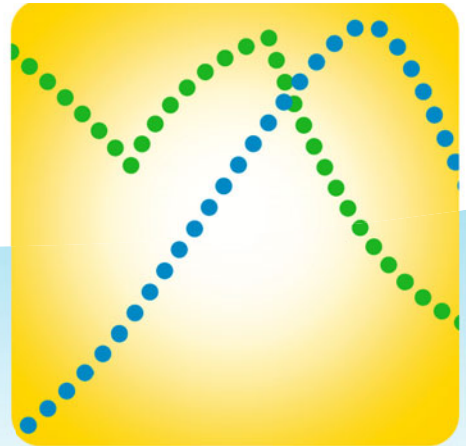


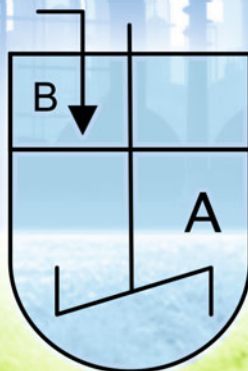
Jens Hagen

Chemiereaktoren

Grundlagen, Auslegung und Simulation

Zweite, vollständig überarbeitete
und erweiterte Auflage

$$U_A = f(t)$$



Jens Hagen

Chemiereaktoren

Jens Hagen

Chemiereaktoren

Grundlagen, Auslegung und Simulation

Zweite, vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage

WILEY-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

Prof. Dr. Jens Hagen
Johannes-Brahms-Str. 2
76684 Östringen
Deutschland

2. Auflage 2017

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

**Bibliografische Information der
Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Umschlaggestaltung Formgeber, Mannheim,
Deutschland
Satz le-tex publishing services GmbH, Leipzig,
Deutschland

Print ISBN 978-3-527-34238-9
ePDF ISBN 978-3-527-80660-7
ePub ISBN 978-3-527-80662-1
Mobi ISBN 978-3-527-80663-8
oBook ISBN 978-3-527-80661-4

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur 2. Auflage IX

Vorwort zur 1. Auflage XI

Formelzeichen und Abkürzungen XIII

1 Einführung 1

1.1 Die Aufgaben der Chemischen Reaktionstechnik 1

1.2 Wirtschaftliche Prozessführung 4

1.3 Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur 6

2 Chemiereaktoren im Überblick 7

2.1 Betriebsweise und Grundtypen von Chemiereaktoren 7

2.2 Beurteilungsgrößen für Chemiereaktoren 11

2.3 Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur 17

Lösungen zu den Übungsaufgaben 17

3 Physikalisch-chemische Aspekte der Reaktionstechnik 19

3.1 Umsatz und Stöchiometrie 19

3.2 Das chemische Gleichgewicht 23

3.3 Reaktionskinetische Gleichungen 24

3.4 Aufstellen der Stoffbilanz 28

3.5 Aufstellen der Wärmebilanz 30

3.6 Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur 31

Lösungen zu den Übungsaufgaben 32

4 Grundlagen der Reaktormodellierung und -simulation 33

4.1 Mathematische Modelle 33

4.2 Simulation 36

4.3 Numerische Differenziation 37

4.4 Lösung von partiellen Differenzialgleichungen 39

4.5 Lösung von Differenzialgleichungen 2. Ordnung 39

4.6 Lösung eines Systems von nichtlinearen Gleichungen 43

4.7	Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur	48
	Lösungen zu den Übungsaufgaben	49
5	Ideale, isotherm betriebene Reaktoren	53
5.1	Der diskontinuierlich betriebene Rührkessel	53
5.2	Der kontinuierlich betriebene Rührkessel	68
5.2.1	Das Anfahrverhalten eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels	69
5.3	Das Strömungsrohr	78
5.4	Reaktoren mit Kreislaufführung	89
5.4.1	Der Kreislauf- oder Schlaufenreaktor	89
5.4.2	Reaktor mit Trennstufe und Rückführung	96
5.5	Halbkontinuierlich betriebene Reaktoren	101
5.6	Reaktorkombinationen	109
5.6.1	Die Rührkesselskaskade	110
5.6.2	Reihenschaltung von Rührkessel und Strömungsrohr	119
5.6.3	Reihen- und Parallelschaltung von Strömungsrohren	121
5.7	Leistungsvergleich der Idealreaktoren	122
5.8	Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur	130
	Lösungen zu den Übungsaufgaben	131
6	Messung und Auswertung kinetischer Daten für den Reaktorbetrieb	145
6.1	Rückvermischungseffekt bei einfachen Reaktionen	145
6.2	Reaktordesign für komplexe Reaktionen	153
6.2.1	Parallelreaktionen	154
6.2.2	Folgereaktionen	156
6.2.3	Komplexe Serienreaktionen	159
6.2.4	Vergleichende Betrachtung von komplexen Reaktionen	161
6.3	Laborreaktoren für kinetische Untersuchungen	169
6.4	Analyse kinetischer Daten mittels Regression	182
6.5	Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur	193
	Lösungen zu den Übungsaufgaben	194
7	Nichtideale Reaktoren und Reaktormodelle	201
7.1	Verweilzeitspektrum	201
7.2	Verweilzeitsummenfunktion und mittlere Verweilzeit	204
7.3	Experimentelle Ermittlung der Verweilzeitkurven	207
7.4	Verweilzeitverteilung und Umsatz in Realreaktoren	209
7.5	Modellbetrachtungen	215
7.5.1	Diffusions- und Kaskadenmodell	216
7.5.2	Zwei-Parameter-Modell: Rührreaktor mit Totzone und Kurzschlussströmung	226
7.5.3	Rührreaktor mit Kurzschlussströmung und schlecht durchmischter Zone	230
7.6	Einfluss der Vermischung auf den Umsatz	234

7.6.1	Segregation	234
7.6.2	Zeitpunkt der Vermischung	239
7.7	Der laminar durchströmte Rohrreaktor	241
7.8	Isothermes Strömungsrohr mit axialer Dispersion	244
7.9	Simulation von Realreaktoren	248
7.10	Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur	253
	Lösungen zu den Übungsaufgaben	254
8	Reaktorauslegung unter Berücksichtigung des Wärmetransports	257
8.1	Lenkung des Temperaturverlaufs in Reaktoren	257
8.2	Wärmeumsatz in Reaktoren	259
8.3	Wärmetechnische Auslegung von Chemiereaktoren	262
8.3.1	Der diskontinuierlich betriebene Rührkessel	263
8.3.2	Das ideale Strömungsrohr	274
8.3.3	Der kontinuierlich betriebene Rührkessel	283
8.4	Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur	294
	Lösungen zu den Übungsaufgaben	295
9	Der Einfluss des Stoffübergangs auf den Reaktorbetrieb	301
9.1	Fluid-Fluid-Reaktionen	301
9.2	Heterogen katalysierte Reaktionen	307
9.2.1	Filmdiffusion und chemische Reaktion	309
9.2.2	Porendiffusion und katalytische Reaktion	311
9.2.3	Stoff- und Wärmeübergang in porösen Katalysatoren	316
9.2.4	Berechnung von Katalysereaktoren	330
9.2.5	Katalysatordeaktivierung	341
9.3	Druckverlust in Festbettreaktoren	346
9.4	Reaktionen zwischen Gas, Flüssigkeit und Feststoff	352
9.5	Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur	360
	Lösungen zu den Übungsaufgaben	362
10	Technische Reaktionsführung	369
10.1	Auswahlkriterien für Chemiereaktoren	369
10.2	Reaktoren für homogene Reaktionen	372
10.3	Reaktoren für heterogene Reaktionen	374
10.3.1	Fluid-Fluid-Reaktionen	374
10.3.2	Fluid-Feststoff-Reaktionen	379
10.3.3	Dreiphasenreaktionen	386
10.3.4	Spezielle Reaktoren	392
10.4	Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur	401
	Lösungen zu den Übungsaufgaben	402
11	Scale-up von Chemiereaktoren	405
11.1	Problematik der Maßstabsübertragung	405
11.1.1	Selektivitätseinflüsse	408

