,718.

(iv) 

Mit Näherungsverfahren wird die kritische Temperatur des Wärmeträgers (hier der Umgebungstemperatur zu *T*w,kr≈318 K gefunden.

Am kritischen Punkt gilt:

(v) 

und

(vi)

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

1. 

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt: *T*kr≈333K und mit T= *T*kr folgt für die Wärmeerzeugung im kritischen Arbeitspunkt: .

Zur sicheren Lagerung der Substanz soll eine maximale Wärmeproduktion von  nicht überschritten werden. Die Temperatur in den Fässern darf daher nicht höher als 313 K sein. Damit ergibt sich eine maximale Umgebungstemperatur von 309 K.

Die Verhältnisse sind grafisch in Abb. 7.2.1b dargestellt.

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A7-2-1b.jpg  Abb. 7.2.1b: Zur maximalen Lagerungstemperatur in zylindrischen Fässern. |

### Abschätzen der Zeit bis zum Erreichen der maximalen Temperatur unter adiabatischen Bedingungen (time to maximum rate, *t*mr)

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



**Aufgabe:**

Gesucht sind die Zeiten bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten (time to maximum rate, *t*mr) bei einer Reaktion nullter Ordnung wenn die Anfangstemperaturen *T*0 = 363, 373, 383 K betragen.

**Lösung:**

Nach Gl.(7.102) gilt unter Vernachlässigung von :

1. 

Aus der gemessenen Wärmeproduktion kann die Kinetik bei der Referenztemperatur (*T*ref) berechnet werden:

1. 

Mit den gegebenen Werten folgt: 

Die Zersetzung bei der Anfangstemperatur (*T*0) folgt dann zu:

1. 

Damit ergibt sich für Zeit zum Erreichen der maximalen Geschwindigkeit:

*T*0=363 K: *t*mr=14,8 h

*T*0=373 K: *t*mr=6,44 h

*T*0=363 K: *t*mr=2,93 h

### 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 °C nicht überschreiten.

**Aufgabe:**

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



**Lösung:**

Im Falle einer Kühlpanne wird der Zulauf abgeschaltet und es soll angenommen werden, dass sich der Reaktor adiabat 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)).

1. 

Mit *T*max=190°C und *X*a=0.95 folgt für die Betriebstemperatur im Reaktor:

1. 

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

 notwendig. Mit den kinetischen Daten wird eine Geschwindigkeitskonstante von *k*182,5=1.46 min-1 berechnet. Die mittlere Verweilzeit im Reaktor muss daher **=13 min** betragen.

### Optimierung eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors

Für eine Reaktion erster Ordnung soll die maximale spezifische Leistung eines kontinuierlich betriebenen Rührkessel ermittelt werden. Aus Gründen der Sicherheit darf die Temperatur auch im Falle einer Kühlpanne *T*max = 190 °C nicht überschreiten (vgl. Aufgabe 7.2.3).



Die folgenden Daten sind bekannt:



**Aufgabe:**

Für vorgestellte Reaktion sollen Bedingungen bestimmt werden, die eine maximale Reaktorleistung ergeben ( = ?, *X* = ?, *T*r=?), ohne dass im Pannenfall die festgelegte Maximaltemperatur von *T*max=190°C überschritten wird.

**Lösung:**

Wenn keine Nebenreaktionen ablaufen (*S*2,1=1), gilt die folgende einfache Beziehung zwischen Produktionsleistung und dem Umsatz der Schlüsselkomponente:

1.   
   daraus ergibt sich die auf das Reaktorvolumen bezogene spezifische Leistung:
2. 

Bei festgelegter Zulaufkonzentration wird eine maximale Leistung erhalten, wenn *X*a/ maximal ist. Dabei soll natürlich die aus Sicherheitsgründen vorgegebene Maximaltemperatur im Pannenfall nicht überschritten werden.

Im Fall einer Kühlpanne und dem sofortigen Abschalten des Zulaufes wird unter Annahme eines adiabaten Reaktorverhaltens eine Maximaltemperatur erreicht, die von der im Reaktor vorhandenen Reaktantenkonzentration, bzw. von dem vorhandenen Restanteil des Reaktanten (*f*1,a= *f*a ) abhängig ist:

1. . Aus der Massenbilanz des kRK folgt
2. 
3.   
   Daraus folgt nach Einsetzen und Umformung:
4. 

