

Fortbildung für technisch interessierte Laien: 'Was ist chemische Reaktionstechnik?' - Teil 4

[zurück zu Teil 1](#)

[zurück zu Teil 2](#)

[zurück zu Teil 3](#)

[zur Homepage des Autors](#)

9.3.) Heterogene Reaktionen, - Stoffstromführung (Kurzinfor)

Die Begriffe **Stoffstromführung** und **Konzentrationsführung** können leicht verwechselt werden. Am einfachsten fällt die Unterscheidung, wenn man sich merkt: "Konzentrationsführung in homogenen, bzw. pseudohomogenen Systemen mit 'Charakteristikum Bulk Reaktion' (Lösungen, Emulsionen, Suspensionen etc., - wobei 'alles reagiert')"; "Stoffstromführung in heterogenen Systemen mit 'Charakteristikum Grenzflächenreaktion' (Fluid wird an festem Katalysator vorbeigeführt (Oberflächenreaktion), Fluid-/Fluid-Reaktionen - z.B. Extraktiv-Reaktionen -, Gas-/Flüssigkeitsreaktionen an Blasen-, Film- oder Tropfen-Oberflächen u.v.a.)"

Wiederholung:

Bei der reaktionstechnischen Optimierung durch Konzentrationsführung werden durch die Wahl geeigneter Reaktortypen oder Reaktorschaltungen Konzentrationen von Komponenten, die von Einfluß sind, derart eingestellt, daß ein Optimum an Reaktionsgeschwindigkeit für die Produktbildung erreicht wird. Die $1/r(U)$ - Methode ist dabei hilfreich, kann aber nicht alleine zur Auswahl herangezogen werden, weil sie eigentlich nur das von der Eduktumsetzung herkommende Bild berücksichtigt. Eine eingehende Analyse des Reaktions-Netzwerks und der Reaktionskinetik ist erforderlich.

Stoffstromführungen

sind weitaus komplizierter zu behandeln. Man könnte da jedem System eine eigene Internetseite widmen. In einem gewissen Umfang ist für dieses Gebiet auch die Kenntnis von Makro- und Mikrokinetik heterogener und heterogenkatalytischer Reaktionen erforderlich.

Zunächst einmal, was für Möglichkeiten und Phänomene gibt es ? Heterogene Stoffströme können im wesentlichen eine Kontaktierung im Gleichstrom, im Gegenstrom und im Kreuzstrom beinhalten. Es können Filme, Tropfen und Blasen, Feststoffoberflächen u.a. in

glatter und poröser Form als Kontaktierungsflächen auftreten.

Es ist für diesen Punkt geplant, einige informative Beispiele auszusuchen, um wenigstens ein grobes Bild von der Vielfalt dieser Materie zu vermitteln.



Tennisball-Rösten im Gleichstrom



Tennisball-Rösten im Gegenstrom



Tennisball-Rösten im Kreuzstrom

mit freundlicher Genehmigung des Instituts für Ausgeflippten Landmaschinenbau der Universität Hohenlohe.

9.4.) Reale Reaktoren, die 'Flächenmethode'

Die Flächenmethode ist ein elegantes Verfahren zur Ermittlung des Reaktionsergebnisses in Realen Reaktoren, von denen man das Verweilzeitspektrum (aus Experimenten) kennt.

Ich muß Ihnen ehrlich gestehen, eine formale Herleitung der Flächenmethode kann ich Ihnen nicht bieten. Gott sei dank merkt man, wenn man sich mit der Materie befasst, daß die Formel der Methode eigentlich sehr plausibel ist. Sehen wir es uns eben einmal an und haben wir ein Augenmerk für den Gültigkeitsbereich.