VIII | *Inhaltsverzeichnis*

- 11.2 Stofftransport bei Mehrphasenprozessen 412
- 11.3 Vermischung in Reaktoren 414
- 11.4 Simulation eines Scale-up-Prozesses 419
- 11.5 Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur 425

Anhang A Kurzanleitung für Polymath 427

Stichwortverzeichnis 431

Vorwort zur 2. Auflage

Das bewährte Konzept des Buches wurde auch in der 2. Auflage konsequent beibehalten. Jedes Kapitel enthält zunächst Aufgaben, die mittels der abgeleiteten und erläuterten Auslegungsgleichungen durchgerechnet werden. Es folgen Aufgaben und Simulationsbeispiele, die mithilfe des Softwarepaketes POLYMATH gelöst werden. Das Programm ist dafür aufgrund der einfachen mathematischen Struktur besonders gut geeignet und nachvollziehbar.

Das Buch wurde um die Lösung von Differenzialgleichungen 2. Ordnung, von partiellen Differenzialgleichungen und nichtlinearen Gleichungen erweitert, um auch komplexere Fragestellungen der Reaktionstechnik lösen zu können. Wesentlich erweitert wurde vor allem das Gebiet der heterogenen Katalyse. Zusätzlich wurden die folgenden Themen/Abschnitte aufgenommen:

- Das Anfahrverhalten von Rührkesseln
- Der laminar durchströmte Rohrreaktor
- Berechnung von Gleichgewichtsreaktionen
- Strömungsrohr mit axialer Dispersion
- Simulation von Realreaktoren
- Katalysatordeaktivierung
- Einflüsse des Stoff- und Wärmetransports in Katalysatoren
- Spezielle Reaktoren (Wirbelschichtreaktoren, Membranreaktoren, mikrostrukturierte Reaktoren, Monolithreaktoren).

Das Buch enthält viele neue Beispiele und Simulationen, die reale Probleme in der Reaktionstechnik widerspiegeln und eine Übertragung in die Praxis erleichtern.

Besonders danke ich Prof. Thorsten Röder von der Fakultät Verfahrens- und Chemietechnik der Hochschule Mannheim, der einige interessante Aufgaben aus der Reaktionstechnik beigegeben hat und auch das Praktikum der Chemischen Reaktionstechnik mit POLYMATH-Einsatz fortgeführt hat.

Mein Dank gilt wiederum Prof. Michael Cutlip (POLYMATH, University of Connecticut) für die kontinuierliche Weiterentwicklung des POLYMATH-Programms und für das Update meiner POLYMATH-Website. Die folgenden Firmen haben mir freundlicherweise aktuelles Bildmaterial zu Chemiereaktoren

überlassen:

- AP Miniplant GmbH & Co. KG, Lindewerra
- BASF SE, Ludwigshafen
- Buss Chem Tech AG, CH-Pratteln
- Ekato Process Technologies, Schopfheim
- Gunt Gerätebau GmbH, Barsbüttel
- HiTec Zang GmbH, Herzogenrath
- Linde AG Eng. Division, Pullach.

Mein besonderer Dank gilt auch dem Wiley-VCH Verlag Weinheim und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, vor allem Frau Dr. Ley und Frau Dr. Wüst, für die vielen konstruktiven Hinweise und die vertrauensvolle Zusammenarbeit. Des Weiteren danke ich dem Team von le-tex für die mit der Buchherstellung verbundenen Arbeiten.

Zum Gebrauch von POLYMATH

Für eine sinnvolle Nutzung des Buches sind eigene Erfahrungen und Übungen mit dem Software-Paket Voraussetzung. Auch wenn die vollständigen Programme für die meisten Beispiele und Übungen im Buch aufgeführt sind, genügt nicht das Nachlesen, sondern die Modellierung und Simulation muss – ähnlich wie bei Rechenübungen – praktisch durchgeführt werden. Das Programm ist äußerst leicht anzuwenden. Alle Optionen sind menügeführt. Alle Gleichungen (Differenzialgleichungen oder algebraische Ausdrücke) werden in beliebiger Reihenfolge in der Standardform eingegeben. Es werden keine Computersprache und kein zusätzliches Handbuch benötigt. Im Anhang dieses Buches ist eine Kurzbeschreibung von POLYMATH enthalten.

Dem Leser des Buches wird über das Internet der eingeschränkte Zugriff auf das POLYMATH-Softwarepaket ermöglicht. Die Herausgeber M.B. Cutlip und M. Shacham haben dankenswerterweise die folgende Web-Adresse eingerichtet, über die das POLYMATH-Programm auf den PC geladen werden kann:

<http://www.polymath-software.com/hagen/>

Die uneingeschränkte Nutzung ohne Zeitlimitierung ist dann auf einem einzelnen Rechner bis zu 15 Tagen möglich, danach erlischt automatisch die Zugriffsmöglichkeit. Damit ist ein gründliches Einarbeiten in POLYMATH möglich, und es können viele Probleme und auch eigene Fragestellungen gelöst werden. Das Programmpaket, welches vor allem in den USA an zahlreichen Universitäten und in der industriellen Praxis eingeführt ist, kann danach zu einem Vorzugspreis erworben werden. Kontaktadresse: <http://www.polymath-software.com>.

Einzelne ausgewählte Programmbeispiele aus dem Buch können über die angegebene Adresse direkt als POLYMATH-file geladen werden.

Vorwort zur 1. Auflage

Mittelpunkt eines jeden chemischen Prozesses ist der Chemiereaktor, in dem chemische Umsetzungen unter technischen und möglichst optimalen Bedingungen durchgeführt werden. Jeder Chemiker, Chemieingenieur oder Verfahrenstechniker benötigt ein Grundlagenwissen über den Betrieb, die Auslegung und Modellierung von Chemiereaktoren.

Obwohl zahlreiche Lehrbücher über die Chemische Reaktionstechnik erschienen sind, ist es nach wie vor nicht einfach, sich in das fachlich übergreifende und komplexe Gebiet einzuarbeiten. Vor allem das Selbststudium bereitet Schwierigkeiten, da oft hohe mathematische Anforderungen gestellt werden, Übungsaufgaben ohne Lösungen oder Lösungsweg gegeben werden und eingesetzte Rechenprogramme nicht ohne Weiteres nachvollziehbar sind. Dies waren für mich Anlass und zugleich Herausforderung, ein neues Buchprojekt in Angriff zu nehmen.