Ableiten nach der Rektionstemperatur führt zur Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur *T*R,op.

1. 
2. 
3. 
4. 
5. 
6. 

Damit kann die maximale spezifische Leistung des kRK berechnet werden:

1.  

Die Ergebnisse sind in Abb. 7.2.4 illustriert.

|  |
| --- |
| C:\Users\renken\Desktop\LTC2-Aufgaben\Figures\A7-2-4a.jpg  Abb. 7.2.4: Zur Bestimmung der maximalen Leistung eines kRK. |

### 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 ***T*max=120°C** begrenzt werden.

1. 

**Aufgabe:**

Die Reaktanten werden im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt. Es wird ein Umsatz von *X* = 0,97 gefordert. Die maximale Temperatur im Reaktor darf auch im Falle einer Kühlpanne die Temperatur von ***T*max=120°C=393K** nicht überschreiten. Es soll eine Reaktionsführung vorgeschlagen werden, die unter Berücksichtigung der genannten Bedingung eine möglichst hohe spezifische Leistung ermöglicht.

Die folgenden kinetischen Daten sind bekannt:



Für die Reaktionsenthalpie der gewünschten Reaktion wird *H*R = –255 kJ/mol gefunden.

**Lösung:**

1. Festlegen der Reaktionsführung.

Die adiabate Temperaturerhöhung ergibt sich zu:

1. 

Wenn mit einem Satzreaktor gearbeitet wird, muss eine Anfangstemperatur von *T*0 < 0 °C eingestellt werden, damit im Falle einer Kühlpanne eine Endtemperatur von *T*Ende = 120 °C nicht überschritten wird. Bei den notwendigen niedrigen Anfangstemperaturen ergeben sich unrealistisch lange Reaktionszeiten, sodass ein absatzweiser Betrieb auszuschließen ist.

1. Bedingungen für einen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor:

Der Umsatz der Reaktanten soll *X*=0,97 betragen, sodass sich sehr niedrige Reaktantenkonzentrationen ergeben. Bei stöchiometrischem Einsatz folgt:

1. 

Im Falle einer Kühlpanne ist mit nur einer geringen Temperaturerhöhung zu rechnen.

1. 

Der Reaktor kann dementsprechend bei *T*R=389 K betrieben werden.

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

1. 

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Reaktionstemperatur ergibt sich zu *k*389=6,973 m3∙kmol-1 h-1, damit muss eine mittlere Verweilzeit von eingehalten werden. Der kRK kommt daher auf Grund seiner geringen spezifischen Leistung nicht in Frage.

3. Bedingungen für einen halb-kontinuierlichen Betrieb:

Bei der halbkontinuierlichen Betriebsweise wird ein Reaktionspartner bei der gewünschten Reaktionstemperatur vorgelegt. Der zweite Reaktant wird so dosiert, dass eine Akkumulation möglichst niedrig gehalten wird (vgl. Abschnitt 6.3 und 7.2.3). Die Verfahrensweise ist schematisch in Abb. 7.2.5a gezeigt.

C:\Users\Albert Renken\SWITCHdrive\LTC_Zusatzaufgaben\Zusatzaufgaben-07\Abb-7-2-5a.tif

Abb. 7.2.5a: Halbkontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor.

Zunächst soll die Reaktortemperatur *T*R berechnet werden, die zu jeder Zeit eine sichere Reaktionsführung gewährleistet. Um die maximal zulässige Temperatur nicht zu überschreiten gilt:

1. 

Der gefährlichste Zeitpunkt für eine Kühlpanne ist am Ende der Dosierzeit, da dann die höchste Reaktantenakkumulation vorliegt (vgl. Abschnitt 6.3), sodass die Reaktortemperatur für den gesamten Dosiervorgang und dem eventuell anschließenden Batchbetrieb zur Vervollständigung des Umsatzes berechnet werden kann. Abhängig vom Umsatz am Ende Dosierperiode ergibt sich die Reaktionstemperatur zu:

1. 

Um den Umsatz am Dosierende (*X* = *X*d) abzuschätzen hat Hugo[[1]](#footnote-1) empirische Beziehungen vorgeschlagen, die für DaI>6 eine Vorausberechnung mit relativ geringen Fehlern von unter 1,5% ermöglichen.