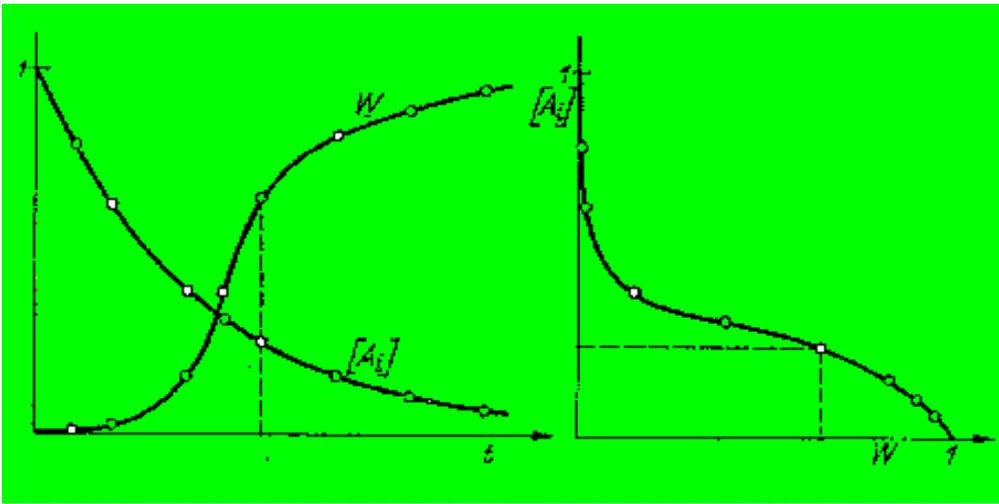
Die Flächenmethode benützt die Formel:

$$c_{ie} = \int_0^{\infty} c_i(t) \cdot w(t) dt$$

Formel für die Flächenmethode

Wie wir erkennen, benötigen wir die chemische Reaktionskinetik: $c_i(t)$ und die Verweilzeitinformation des Reaktors: $w(t)$. Das Integral in der Formel legt die Erwartung nahe, daß man mit einer Flächenintegration (vor allem graphisch) die Lösung für die Konzentrationsabnahme im praktischen Reaktionsapparat erhalten könnte, - und so ist es auch !! Die Flächenmethode ist also die graphische Auswertung der obigen Formel, - selbstverständlich wäre auch ebenso eine rein numerische Auswertung, z.B. auf einem Computer, möglich. Die Methode erlaubt uns - wie gesagt - das Reaktionsergebnis (erreichbarer Umsatz) in einem Realen Reaktor bei bekannter Kinetik und ermittelter Verweilzeitkurve des Reaktors zu berechnen. Der Vorteil der Methode ist, daß sie mit jedem Realen Reaktor funktioniert, wenn nur dessen Verweilzeitspektrum bekannt ist.

Betrachten wir die graphische Lösungsmethode :



Flächenmethode, graphische Lösung

Für die graphische Auswertung müssen wir korrespondierende Werte für $c(t)$ und $w(t)$ für gleiche Zeiten aufnehmen (am besten gleich genormte Werte $W(t)$: 0-1 und A/A_{i0} : 0-1). Diese Werte trägt man dann in einer neuen Graphik gegeneinander auf. Das Reaktionsergebn ist dann die Fläche unter dieser Kurve. (Anm.: nicht die Rechteckfläche (!!!) in der Abbildung, diese soll nur beispielsweise 2 korrespondierende Werte zeigen.)

Das scheint doch recht praktisch, oder ?

Ja, - aber, wenn 'alles so gut' ist, gibt es da sicher einen Wermutstropfen !!!

Wenn wir uns die Formel und damit die Methode plausibel machen wollen, finden wir den Wermutstropfen. Wir können hin und her überlegen wie wir wollen und kommen endlich zum Schluß, daß die Formel nur plausibel wird, wenn wir annehmen, die Reaktionsmasse sei ein segregiertes Fluid und nicht etwa molekulardispers. Lassen Sie mich das so formulieren: die Bildung eines Integrals über die Produkte von 'individuellen' Konzentrationen und 'individuellen' Verweilzeiten geht ja nur, wenn wir diese 'Individuen' unterscheiden (diskriminieren) können. Für ein molekulardisperses Fluid geht das nicht. Auf der anderen Seite können wir uns modellhaft vorstellen, wir hätten in einem Segregierten Fluid einen 'Schwarm' mikroskopisch kleiner AIKs vorliegen, die innerhalb des 'großen Reaktionsgefäßes' keinen Stoffaustausch untereinander haben. Das bedeutet dann ja, daß unsere Reaktion in jedem Mikro-AIK einen individuellen Konzentrationsverlauf annimmt, der durch die Reaktionskinetik gegeben ist. Jeder Mikro-AIK hat zugleich eine individuelle Gesamt-Reaktionsdauer, die seiner Aufenthaltszeit im 'großen Reaktor' entspricht. Die Summe (das Integral) über alle Mikro-AIKs ergibt das Reaktionsergebn. Das erscheint doch plausibel, oder ?