Das vorliegende Buch baut auf dem seit Jahren eingeführten und in der Lehre bewährten Buch mit dem Titel „Chemische Reaktionstechnik – Eine Einführung mit Übungen“ auf. Eine völlige Neugestaltung unter Einbeziehung der Modellierung und Simulation von Chemiereaktoren mit einem PC-Programm war erforderlich, um eine zeitgemäße Ausbildung der Studierenden in Vorlesungen und Übungen zu ermöglichen.

Das Softwarepaket POLYMATH bietet einen sehr guten Einstieg in die Modellierung und Simulation von Chemiereaktoren. Es besitzt den Vorteil, numerische Problemlösungen mit geringstmöglichem Aufwand zu finden. Die eigenen Erfahrungen mit POLYMATH in Vorlesungen, Praktika, PC-Workshops und Weiterbildungsseminaren waren sehr positiv. Mit einem einmal aufgestellten Modell lässt sich der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Gesamtprozess leicht nachvollziehbar simulieren. Zielgerichtet wird die Modellierung von Problemstellungen geübt, und es werden verständliche Lösungswege aufgezeigt, um Probleme aus der Praxis zu lösen.

Notwendige Voraussetzungen dafür sind Kenntnisse über die Grundlagen der Reaktionstechnik. Diese werden im vorliegenden Buch vermittelt. Alle erforderlichen Auslegungsgleichungen auf Basis der Stoff-, Wärme- und Impulsbilanz unter Berücksichtigung der Stöchiometrie und Kinetik der Reaktionen werden abgeleitet und erläutert. Jedes Kapitel enthält vollständig durchgerechnete Beispiele und Übungsaufgaben, für die Lösungen angegeben sind und der Lösungsweg

kommentiert wird. Vorausgesetzt werden nur Grundkenntnisse in Physikalischer Chemie, insbesondere Reaktionskinetik und Mathematik (Lösung von Differenzialgleichungen, Regression).

In dem Buch war eine Auswahl des Stoffes und somit eine gewisse Schwerpunktbildung erforderlich. So kann beispielsweise auf die Auslegung und Modellierung spezieller Reaktoren für Mehrphasenreaktionen nicht eingegangen werden, und auf konstruktive Details von Reaktoren und Reaktoreinbauten musste verzichtet werden.

Das Buch ist sowohl für Neueinsteiger als auch für Fortgeschrittene geeignet. Es kann in Vorlesungen und Übungen für Chemieingenieure, Verfahrenstechniker und Chemiker und auch in Weiterbildungsseminaren eingesetzt werden. Es ist ebenfalls gut für das Selbststudium geeignet und soll Anleitung für Problembeschreibungen und -lösungen mit POLYMATH in der beruflichen Praxis bieten.

Mein Dank gilt allen, die durch Anregungen, Hinweise und Korrekturen sowie Überlassung von Bildmaterial bei der Gestaltung dieses Buches mitgeholfen haben. Besonders danke ich Prof. M. Cutlip (University of Connecticut) für die kontinuierliche Weiterentwicklung des POLYMATH-Programms und seine Hilfestellung bei der Lösung einzelner Probleme. Seine sofortige Zustimmung, dem Leser das POLYMATH-Programm für die Nutzung über das Internet zugänglich zu machen und eine Web-Adresse für die Kommunikation einzurichten, war für das Vorhaben von besonderer Bedeutung.

Der Fachhochschule Mannheim und dem Fachbereich Verfahrens- und Chemietechnik danke ich für die hervorragenden Rahmenbedingungen für zeitgemäße Lehrveranstaltungen, Praktika und PC-Workshops auf dem Gebiet der Chemischen Reaktionstechnik. Gleichzeitig danke ich den Studierenden des Chemieingenieurwesens für die Anregungen und Vorschläge zur Nutzung des POLYMATH-Programms.

Meiner Assistentin, Frau Dipl.-Ing. Doris Henke, danke ich für die Ausarbeitung und Erprobung von Experimenten im Institut für Chemische Verfahrenstechnik, die als Grundlage für Simulationsaufgaben dienen.

Für die Überlassung von aktuellem Bildmaterial zu Chemiereaktoren danke ich den Firmen BASF AG Ludwigshafen und dem Institut Francais du Pétrol (Editions Technip, Paris).

Dem Verlag Wiley-VCH Weinheim danke ich herzlich für die sachkundige und hervorragende Unterstützung bei der Verwirklichung des Buchprojektes in einem äußerst kurzen Zeitraum. Mein Dank gilt Frau Karin Sora und Herrn Rainer Münz für die Bearbeitung im Lektorat, Herrn Peter J. Biel für die mit der Herstellung verbundenen Arbeiten und Herrn Gunther Schulz für die grafische Gestaltung des Einbandes.

Formelzeichen und Abkürzungen

A	Fläche; Phasengrenzfläche (m^2)
a	spezifische Phasengrenzfläche (m^{-1})
a	Aktivität eines Katalysators
A_p	Ausbeute
Ar	Archimedes-Zahl
Bo	Bodenstein-Zahl
c_i	Konzentration der Komponente i (kmol/m^3)
c_i^*	Konzentration der Komponente i an der Grenzschicht (kmol/m^3)
c_{kat}	Katalysatorbeladung, Gl. (9.103) (kg/m^3)
c_p	spezifische Wärmekapazität ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
D	Diffusionskoeffizient (m^2/s)
D_{AB}	binärer Diffusionskoeffizient (m^2/s)
D_{ax}	axialer (effektiver) Mischkoeffizient (m^2/s)
Da_1	erste Damköhler-Zahl
Da_{II}	zweite Damköhler-Zahl
Da_{III}	dritte Damköhler-Zahl
d_p	Partikeldurchmesser (m)
DGL	Differenzialgleichung(en)
E	Verstärkungsfaktor, Gl. (9.10)
E_A	Aktivierungsenergie (J/mol)
$E(t)$	Verweilzeitspektrum (s^{-1})
err	Fehler
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion (Übergangsfunktion)
Fo	Fourier-Zahl
f_1	Anteil des Kurzschlussstroms (Bypass) bei einem realen Rührkessel
f_2	Anteil der schlecht durchmischten Zone am Gesamtvolumen des realen Rührkessels
f_L	Volumenverhältnis V_L/V
G	Gewinn/Verlust ($\text{€}/\text{a}$)
G	Massestromdichte \dot{m}/A ($\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
G	Gas (auch als Index)
H_A	Henry-Konstante des Gases A ($\text{bar m}^3 \text{mol}$)