1. 

Neben der Damköhler-Zahl, hat die durch die Dosierung erfolgende Verdünnung des Rektionsgemisches Einfluss auf den Umsatz am Ende der Dosierung. Je größer das Verhältnis von dosiertem Volumen *V*d zu dem Anfangsvolumen *V*0 ist, desto größer ist die Verdünnung. Dies führt zu einer Verlängerung der Dosierzeit, bzw. der Damköhler-Zahl für einen festgelegten Umsatz. Das Ergebnis ist für drei unterschiedliche Werte von ε‘ in Abb 7.2.5b gezeigt.

Wenn Volumenänderungen vernachlässigbar sind, also der Reaktionspartner mit sehr hoher Konzentration zugeführt wird, lässt sich der Umsatz mit folgenden Beziehung abschätzen:

1. 

Bei vorgegebener Reaktortemperatur lässt sich damit die Dosierzeit td berechnen, die zum Erreichen eines bestimmten Umsatzes notwendig ist.

(x) 

C:\Users\Albert Renken\SWITCHdrive\LTC_Zusatzaufgaben\Zusatzaufgaben-07\Abb7-2-5b.tif

Abb. 7.2.5b: Abhängigkeit der Damköhler-Zahl von Umsatz und Verdünnung

Reaktionszeit zur Vervollständigung des Umsatzes (von *X*d bis zu *X*a):

Um den gewünschten Endumsatz zu erreichen, muss der Reaktor nach der Dosierphase u.U. 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.

1. 

(stöchiometrische Konzentrationen von *A*1 und *A*2)

Für die Gesamtzeit des Prozesses folgt:

(vi) 

In Abhängigkeit von der Reaktortemperatur *T*R, entsprechend Gl. (vii) und den Reaktionsparametern ergeben sich die in Tabelle 7.2.5 gezeigten Zeiten *t*d, *t*batch und die für den gesamten Prozess notwendigen Zeiten zum Erreichen des geforderten Umsatzes von *X*=0,97.:



|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | | | | ε‘=0, Gl. (ix) | | | ε‘=0,5, Gl. (viii) | | |
| *T*R  [°C] | *T*R  [K] | *f*akku,d | *X*e | *k*0 exp (–*E*a,1/R *T*R)  [m3/kmol h] | *t*d  [h] | *t*batch  [h] | *t*total  [h] | *t*d  [h] | *t*batch  [h] | *t*total  [h] |
| 90 | 363 | 0,223 | 0,777 | 1,89 | 3,37 | 7,63 | **11,0** | 4,84 | 7,63 | **12,5** |
| 95 | 368 | 0,186 | 0,814 | 2,47 | 3,72 | 5,67 | **9,4** | 5,36 | 5,67 | **11,0** |
| 100 | 373 | 0,149 | 0,851 | 3,19 | 4,49 | 4,17 | **8,7** | 6,54 | 4,17 | **10,7** |
| 105 | 378 | 0,111 | 0,889 | 4,10 | 6,21 | 2,97 | **9,2** | 9,24 | 2,97 | **12,2** |
| 110 | 383 | 0,074 | 0,926 | 5,24 | 10,94 | 1,90 | **12,8** | 16,39 | 1,90 | **18,3** |

Tabelle 7.2.5: Einfluss von Reaktortemperatur und Verdünnung auf die Prozessdauer bei halbkontinuierlicher Reaktionsführung

Es wird eine minimale Gesamtzeit für den Prozess gefunden, wenn eine Reaktortemperatur von 100 C eingestellt wird. Abhängig von der Verdünnung wird eine Gesamtzeit von *t*toal = 8,7 h für ε‘=0 und *t*toal = 10,7 h für ε‘=0,5 gefunden. Die Dosierzeit beträgt *t*d = 4,49 h bzw. *t*d = 6,54 h, wenn bei der Reaktionstemperatur eine zur inhärent sicheren Reaktionsführung maximale zulässige Akkumulation von *f*akku=0,149 während des gesamten Prozesses nicht überschritten wird.

### Stabilität eines absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors

Eine exotherme Reaktion erster Ordnung soll in einem RK bei konstanter Kühlmitteltemperatur durchgeführt werden. Die Kinetik kann mit dem Model einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung beschrieben werden. Die Reaktion soll in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Anfangstemperatur soll der mittleren Kühltemperatur entsprechen.