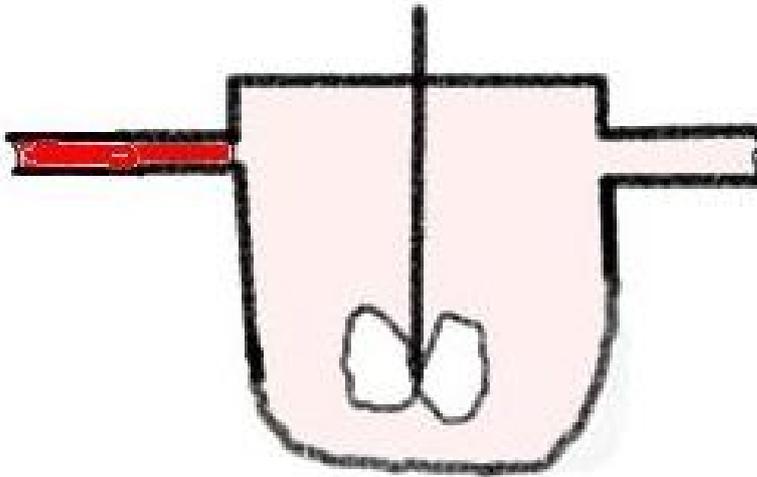
Da wir uns die Flächenmethode nur für Segregierte Fluide plausibel machen können, müssen wir auch annehmen, daß die Methode strenggenommen nur unter dieser Voraussetzung gilt.

Deshalb müssen wir uns im folgenden Gedanken darüber machen, wie groß der Fehler sein wird, wenn wir die Methode bei Vorliegen eines molekulardispersen

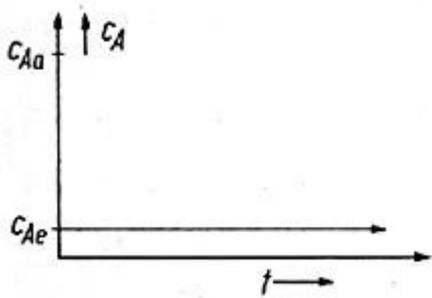
Reaktionsfluids anwenden. Gibt es riesige Unterschiede ?

Zur Genauigkeit, - und: 'der zweite Ordnung-Effekt'

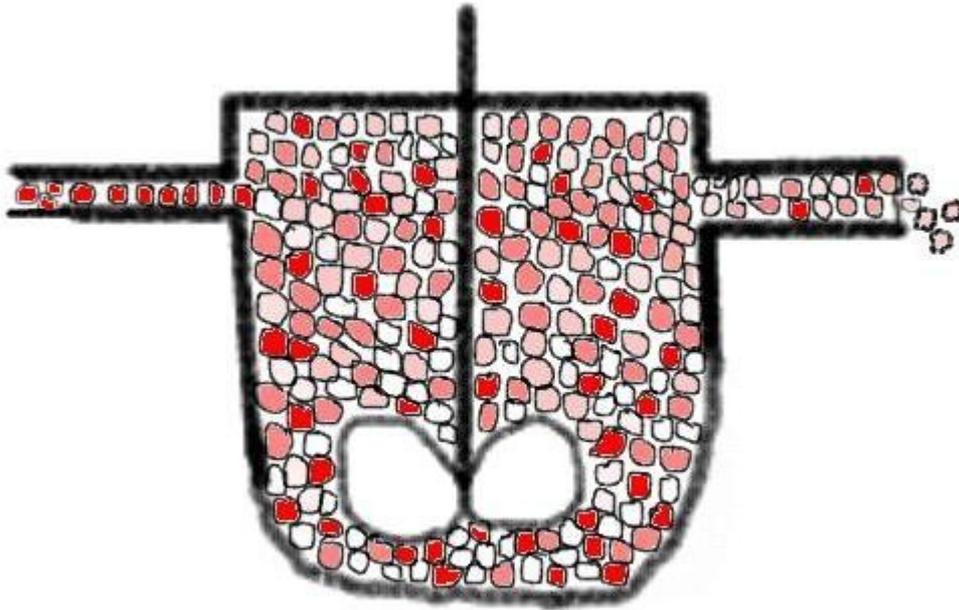
Stellen Sie sich vor, wir würden eine einfache Reaktion $A \rightarrow B$ in einem KIK durchführen, - denken Sie beispielsweise an die Zersetzung eines roten Farbstoffes. Zuerst soll ein molekulardisperses Reaktionsfluid vorliegen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann proportional zur sehr niedrigen 'Restkonzentration' an Farbstoff im Kessel sein. Die Raumzeitausbeute ist niedrig, größere Umsatzwerte können nur mit großen Raumzeiten erreicht werden. Das könnte ein wenig wie im folgenden dargestellt aussehen:



und, - wie gesagt: 'rein und runter'



Lassen Sie uns auf der anderen Seite ein segregiertes Fluid nehmen. Mit einem 'virtuellen Zoom' betrachtet könnte das ein wenig wie im folgenden Bild aussehen (wenn wir die Mikro-AIKs fiktiv vergrößern):



wenn Sie mit den Augen kneifen, daß das Bild etwas verschwimmt, sehen Sie, daß die Farbtintensität etwas höher ist als im obigen Bild. Das bedeutet, wir haben im vorliegenden Fall eine etwas höhere Eduktkonzentration als treibende Kraft für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Das bedeutet also, daß wir in segregierten Fluiden immer eine etwas höhere mittlere Triebkraft 'Eduktkonzentration' vorliegen haben als in molekulardispersen Fluiden. Das Reaktionsergebnis in segregierten Fluiden ist genauer gesagt bei positiven Reaktionsordnungen immer eine wenig besser und bei negativen Ordnungen ein wenig schlechter als dasjenige in molekulardispersen Systemen.

In der Praxis zeigt sich aber, daß der Fehler der hierbei gemacht wird, viel geringer ist als Fehler in der Ermittlung der Verweilzeit, - es werden Werte unter 10% erwähnt. Für Reaktionen von 1.Ordnung kann man in der Praxis die Unterschiede fast nicht bemerken, weil der mittlere Konzentrationseffekt nicht so groß ist. Nur für Reaktionen höherer (vor allem 2.Ordnung !!) oder niederer Ordnung können größere Effekte auftreten und in der Praxis beobachtet werden. Es gibt dazu sogar Versuche mit Durchführung derselben Reaktion im molekulardispersen und im segregierten System.

10.) Der Wärmehaushalt von Reaktoren

So, lieber Leser, jetzt bin ich endgültig an einer Stelle angekommen, wo ich einfach mit meinem 'möglichst formelfrei-Prinzip' am Ende bin. Ich kapituliere!!!! Immerhin habe ich bis hierher (fast) durchgehalten, und Sie, die Sie bis hierher vorgedrungen sind, könnten ja trotzdem mal versuchen, weiterzumachen. Ich

habe auch versucht, wenigstens einige Bildchen zur Erklärung hinzuzufügen.

Die Wärmebilanz

Warum ist die Wärmebilanz in Reaktoren so wichtig für die Chemische Reaktionstechnik ?

Wenn der Reaktionsmasse Wärme zugeführt wird oder aus ihr abgezogen wird, ändert sich die Temperatur. Da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur abhängt (Arrhenius-Gleichung !!!), erhalten wir als Konsequenz eine beträchtliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Da beispielsweise bei exothermen Reaktionen die produzierte Reaktionswärme proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ist, erhalten wir für exotherme Reaktionen im absatweisen Betrieb (batch) eine zunehmende Reaktionswärme-Entwicklung. Dies führt wiederum zu einer Temperaturerhöhung in der Reaktionsmasse, was wiederum zu Sie merken: Stoff- und Wärmebilanz einer chemischen Reaktion, die in einem Reaktor abläuft, sind miteinander verkoppelt, und eine simultane Lösung beider Bilanzen zusammen könnte möglicherweise kompliziert werden.