H'	modifizierte Henry-Konstante, Gl. (9.101) ($\text{mol bar}^{-1} \text{m}^{-3}$)
Ha	Hatta-Zahl
ΔH_{R}	molare Reaktionsenthalpie (J/mol)
J_{A}	Diffusionsstromdichte der Komponente A ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
K_{a}	thermodynamische (wahre) Gleichgewichtskonstante
K_{c}	Gleichgewichtskonstante, bezogen auf Konzentrationen
K_{ges}	Gesamtkosten, Gl. (5.58) (€/h)
K_{L}	Leistungskennzahl eines Reaktors
K_{p}	Gleichgewichtskonstante, bezogen auf Partialdrücke
KRK	kontinuierlich betriebener Rührkessel (auch als Index)
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})^{\text{m}-1} \text{s}^{-1}$)
k_0	Frequenzfaktor ($(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})^{\text{m}-1} \text{s}^{-1}$)
k_{A}	Stoffübergangskoeffizient der Komponente A (m/s)
k_{D}	Katalysatordeaktivierungskonstante (h^{-1})
k_{G}	Stoffübergangszahl (m/s)
$k_{\text{L}a}$	volumetrischer Stoffübergangskoeffizient (s^{-1})
k_{W}	Wärmedurchgangskoeffizient ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
L	Länge des Reaktors (m)
L	Flüssigkeit (auch als Index)
L_{P}	Produktionsleistung (kmol/s)
M	molekulare Masse (g/mol)
M	Messgröße, Gl. (7.22)
M	stöchiometrischer Überschuss
MSR	mikrostrukturierte Reaktoren
m	Masse (kg)
\dot{m}	Massenstrom (kg/s)
m	Ordnung der Reaktion
m	Steigung einer Geraden ($\tan \alpha$)
m_i	partielle Reaktionsordnung bezüglich der Komponente i
N	Kesselzahl einer Rührkesselkaskade
Ne	Newton-Zahl
n	Stoffmenge (mol)
\dot{n}	Stoffmengenstrom (kmol/s)
P	Gesamtdruck (bar)
P	Leistungsbedarf eines Rührers (W)
P	Produktkonzentration (kmol/m^3)
ΔP	Druckverlust (bar)
p_i	Partialdruck der Komponente i (bar)
Pe	Péclet-Zahl
Q	Wärmemenge (J)
\dot{Q}	Wärmestrom (J/s, W)
\dot{Q}_{A}	abgeführter Wärmestrom (J/s, W)
\dot{Q}_{E}	erzeugter Wärmestrom (J/s, W)
\dot{Q}_{W}	Wärmedurchgang (W)
R	allgemeine Gaskonstante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

R	Kreislaufverhältnis, Gl. (5.44)
R^2	Korrelationskoeffizient
R_A	Widerstand gegen die Gasabsorption, Gl. (9.113) (s)
R_R	Widerstand gegen Diffusion und Reaktion, Gl. (9.113) (g s m^{-3})
R_S	Widerstand gegen den Transport zum Katalysatorpellet, Gl. (9.113) (g s m^{-3})
R_{SR}	Gesamtwiderstand, Gl. (9.114) (g s m^{-3})
Rmsd	mittlere Quadratsummenabweichung (root mean square deviation)
RZA	Raumzeitausbeute, Gl. (2.12) ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
Re	Reynolds-Zahl
r	Reaktionsgeschwindigkeit (Äquivalentreaktionsgeschwindigkeit) ($\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
r'_A	modifizierte, auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit, Gl. (6.40)
r_d	Desaktivierungsgeschwindigkeit eines Katalysators
r_i	stoffbezogene Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktanden i ($\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
S	Feststoff (auch als Index)
S	Substratkonzentration (kmol/m^3)
S_p	Selektivität
S_V	spezifische Oberfläche eines Feststoffpartikels, Gl. (10.4) (m^2/m^3)
s_p	differenzielle Selektivität
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
SR	Strömungsrohr (auch als Index)
T	Temperatur (K)
ΔT_{ad}	adiabate Temperaturdifferenz (K)
T_W	mittlere Temperatur des Wärmeträgers (K)
\bar{t}	mittlere Verweilzeit (s)
t_m	Reaktionszeit im Mischreaktor, Gl. (6.8) (s)
t_m	Mischzeit in einem Rührreaktor (s)
t_R	Reaktionszeit (s, h)
t_s	Zeit zum Erreichen des stationären Zustands, Gl. (5.37) (s)
t_V	Rüstzeiten (Vor- und Nachbereitungszeiten) (s, h)
t_Z	Zykluszeit (bei diskontinuierlichem Betrieb) (s, h)
U	Umsatz (Umsatzgrad)
u	Strömungsgeschwindigkeit (m/s)
V	Volumen (m^3)
\dot{V}	Volumenstrom (m^3/s)
V_R	Reaktionsvolumen (m^3)
V_m	Volumen eines idealen Rührkessels (Mischreaktors), Gl. (7.40) (m^3)
\dot{V}_b	Kurzschlussströmung, Bypass, Gl. (7.41) (m^3/s)
V_t	Totzonenvolumen (m^3)
w	Strömungsgeschwindigkeit in der Nähe des Wirbelpunktes, Gl. (10.3)
w_L	Lockerungsgeschwindigkeit bei Wirbelschichten, Gl. (10.5)

x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i
z	Ortskoordinate (m)
α	Volumenanteil des Rührkessels/Gesamtreaktionsvolumen, Gl. (7.40)
β	Prater-Zahl, Gl. (9.65)
β	Verhältnis Kurzschlussstrom/Zulaufstrom, Gl. (7.41)
β	Wurzelausdruck mit Damköhler-Zahl und Bodenstein-Zahl, Gl. (7.37)
δ	Diffusionsgrenzschicht; Grenzschichtdicke (m)
ε	Leerraumanteil (relatives Zwischenraumvolumen) bei Katalysatoren
$\bar{\varepsilon}$	Energiedissipationsrate (W/kg)
ε	dimensionslose Arrhenius-Zahl, Gl. (9.54)
ε_A	Volumenfaktor (auf den Umsatz des Eduktes A bezogen)
ε_P	Katalysatorporosität, Gl. (9.37)
η	dynamische Gasviskosität in der Ergun-Gleichung (9.91) ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$)
η	Wirkungs- oder Ausnutzungsgrad einer Flüssigkeit, Gl. (9.7)
η	Porennutzungsgrad, Katalysatorwirkungsgrad
θ	relative Verweilzeit
λ	Leitfähigkeitskoeffizient, Gl. (9.56) ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
ν	kinematische Viskosität (m^2/s)
$\bar{\nu}$	Summe der stöchiometrischen Verhältniszahlen
ν_i	stöchiometrische Verhältniszahl der Komponente i
ρ	Dichte der Reaktionsmischung (kg/m^3)
σ^2	Gesamtvarianz, Gl. (7.35)
σ_t^2	Varianz der Verweilzeitverteilung, Gl. (7.34) (s^2)
τ	Raumzeit (hydrodynamische Verweilzeit) (s)
τ	Tortuositätsfaktor, Gl. (9.37)
ϕ	Thiele-Modul

Indizes

a	Kennzeichnung des Reaktorausstrags
ad	adiabatisch
ax	axial
eff	effektiv
ext	extern
kat	Katalysator
rd	radial
T	Tracer (Indikator)
0 (null)	Kennzeichnung des Reaktorzulaufs, z. B. $\dot{n}_{A,0}$