Die kinetischen Daten und die Charakteristika des Reaktors werden wie folgt gegeben:



**Aufgabe**

1. Mit welcher maximalen Anfangskonzentration *c*1,0 kann der Reaktor sicher betrieben werden, wenn die mittlere Temperatur des Wärmeträgers  beträgt und die Anfangstemperatur der Temperatur des Wärmeträgers entspricht . Die Wärmekapazität des Reaktors kann im Vergleich zu der der Reaktionsmasse vernachlässigt werden. Um den Bereich hoher parametrischer Sensitivität zu vermeiden, soll das in Gl. 108 vorgeschlagene Kriterium angewandt werden:  
   (i)   
   Welche Anfangskonzentration muss gewählt werden, wenn das für Reaktionen nullter Ordnung gültige Stabilitätskriterium von Semenov[[2]](#footnote-2) eingehalten werden soll?  
   (ii) 

**Lösung:**

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

Das in Gl. (i) angegebene Kriterium beruht auf der Annahme, dass eine hohe parametrische Empfindlichkeit des Reaktors vermieden werden kann, wenn die in Gl. (7.90) definierte dimensionslose Maximaltemperatur den Wert von 1,2 nicht überschreitet.

1. 

Zur Abschätzung der maximalen Reaktantenkonzentration werden die sicherheitsrelevanten Parameter *N* und *S*‘ berechnet.

(iv) 

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

1. 

Mit *N*=9,35 wird nach Auflösen der quadratischen Gleichung (v) *S*‘=6,95 gefunden.

1. 

Damit ergibt sich für die maximale adiabatische Temperatur:

1. 

Die adiabatische Temperaturerhöhung sollte daher nicht höher als sein, was zu einer maximalen Anfangskonzentration von  führt.

Mit Gl.(ii) lässt sich die maximale Reaktortemperatur während der Reaktionsdauer abschätzen. Mit den Reaktions- und Reaktordaten folgt:

1. 

Der berechnete Temperatur- und Umsatzverlauf im Reaktor bei konstanter mittlerer Kühlmitteltemperatur sind in Abb. 7.2.6 wiedergegeben. Zu Anfang der Reaktion übersteigt die Wärmeproduktion die abgeführte Wärmemenge. Dementsprechend kommt es zu einer Temperaturerhöhung der Reaktionsmasse. Die maximale Temperatur liegt bei ca. 336K und damit 13K über der konstanten Kühlmitteltemperatur.

C:\Users\Albert Renken\SWITCHdrive\LTC_Zusatzaufgaben\Zusatzaufgaben-07\Abb-7-2-6.tif

Abb. 7.2.6: Simulierter Verlauf von Umsatz und Temperatur im isoperibolen RK.

a) Stabilitätskriterium für Δ*T*’max=1,2 (Gl. (i)).   
b) Stabilitätskriterium nach Semenov (Gl.(ii))

1. Wird eine Reaktion nullter Ordnung in einem isoperibolen Rührkesselreaktor

absatzweise durchgeführt, so ergeben sich stabile Arbeitspunkte nur, wenn das Verhältnis von N/S‘≤ exp(1) ist. Das Kriterium kann auch zur Vermeidung hoher parametrischer Sensitivität für Reaktionen höherer Ordnung angewandt werden.

Da im vorliegenden Beispiel das Verhältnis der charakteristischen Reaktionszeit zur Kühlzeit bekannt ist, kann das maximal zulässige Wärmeerzeugungpotential leicht mit Gl.(ii) berechnet werden.

1. 

Daraus ergibt sich, dass die adiabate Temperaturerhöhung maximal 37,3K betragen darf (vgl. Gl.(vii)). Dementsprechend darf die Anfangskonzentration des Reaktanten *c*1,0=0,59  kmol m-3 nicht überschreiten. Die berechneten Umsatz- und Temperaturverläufe sind wiederum in Abb. 7.2.6 eingetragen. Da die Anfangskonzentration halbiert ist, wird im Vergleich zu Aufgabe a) eine deutlich niedrigere Temperaturspitze von ca. 4K beobachtet. Erkauft wird sich dieses nahezu isotherme Reaktorverhalten mit einer um etwa 50% niedrigeren spezifischen Reaktorleistung.