Häufig vorkommende Integrale

Simpson-Regel (Näherungsmethode für bestimmte Integrale):

$$\int_a^b y \, dx \approx \frac{b-a}{3n} (y_a + 4y_1 + 2y_2 + 4y_3 + 2y_4 + \dots + 2y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_b)$$

 a, b Grenzen des Integrals n Anzahl der gleichen Teile des Intervalls (geradzahlig)

$$\int_0^U \frac{(1+zU) \, dU}{1-U} = \left[(1+z) \ln \frac{1}{1-U} - zU \right]$$

$$\int_0^U \frac{dU}{1-U} = \ln \frac{1}{1-U}$$

$$\int_0^U \frac{dU}{(1-U)^2} = \frac{U}{1-U}$$

$$\int_0^U \frac{dU}{1+\varepsilon U} = \frac{1}{\varepsilon} \ln(1+\varepsilon U)$$

$$\int_0^U \frac{1+\varepsilon U}{1-U} \, dU = (1+\varepsilon) \ln \frac{1}{1-U} - \varepsilon U$$

$$\int_0^U \frac{1+\varepsilon U}{(1-U)^2} \, dU = \frac{(1+\varepsilon)U}{1-U} - \varepsilon \ln \frac{1}{1-U}$$

1

Einführung

1.1

Die Aufgaben der Chemischen Reaktionstechnik

Die Chemische Reaktionstechnik ist ein Teilgebiet der Technischen Chemie und stellt heute einen Ausbildungsschwerpunkt von Chemikern, Chemieingenieuren und Verfahrenstechnikern dar.

Ziel der Chemischen Reaktionstechnik ist die sichere Übertragung einer im Labor gefundenen chemischen Umsetzung in den technischen Maßstab bzw. die Auslegung eines chemischen Reaktors für eine gegebene Reaktion. Voraussetzung dafür ist vor allem die Kenntnis der Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion, die sog. *Mikrokinetik*.

Weil die meisten technisch bedeutsamen Reaktionen nicht in einer intensiv durchmischten homogenen Phase ablaufen, haben auch Stoff- und Wärmetransportvorgänge einen wesentlichen Einfluss auf solche Prozesse. Damit kommt der *Makrokinetik* – dem Zusammenwirken von Transportkinetik und chemischer Kinetik – in der Chemischen Reaktionstechnik eine besondere Bedeutung zu. Zahlreiche, richtungsweisende Arbeiten über derartige makrokinetische Gesichtspunkte, d. h. über den Einfluss der Strömung, des Mischens, der Verweilzeitverteilung und des Stoff- und Wärmeübergangs auf die chemische Reaktion wurden bereits von G. Damköhler ab 1935 durchgeführt.

Die eigentliche Entwicklung der Chemischen Reaktionstechnik auf breiter Basis als neue, fachübergreifende Disziplin im Chemieingenieurwesen setzte jedoch erst ab 1957 (1. Symposium über Chemische Reaktionstechnik in Amsterdam) ein. In den folgenden Jahrzehnten wurden die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Gebietes sehr rasch entwickelt und auch Spezialgebiete einbezogen. Moderne computergestützte Rechenverfahren haben ab den 1980er-Jahren eine stürmische Entwicklung erfahren, sie sind heute sowohl für die Lehre als auch für die industrielle Praxis unverzichtbar.

Bei der Chemischen Reaktionstechnik handelt es sich um ein komplexes, vielschichtiges Wissensgebiet, das sich erst langsam zu einer systematischen Wissenschaft innerhalb der Technischen Chemie entwickelt hat. Wir können die Chemi-

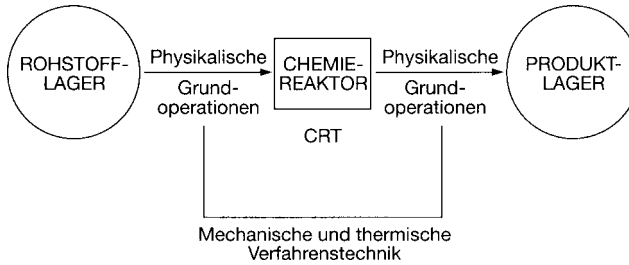


Abb. 1.1 Der Chemiereaktor im Produktionsprozess.

sche Reaktionstechnik zusammenfassend wie folgt definieren:

„Chemische Reaktionstechnik ist die Anwendung der chemischen Kinetik und Thermodynamik sowie der Gesetze über den Stoff-, Wärme- und Impulsaustausch auf den Entwurf eines wirtschaftlich optimal produzierenden Chemiereaktors.“

Der Chemieingenieur muss also folgende Fragen beantworten können:

1. Welches ist der geeignete *Reaktortyp* für die vorgegebene Reaktion?
2. Welche *Abmessungen* muss der Reaktor haben?
3. Welches sind die *optimalen Reaktionsbedingungen* (Druck, Temperatur, Zusammensetzung des Reaktionsgemischs, Katalysator)?

Im Allgemeinen sind folgende Größen bei der Reaktorauslegung vorgegeben:

1. *Produktionsleistung* und *Kapazität* der geplanten Anlage, daraus ergibt sich das erforderliche Reaktions- und Reaktorvolumen
2. *Kinetik* und *Thermodynamik* der entsprechenden Reaktion

Für die Förderung, Herrichtung und Aufbereitung der Stoffe sowie die Zufuhr und Abfuhr von Wärme sind eine ganze Reihe von physikalischen Verfahrensschritten notwendig, wie Zerkleinern, Mischen, Komprimieren, Heizen und Kühlen, Destillieren, Kristallisieren und Trocknen. In einem chemischen Produktionsprozess sind diese physikalisch-technischen Verfahrenswesen (Grundoperationen = unit operations) oft wesentlich umfangreicher und fallen dementsprechend auch investitionsmäßig wesentlich stärker ins Gewicht als die eigentliche chemische Reaktion (vgl. Abb. 1.1).

Die Chemische Reaktionstechnik ist durch ein enges Zusammenwirken von Chemie und Ingenieurwissenschaften gekennzeichnet. In diesem Bereich sind in Deutschland der technische Chemiker, der Chemieingenieur und der Verfahreningenieur, in den angelsächsischen Ländern der „chemical engineer“ verantwortlich. Die folgende Übersicht (Abb. 1.2) zeigt die Chemische Reaktionstechnik als interdisziplinär ausgerichtetes Fach.

Mittelpunkt eines jeden chemischen Prozesses ist der Chemiereaktor, in dem chemische Umsetzungen unter technischen Bedingungen durchgeführt werden. Jeder Chemiker und Chemieingenieur benötigt ein Grundlagenwissen über den Betrieb, die Auslegung und Modellierung eines Chemiereaktors.

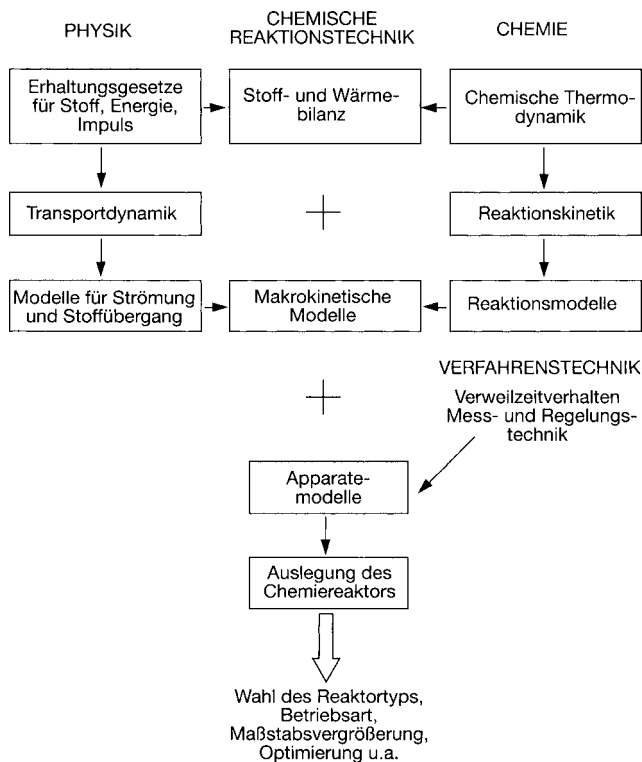


Abb. 1.2 Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik.

Bei der technischen Realisierung von Verfahren sind chemische Stoffumwandlungen mit dem Stoff-, Wärme- und Impulsaustausch gekoppelt und verhalten sich daher im Kleinen (Labor- oder Technikumsmaßstab) anders als im Großen (Betriebsmaßstab). Diese Vorgänge sind maßstabsabhängig. Dazu gehören heterogene Reaktionen sowie die meisten verfahrenstechnischen Grundoperationen wie Mischen und Rühren, Filtrieren, Zentrifugieren usw. Es ist ein wichtiges Anliegen des Chemieingenieurs, solche Vorgänge im Modell nachzuahmen, um Aufschluss über die Auslegung und Dimensionierung einer technischen Anlage zu bekommen. Mithilfe der Maßstabsübertragung (Scale-up) ist es möglich, chemische Prozesse vom Labormaßstab in den Produktionsmaßstab zu übertragen.

Ziel dieses Lehr- und Übungsbuches ist es, dem Leser zunächst diejenigen Grundkenntnisse zu vermitteln, die eine Auslegung von Chemiereaktoren ermöglichen; dabei fließen insbesondere Informationen aus den Bereichen der Verfahrenstechnik, Physikalischen Chemie und Technischen Chemie ein.

Komplexere Aufgabenstellungen der Chemischen Reaktionstechnik sind jedoch nicht mehr einfach analytisch lösbar, da sie sich nur durch miteinander gekoppelte Differenzialgleichungen und algebraische Gleichungen beschreiben lassen. Diese Modellansätze sind zweckmäßigerweise unter Anwendung numerischer Verfahren mit dem Computer zu lösen.

Mit einem einmal aufgestellten Modell lässt sich der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Gesamtprozess leicht nachvollziehbar simulieren. Der Vorteil der mathematischen Modellierung liegt besonders darin, dass nur noch eine Problembeschreibung mithilfe von Differenzialgleichungen und algebraischen Gleichungen erfolgen muss und dann die mathematische Lösung des Gleichungssystems dem Computer überlassen werden kann. Die Simulation gestattet es, die Werte am Reaktorausgang bei variierenden Eingangs- und Betriebsbedingungen zu berechnen und damit das Reaktorverhalten ohne die Durchführung von Experimenten zu beurteilen.

1.2

Wirtschaftliche Prozessführung

Die Aufgabe des Chemieingenieurs besteht vor allem darin, innerhalb des vorgegebenen Spielraums optimale Werte für die Prozessbedingungen (Reaktionszeit, Umsatz, Temperatur u. a.) zu finden. So ist es verständlich, dass der Reaktor, wie auch andere Teile einer Produktionsanlage im Hinblick auf das wirtschaftliche Optimum des Gesamtprozesses ausgelegt werden muss. Bei dieser Betrachtung dürfen nicht nur die Anschaffungs- und Betriebskosten des Reaktors gesehen werden, sondern auch die vor- oder nachgeschalteten Aufarbeitungsschritte. So ist beispielsweise wenig gewonnen, wenn ein kostengünstiger Reaktor ausgewählt wird, bei dem ein viel höherer Aufwand für die Produktaufarbeitung betrieben werden muss als bei einer teureren Spezialkonstruktion.

Das Ziel einer wirtschaftlichen Prozessführung ist i. A. ein *maximaler Gewinn*. Dies wird durch die folgende Grundbeziehung ausgedrückt:

$$\text{Gewinn} = \text{Erlös} - \text{Herstellkosten}$$

Am Beispiel einer chemischen Umsetzung soll dieser Zusammenhang erläutert werden. Bei einer einfachen, irreversiblen Reaktion hängt der Umsatz der eingesetzten Rohstoffe von der Reaktionszeit ab. Es stellt sich nun die Frage, welche Reaktionszeit gewählt werden soll.

Die Zielgröße ist keinesfalls immer ein möglichst hoher Umsatz, dann wäre das Problem einfach gelöst. Die Kostenstruktur kann jedoch wie in Abb. 1.3 dargestellt aussehen.

Es zeigt sich, dass durch eine Optimierungsrechnung die wirtschaftlichsten Arbeitsbedingungen (Reaktionszeit und Umsatz) für jeden Einzelfall ermittelt werden müssen. Bei der Bewertung eines Prozesses geht man von den *Herstellkosten* aus. An dieser Stelle sollen nur die wichtigsten Faktoren genannt werden, die die Herstellkosten von chemischen Produkten beeinflussen.

1. Der Produktionsumfang. Die Herstellkosten für ein bestimmtes Produkt sind von der Größe der Anlage abhängig. Es gilt generell, dass Großanlagen kostengünstiger arbeiten als Kleinanlagen.

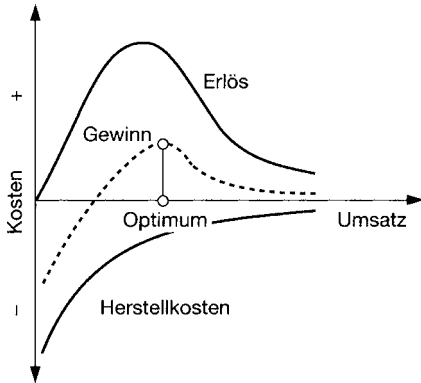


Abb. 1.3 Umsatz als Zielgröße der Optimierung.

2. *Die Kapazitätsauslastung* einer vorhandenen Produktionsanlage hat einen erheblichen Einfluss auf die Kosten und den Gewinn.
3. *Wahl des Rohstoffs.* Etwa 90 % der organischen chemischen Erzeugnisse werden heute aus petrochemischen Rohstoffen wie Erdöl und Erdgas hergestellt. Vielfältige Einflüsse wie Verknappungen bei Rohstoffen, Änderung der Technologie und Anforderungen der Umwelt sorgen immer wieder dafür, dass sich die Rohstoffbasis für bestimmte Produkte oder Produktlinien ändert (Beispiele: Ethylen/Acetylen, Kohle/Erdöl/Erdgas, Pyrit/Schwefel). Es dürfte klar sein, dass sich Rohstoffbasis, Reaktionstechnik und Verfahrenstechnik gegenseitig beeinflussen, sodass hier Kaufleute, Chemiker und Ingenieure gefordert sind, gemeinsame Kompromisslösungen zu finden.
4. *Wahl des Verfahrens.* Bei diesem Punkt steht die Reaktionstechnik im Mittelpunkt. Auswahl, Dimensionierung und Design des Reaktors ist eine Zentralaufgabe der Chemischen Reaktionstechnik. Wir sollten aber auch hier nicht vergessen, dass nicht unbedingt das technologische Optimum gefragt ist, sondern dass die maximale Rentabilität des Gesamtprozesses betrachtet werden muss. Demnach kann also auch bei diesem Aspekt der Ingenieur nicht alleine entscheiden, sondern er ist auf die Zusammenarbeit mit Kaufleuten, Chemikern, Maschinen- und Apparatebauern und anderen Fachleuten angewiesen. Das Gebiet der chemischen Verfahrensentwicklung kann nur fachübergreifend erfolgreich bearbeitet werden.