## Mikrostrukturierte Reaktoren

### Wärmeaustausch in einem schlitzförmigen Mikroreaktor[[3]](#footnote-3).

Der Reaktor besteht aus zwei Kanälen entsprechend Abb. 7.3.2a.

Ein mikrostrukturierter schlitzförmiger Reaktor ist aus rostfreiem Stahl gefertigt und nach aussen isoliert, sodass sich lediglich eine Austauschfläche ergibt (Abb.7.3.1a). Der Reaktionskanal wird von einer Toluol-Lösung durchflossen, während Wasser als Kühlmedium benutzt wird. Einzelheiten zum Reaktor und Stoffdaten sind den Tabellen 7.3.1a und b zu entnehmen.

|  |
| --- |
| Abb. 7.3.1a: Querschnitt des Mikroreaktors |

Tabelle 7.3.2a: Reaktor-Daten

|  |  |
| --- | --- |
| Konstrutionsmaterial | Rostfreier Stahl |
| Wärmeleitung, ss [W∙m-1∙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, [kg m-3] | 1000 | 867 |
| Dynamische Viskosität, [Pa∙s] | 1.0∙10-3 | 0.58∙10-3 |
| Wärmekapazität, cp[kJ kg-1 K-1] | 4.2 | 1.72 |
| Wärmeleitung, [W∙m-1∙K-1] | 0.6 | 0.141 |
| Durchsatz,  [L h-1] | 9.0 | 0.36 |

**Aufgabe:**

Es soll der Wärmedurchgangskoeffizient *k*W für den schlitzförmigen Mikroreaktor abgeschätzt werden.

**Lösung:**

Der hydraulische Durchmesser des Kanals ergibt sich nach Gl.(7.126) zu:

1. 

Die Querschnittsfläche ist für beide Kanäle identisch und beträgt: *A*quer=5∙10-6 m2.

Der Strömungszustand wird mit der Reynolds-Zahl charakterisiert.

1. 

Im Kühlkanal beträgt die mittlere Geschwindigkeit des Wasser: , so das seine Reynolds-Zahl von  folgt.

Für den Reaktionskanal ergibt sich entsprechend:  und**

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 (), die für konstante Wandtemperaturen und ausgebildete Temperaturprofile bei laminarer Strömung gelten. Ausgebildete radiale Temperaturprofile können angenommen werden, wenn das Produkt von *Re∙Pr∙d*h/*L*c kleiner als 20 ist (vgl. Abb. 4.13).

1. 

Für den Kühlungs-Kanal gilt:





Entsprechend ergibt sich für den Reaktions-Kanal:



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

1. 

Die symptotischen Nusselt-Zahlen sind abhängig von der Kanalgeometrie und bei rechteckigen Kanälen von dem Verhältnis von Kanalhöhe *e*  zu Kanalbreite *b*. Zusätzlich wird  beeinflusst durch die Anzahl der zur Kühlung vorhandenen aktiven Austauschflächen. Dies ist in Abb.7.55 gezeigt, die hier übernommen wurde (Abb.7.3.1b)

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

Für ein Seitenverhältnis von *e/b*=0,05 folgt aus Abb.7.3.1b eine Nusselt-Zahl von. Mit Gl.(iv) erhält man daraus:

Für den Kühlkanal: 

Für den Reaktionskanal: 

Daraus folgt für den globalen Wärmeübergangskoeffizienten:



Der effektive volumetrische Wärmeübergangskoeffizient ergibt sich daraus zu:

.

Dabei wird die aktive Kühlfläche mit *A*kü bezeichnet.

### Synthese einer ionischen Flüssigkeit in einem Mikro-Schlitzreaktor[[4]](#footnote-4).

Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, IL) sind niedrig schmelzende Salze, die als neuartige Lösungsmittel vielfältig ( in der Katalyse, zu Trennprozessen…) eingesetzt werden können[[5]](#footnote-5). 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 werden[[6]](#footnote-6):

1. 