Zahlreiche Kriterien können die Auswahl des Verfahrens und des Reaktors beeinflussen, beispielsweise

- Betriebsweise (kontinuierlich, diskontinuierlich, halbkontinuierlich),
- Kreislaufführung (Recyclisierung) von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen,
- Art der Energiezuführung oder -abführung,
- Katalysatoren,
- Werkstofffragen,
- Fragen des Umweltschutzes.

Einzelne Gesichtspunkte werden in diesem Buch erläutert, andere müssen aufgrund der auferlegten Beschränkung entfallen.

Die komplexen Zusammenhänge erfordern es, möglichst viele Informationen frühzeitig zur Verfügung zu stellen, um eine optimale Prozessführung zu ermöglichen. Dazu sollen die Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik in den nächsten Kapiteln dienen.

1.3

Literatur zu Beispielen, Übungen und weiterführende Literatur

- 1 Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hinrichsen, K.-O., Hofmann, H., Onken, U., Palkovits, R. und Renken, A. (2013) *Technische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- 2 Baerns, M., Hofmann, H. und Renken, A. (2001) *Chemische Reaktionstechnik*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart.
- 3 Behr, A., Agar, D.W. und Jörissen, J. (2010) *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Verlag, Heidelberg.
- 4 Cappelli, A. und Trambouze, P. (1977) Die Bedeutung der Chemischen Reaktionstechnik für die Industrie. *Chem. Ing. Tech.*, **49**, 5.
- 5 Denbigh, K.G. und Turner, J.C.R. (1973) *Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, Verlag Chemie, Weinheim.
- 6 Dittmeyer, R., Keim, W., Kreysa, G. und Oberholz, A. (Hrsg.) (2003–2005) in *Winnacker-Küchler Chemische Technik*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- 7 Emig, G. und Klemm, E. (2005) *Technische Chemie: Eine Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 5. Aufl., Springer, Berlin.
- 8 Hertwig, K. und Martens, L. (2012) *Chemische Verfahrenstechnik*, 2. Aufl., Oldenbourg, München.
- 9 Vogel, G.H. (2004) *Lehrbuch Chemische Technologie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

2

Chemiereaktoren im Überblick

2.1

Betriebsweise und Grundtypen von Chemiereaktoren

Der Chemieingenieur, der für einen bestimmten Reaktionsprozess den geeigneten Reaktor auswählen und dimensionieren soll, muss zuerst die Betriebsweise und die Reaktorbauf orm festlegen. Chemiereaktoren werden je nach den Prozessanforderungen für

- diskontinuierlichen Betrieb (Satzbetrieb, Batchreaktor),
- kontinuierlichen Betrieb (Fließbetrieb),
- halbkontinuierlichen Betrieb (Teilfließbetrieb)

gebaut bzw. eingesetzt.

Diskontinuierlicher Betrieb bedeutet, dass während der Reaktion kein Stoff zu- oder abgeführt wird; der Reaktor produziert in Zeitintervallen, den *Zykluszeiten* t_Z . Bei der Auslegung sind neben der eigentlichen Reaktionszeit t_R sog. Rüstzeiten (Vor- und Nachbereitungszeiten) t_V für das Leeren, Reinigen, Aufheizen und Abkühlen des Reaktors zu berücksichtigen:

$$t_Z = t_R + t_V . \quad (2.1)$$

Bei der Auslegung eines absatzweise betriebenen Reaktors muss die Zykluszeit zugrunde gelegt werden. Chemikalien, die in relativ kleinen Mengen herzustellen sind, z. B. Farbstoffe und Arzneimittel, werden diskontinuierlich hergestellt. Der typische Reaktor für diese Produkte ist der Rührkessel. Dieser Reaktor kann nach der Produktion einer Charge ohne großen Aufwand für die Herstellung eines anderen Produktes eingesetzt werden. Die diskontinuierliche Fahrweise ist also gegenüber Produktänderungen sehr flexibel, dies ist der Hauptvorteil gegenüber dem kontinuierlichen Betrieb. Ein weiterer Vorteil sind die vergleichsweise niedrigen Investitionskosten.

Alle Chemiereaktoren lassen sich durch den *zeitlichen* und *örtlichen Konzentrationsverlauf* eines Reaktionspartners A unter isothermen Bedingungen charakterisieren.

- a) Die Konzentration des Eduktes A nimmt nach einem bestimmten Zeitgesetz ab:

$$c_A = f(t) .$$

Grenzfälle:

Stationäre Betriebsweise: Die Prozessvariablen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung) sind an jedem beliebigen Punkt des Systems unabhängig von der Zeit.

Nichtstationäre Betriebsweise: Während des Reaktionsablaufs ändern sich die Prozessvariablen mit der Zeit.

- b) Die Konzentration des Eduktes A hängt von der Ortskoordinate z ab:

$$c_A = f(z) .$$

Grenzfälle:

Homogen: Bei vollständiger, idealer Durchmischung herrscht an allen Stellen des Reaktors Homogenität bezüglich der Konzentration, der Temperatur und der physikalischen Eigenschaften der Reaktionsmasse.

Inhomogen: Die Prozessvariablen ändern sich örtlich vom Eintritt zum Austritt des Reaktors. Nach dieser Einteilung ist der diskontinuierlich betriebene Rührkessel mit vollständiger Durchmischung ein *instationärer, homogener* Reaktor.

Ein *kontinuierlich betriebener Reaktor* wird von den Reaktionsstoffen zeitlich ununterbrochen durchströmt. Anfahr- und Abstelleffekte werden bei der Auslegung im Allgemeinen vernachlässigt (stationäre Betriebsweise). Kontinuierliche Prozesse, die vor allem für Massenprodukte entwickelt werden, haben folgende Vorteile:

- hohe Produktionsleistung,
- gleichmäßigere Qualität der erzeugten Produkte,
- hoher Automatisierungsgrad möglich, dadurch wenig Bedienungspersonal erforderlich.

Beispiele für großtechnische, kontinuierlich betriebene Prozesse sind Einstranganlagen für

- 600 000 t/a Ammoniak,
- 800 000 t/a Ethylen (Steamcrack-Verfahren),
- 1 000 000 t/a Methanol.