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:*

1. *die adiabate Temperaturerhöhung*
2. *die maximale Kühlmitteltemperatur , die eine sichere Reaktionsführung gestattet mit *
3. *die maximale Temperatur im Reaktor (hot-spot-Temperatur)*
4. *die mittlere Verweilzeit zum Erreichen eines Umsatzes von Xa≥0,75.*
5. *die axialen Temperatur- und Umsatzprofile.*

Tabelle 7.3.3a: Physikalische Eigenschaften und Reaktionsbedingungen

|  |  |
| --- | --- |
| Geschwindigkeitskonstante bei *T*=313K | *k*313=1,5∙10-3 m3 kmol-1∙s-1 |
| Aktivierungsenegie | *E*a=86 000 J mol-1 |
| Reaktionsenthalpie | *H*r=-102 000 kJ kmol-1 |
| Dichte (IL) | *ρ*=1254-0.598∙(T /K-273) [kg∙m-3] |
| Viskosität (IL) | *=*10.81∙10-4∙exp(3.38∙103/T) [mPa∙s] |
| Spezifische Wärmekapazität (IL) | *cp*=(5.827∙102-6.161∙104/T)/236.3 [kJ∙kg-1K-1] |
| Volumetrischer Wärmedurchgangskoeffizient | *k*W= 1,068 MW m-3 K-1 (aus 7.3.1) |
| Eingangskonzentrationen | *c*1,0= *c*2,0=4.7 kmol∙m-3 |
| geforderter Umsatz | *X*a *≥* 0.75 |

**Lösung:**

**ad A)** Die adiabate Temperaturerhöhung ergibt sich zu:



**ad B)** Sichere Reaktionsführung kann angenommen werden, wenn die folgende Gleichung (Gl.(7.108)) erfüllt ist

1. 

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 (iii) hervorgeht.

1. 

Die gesuchte mittlere Kühlmitteltemperatur  kann auf grafischem Wege abgeschätzt werden. Die wird an Hand von Abb. 7.3.2a gezeigt. Aufgetragen ist *N* und die rechte Seite von Gl.(iii) in Abhängigkeit von . Die gesuchte Temperatur  ist durch den Schnittpunkt der beiden Kurven gegeben. Danach kann der Reaktor mit einer Kühlmitteltemperatur von  sicher betrieben werden.

|  |
| --- |
| C:\Users\Albert Renken\SWITCHdrive\LTC_Zusatzaufgaben\Zusatzaufgaben-07\Aufgabe_7-3-2\Abb_7-3-1a.tif  Abb.7.3.2a: Zur grafischen Lösung von Gl.(iii) |

**ad C)** Ein sehr einfaches Kriterium zur Abgrenzung zwischen Bereichen hoher und niedriger parametrischer Sensitivität (vgl. Abb. 7.38) 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  ist. Dies Kriterium war die Grundlage zur Abschätzung der Sicherheitskriterien nach Gl.(ii). Daraus folgt:

1. 

**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).

1. **(**ideales Strömungsrohr, keine Dichteänderung.

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

1. 

Damit folgt für die mittlere Verweilzeit:

1. 

**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.

1. 
2. mit 

Das Ergebnis der Simulationsrechnung ist in Abb.7.3.2b gezeigt. Sie ergeben eine Temperaturspitze von *T*max=328,2 K, stimmt also mit der in (C) durchgeführten Abschätzung übereinstimmt. Die maximale Temperatur wird im Anfangsbereich des Reaktors bei *Z*≅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 Reaktoranfang 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.

|  |
| --- |
| C:\Users\Albert Renken\SWITCHdrive\LTC_Zusatzaufgaben\Zusatzaufgaben-07\Aufgabe_7-3-2\Abb_7-3-2b.tif  Abb.7.3.2b: Berechnete axiale Umsatz- und Temperaturprofile. |
|  |

### Auslegung eines Mikroreaktors zur Prozessintensivierung[[7]](#footnote-7)

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=0.2m |

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=0,2m. Es ergeben sich somit 1250 Reaktionskanäle, die jeweils an zwei Seiten gekühlt werden. Die Kanalwände sind 100 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:*