Zwischen diskontinuierlichem und kontinuierlichem Betrieb besteht ein grundlegender Unterschied, weil die im Reaktor ablaufenden chemischen Reaktionen mit der Durchströmung des Reaktionsmediums gekoppelt sind. Durch Überlagerung der beiden Zeitgesetze erhält man beim kontinuierlich betriebenen Reaktor, bei dem die Moleküle eine bestimmte Verweilzeit haben, im Allgemeinen einen anderen Umsatz als im diskontinuierlich betriebenen Reaktor. Die Entscheidung

zwischen beiden Betriebsarten wird stark vom Verhältnis zwischen den Investitionskosten und den Lohnkosten beeinflusst. Beim Fließbetrieb besteht die Möglichkeit, die Reaktandenkonzentrationen im Reaktor nicht nur durch die Zulaufkonzentrationen und den Durchsatz, sondern auch durch den Grad der *Rückvermischung* zu beeinflussen. Dadurch ergeben sich wiederum zwei Grenzfälle der Reaktionsführung, die beiden idealisierten Modellreaktoren: das ideale Strömungsrohr und der kontinuierlich betriebene Rührkessel.

1. Das *ideale Strömungsrohr* (plug flow reactor, PFR) ist ein Reaktor ohne Rückvermischung in Strömungsrichtung, d. h. längs der Rohrachse. Wesentliches Merkmal für den idealen Rohrreaktor ist das kolbenförmige Geschwindigkeitsprofil im Strömungsrohr. Alle Fluidelemente passieren das Reaktionsvolumen mit der gleichen Geschwindigkeit, haben also die gleiche Verweilzeit im Reaktor. Mischvorgänge quer zur Strömungsrichtung können dagegen stattfinden, es wird sogar vorausgesetzt, dass die Zusammensetzung der Reaktionsmischung an jeder Stelle des Rohres über den Querschnitt konstant ist. Eine Moleküllage nach der anderen durchwandert das Reaktionsrohr und wird dabei umgesetzt. Der Reaktor kann also als *stationär* und *inhomogen* charakterisiert werden.

Als Hauptvorteile des Strömungsrohrs sind zu nennen: einfache Bauart, hoher Durchsatz, hoher Umsatz, hohe Selektivitäten erreichbar. Nachteilig wirkt sich aus, dass die Verweilzeit bei gegebenem Durchsatz festgelegt ist; somit sind sehr lange Verweilzeiten technisch nicht realisierbar (mittlere Verweilzeiten < 30 min, Reaktorlänge < 1000 m).

2. Der *kontinuierlich betriebene ideale Rührkessel* ist ein Reaktor mit vollständiger Rückvermischung (continuous stirred tank reactor, CSTR). Die Reaktanden werden laufend eingespeist und das Reaktionsgemisch, welches die Reaktionsprodukte und nicht umgesetzten Bestandteile enthält, kontinuierlich abgezogen.

Die Rührvorrichtung sorgt für eine intensive (ideale) Durchmischung, dadurch wird sichergestellt, dass der Austragsstrom aus dem Kessel dieselbe Zusammensetzung hat wie der Kesselinhalt. Der Reaktor lässt sich folglich als *stationär* und *homogen* charakterisieren.

Aufgrund der einfachen Bauart ist der Idealkessel ein Universalreaktor für alle möglichen Reaktionstypen (stark exotherme, endotherme Reaktionen, Druckreaktionen). Technisch sind große Reaktorvolumina realisierbar, die eine hohe Produktionsleistung ermöglichen. Von Nachteil ist die durch Rückvermischung und die ungünstige Verweilzeitverteilung der Reaktionspartner bedingte Begünstigung von Folgereaktionen. Daher wird in der Praxis oft im kontinuierlichen Rührkessel ein niedriger Umsatz bevorzugt.

In Abb. 2.1 werden die vier Grundtypen idealer Reaktoren mithilfe des zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverlaufs eines Reaktionspartners A miteinander verglichen.

Neben den beiden beschriebenen idealen Modellreaktoren gibt es viele Reaktorbauarten mit einer *teilweisen Rückvermischung*. So bildet die Rührkesselkaska-

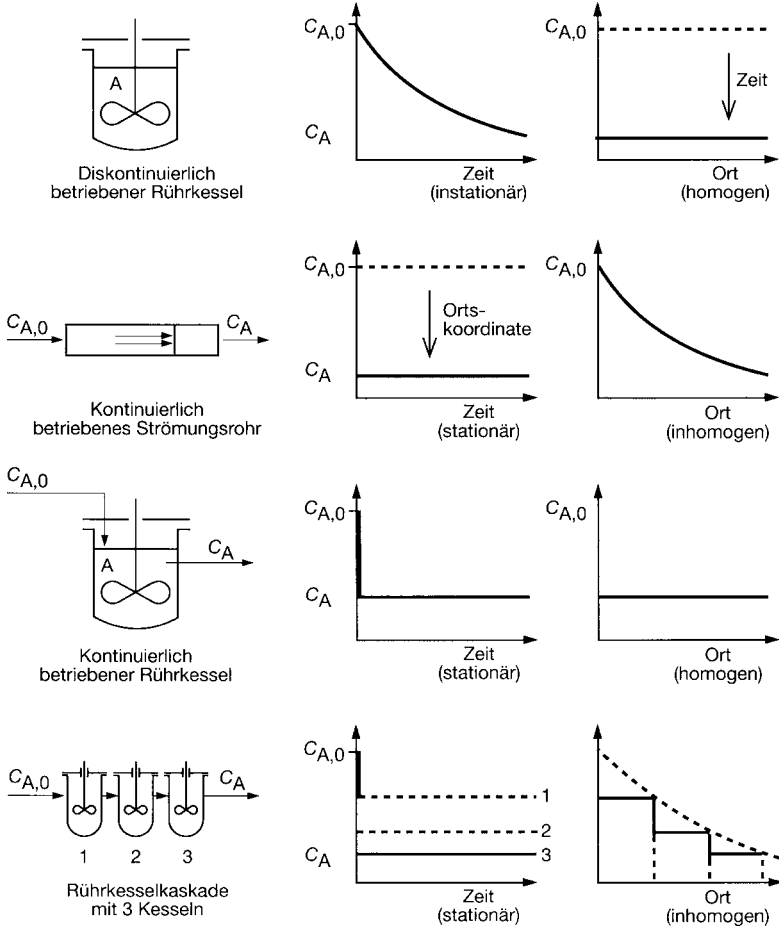


Abb. 2.1 Ideale Reaktorgrundtypen und Betriebsweise.

de einen stufenweisen Übergang vom einzelnen Rührkessel hin zum Strömungsrohr, während andere, meist kontinuierlich betriebene Reaktoren beliebiger Bauart mit speziellen Einbauten als *Realreaktoren* bezeichnet werden. Beispiele dafür sind der Kammerreaktor mit einzelnen Böden wie eine Destillationskolonne oder der Tankreaktor mit Strömungsweisern.

Aus der Bestimmung des *Verweilzeitverhaltens* der Moleküle im Reaktor können Rückschlüsse auf den Grad der Rückvermischung gezogen werden. Derartige Reaktoren erlauben größere Reaktorvolumina als das Strömungsrohr. Die Rückvermischung ist geringer als im Rührkessel, die Reaktoren haben ein engeres Verweilzeitspektrum und erlauben deshalb normalerweise höhere Umsätze.

Ein *halbkontinuierlich arbeitender Reaktor* kann beschrieben werden als diskontinuierlich arbeitender Rührkessel, bei dem ein Reaktionspartner kontinuierlich zugeführt oder abgenommen wird. Im Laborbetrieb handelt es sich um ei-