1. *Die maximale mittlere Kühlmitteltemperatur, die eine Temperaturspitze von Tmax≤95°C gewährleistet.*
2. *Die mittlere Verweilzeit zum Erreichen eines Umsatzes von Xa≥0,75, unter Annahme von Pfropfenströmung im Reaktor.*
3. *Den notwendigen globalen volumetrischen Wärmeübergangskoeffizienten ) zur sicheren Reaktionsführung.*
4. *Die daraus resultierenden Kanalabmessungen.*
5. *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*=313K | *k*313=1,5∙10-3 m3 kmol-1∙s-1 |
| Aktivierungsenegie | *E*a=86 000 J mol-1 |
| Reaktionsenthalpie | *H*r=-102 000 kJ kmol-1 |
| Dichte | *ρ*=1254-0.598∙(T /K-273) [kg∙m-3] |
| Viskosität | *=*10.81∙10-4∙exp(3.38∙103/T) [mPa∙s] |
| Spezifische Wärmekapazität | *cp*=(5.827∙102-6.161∙104/T)/236.3 [kJ∙kg-1K-1] |
| Wärmeleitfähigkeit (IL) (293K≤T≤353K) | Il=0.18 10-3 kW∙m-1 ∙K-1 |
| Wärmeleitfähigkeit (Wasser) | H2O=0.66 10-3 kW∙m-1 ∙K-1 |
| Wärmeleitfähigkeit (Stahl) | St=21 10-3 kW∙m-1 ∙K-1 |
| Eingangskonzentrationen | *c*1,0= *c*2,0=4.7 kmol∙m-3 |
| geforderter Umsatz | *X*a *≥* 0.75 |

**Lösung:**

**ad A)** Die maximale dimensionslose Temperatur im Strömungsrohr ist festgelegt auf 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:

1. 

Für *T*max = 368K wird eine maximale mittlere Kühlmitteltemperatur von berechnet. Die Kühlmitteltemperatur wird auf festgelegt. Somit kann eine Temperaturspitze von *T*max = 367,5K=94,5°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

1. 

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  ergibt sich eine charakteristische Reaktionszeit von

1. 

Die mittlere Verweilzeit sollte demnach betragen.

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

1. 

Mit den reaktionsspezifischen Daten aus Tabelle 7.3.4a folgt:

* adiabate Temperaturerhöhung: 
* Wärmeerzeugungspotential: 

Damit ergibt sich das notwendige Verhältnis von charakteristischer Reaktionszeit zu Kühlzeit: 

Mit der in (B) bestimmten charakteristischen Reaktionszeit von *t*r=3,35s folgt:

.

Der gesuchte globale volumetrische Wärmeübergangskoeffizient beträgt demzufolge:



**ad D**) Der hydraulische Durchmesser der quadratischen Reaktionskanäle ist über die notwendige spezifische Wärmeaustauschfläche festgelegt mit (vgl. Abschnitt 7.3.1.4). Wird die Wärme über alle vier Seiten des Kanals abgeführt, ergibt sich eine spezifische Austauschfläche von

1. 

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 7.3.3a 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 , 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 *k*W,V, der globale Wärmeübergangskoeffizient *k*W 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.

1. 

Dabei kannals 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.

1. 

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

1. 

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

1. 

Mit den Werten in Tabelle 7.3.4a ergibt sich: 

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 7.55 oder Abb. 7.3.2b in Aufgabe 7.3.2 ermittelt werden: .

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

1.  mit für Kanäle, die an zwei Seiten gekühlt sind. Es folgt:
2. 



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

1. 

Die Viskosität von [C2mim] [C2SO4] bei 353K beträgt = 15.57 10-3 Pa∙s (Tabelle 7.3.3a)



Der Massendurchfluss durch einen einzelne Kanal ergibt sich zu:



Der gesamte Massendurchsatz beträgt:



1. Peter Hugo, „Berechnung isothermer Semibatch-Reaktoren“, *Chem.-Ing. Tech.* 53 (1981): 107–9. [↑](#footnote-ref-1)
2. N. V. Semenov, *Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit* (Berlin: Akademie Verlag, 1961). [↑](#footnote-ref-2)
3. Madhvanand N Kashid, Albert Renken, und Lioubov Kiwi-Minsker, *Microstructured devices for chemical processing* (John Wiley & Sons, 2014). [↑](#footnote-ref-3)
4. Kashid, Renken, und Kiwi-Minsker. [↑](#footnote-ref-4)
5. P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim (2003) [↑](#footnote-ref-5)
6. A. Große-Böwing, A. Jess, P. Wasserscheid, Chem. Ing. Techn. 2005, 77 (9) 1430-1439 [↑](#footnote-ref-6)
7. Kashid, Renken, und Kiwi-Minsker, *Microstructured devices for chemical processing*. [↑](#footnote-ref-7)