Aber lassen Sie uns zunächst einmal eine 'allgemeine Form' einer Wärmebilanz aufstellen ! In Analogie zur Stoffbilanz können wir schreiben:

<p>'Beobachtbare' Wärmeänderung (Potentialgröße Temperatur)</p> <p>durch 'Zufluß' zur oder 'Abfluß' aus der Reaktionsmasse</p> <p>= Instationärer Term</p>	<p>=</p> <p>Wärme, die dem Reaktor im Zustrom zugeführt wird</p> <p>('Zulauf-Teil' des Konvektiven Terms)</p>	<p>-</p>	<p>Wärme, die dem Reaktor im Ablauf entnommen wird</p> <p>('Ablauf-Teil' des Konvektiven Terms)</p>	<p>+/-</p>	<p>Wärme, die von der Chemischen Reaktion produziert oder verbraucht wird (Reaktions-term)</p>	<p>Wärm...</p> <p>die m...</p> <p>Umg...</p> <p>ausg...</p> <p>wird,</p> <p>Wärm...</p> <p>Wärm...</p> <p>Strah...</p> <p>norm...</p> <p>durch...</p> <p>Wärm...</p> <p>durch...</p> <p>Reak...</p>
<p>Term I = Instationärer Term (oder auch 'Beobachtungsterm')</p>	<p>Term IIa = Zulauf-Teil des Konvektiven Terms (IIa + IIb)</p>	<p>minus</p>	<p>Term IIb = Ablauf-Teil des Konvektiven Terms(IIa + IIb)</p>	<p>plus/minus</p>	<p>Term III = Reaktions-Term</p>	<p>Term Aust...</p>

'allgemeine' Wärmebilanz (in Textform)

und wenn wir das in Formeln umsetzen:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d(m c_p T)}{dt} = \underbrace{(\dot{m} c_p T)_0}_{(I)} - \underbrace{(\dot{m} c_p T)_e}_{(IIa)} + \underbrace{r(-\Delta H_R)V}_{(III)} + \underbrace{k_w A (T_w - T)}_{(IV)}$$

'allgemeine' Wärmebilanz in Termform

Legende: Q = Wärme, T = Temperatur, t = Zeit, m = Masse (z.B. kg), \dot{m} (Punkt) = Massenstrom (z.B. kg/sec), c_p = spezifische Wärme, V = Reaktions(-tor) Volumen, r = Reaktionsgeschwindigkeit (konzentrationsabhängig), ΔH_R = Reaktionsenthalpie, k_w = Wärmedurchgangskoeffizient, A = Austauschfläche (Reaktorwände), T_w = mittlere Zulauftemperatur des Tauscherfluids (Wärmeträger, Kälteflüssigkeit).

Lassen Sie uns nun in Analogie zur Stoffbilanz für unsere verschiedenen Reaktortypen die verschiedenen Wärmebilanzen aufstellen. Zunächst müssen wir aber die verschiedenen thermischen Betriebsweisen in der Reaktionstechnik vorstellen !

Chemische Reaktoren können in folgenden thermischen Betriebsweisen gefahren werden:

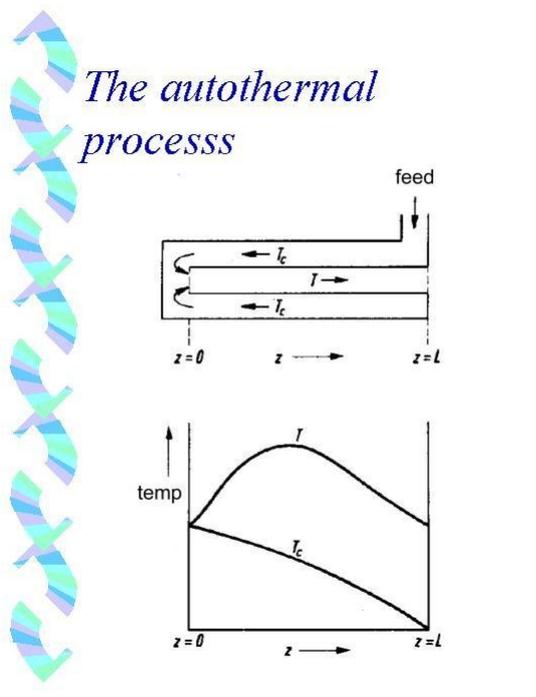
1. der adiabatische Betrieb
2. der isotherme Betrieb
3. der polytrope Betrieb

Was bedeutet das ?

adiabatisch bedeutet, daß es keinen Wärmetausch mit der Umgebung gibt. Aber im Gegensatz zur 'rein physikalischen' Definition von *adiabatisch*, - ein Zustand, der in der Reaktionstechnik nur im adiabatischen AIK realisierbar ist - bedeutet adiabatisch in der Reaktionstechnik '**ohne Wärmeübertragung über den Austauschterm**', - wohingegen ein Wärmetransport über den Konvektiven Term erlaubt sein soll. Dies erfolgt aus praktischen Gesichtspunkten und ist in der Augen der 'sauberen Physik' etwas willkürlich. Für Puristen zum Trost: der adiabatische AIK stellt - wie bereits erwähnt - ein echtes adiabatisches System dar: But as mentioned, realize that the adiabatic STR exhibits a really adiabatic system: 'ein Pot mit beispielsweise einer Styropor-Umantelung als Isolation' = ein (beinahe) vollständig geschlossenes System !!!

Manchmal werden die beiden anderen thermischen Betriebsweisen unter dem Begriff 'nichtadiabatische Betriebsweisen' zusammengefasst !! Ihre gemeinsame Eigenschaft ist, daß sie Wärmeaustausch mit der Umgebung beinhalten. **Isotherm** bedeutet, daß die Wärmeflüsse derart bewerkstelligt werden, daß die Reaktionsmasse auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Dies kann durch

eine externe Regelung erreicht werden oder durch einen Automatismus in der Prozeßführung, wenn z.B. in einem stationären Zustand die erzeugte Reaktionswärme genau passend durch die Konvektion abgezogen wird. Die **polytrope** Betriebsweise ist etwas vielseitiger als die isotherme. Polytrop bedeutet, daß die Temperatur der Reaktionsmasse über Raum und Zeit betrachtet einer Art Programm folgt. Der Bedarf an 'Regelungspower' eines solchen Systems ist natürlich ziemlich groß und es ist erstaunlich, daß es gerade hier doch auch einige Möglichkeiten von Automatismen ohne Erfordernis einer externen Regelung gibt, - man trifft das z.B. bei einer **autothermen Führung** in Rohrreaktoren an, wo die zulaufende Reaktionsmischung in einem konzentrischen Gegenstrom-Doppelrohrwärmetauscher von der ablaufenden Reaktionsmasse erwärmt wird.



Hier eine Übersichtstabelle für die 3 Betriebsweisen:

Betrieb	Charakteristik	Probleme	Vorteile
isotherm	die Reaktionsmasse wird zwangsläufig auf eine konstante Temperatur gehalten durch Wärmetausch oder Konvektion	schwierig zu regeln (Anm.: denken Sie z.B. an die 'Parametrische Empfindlichkeit in Rohrreaktoren', siehe Lit. /3/)	einfache Reaktor-Auslegung
adiabatisch	kein Wärmetausch mit der Umgebung, Wärme kann in kontinuierlichen Reaktoren nur durch die Konvektion abgezogen werden	die Wärmeentwicklung kann leicht zu hoch geraten Reaktor-Auslegung etwas schwieriger	keine aufwendige Regelung, höchstens 'Notabschaltung'

polytrop	'Fahren' einer Art 'Temperatur-Programms' mithilfe von Regelungen oder autothermer Prozeßführung	schwierige Reaktor-Auslegung und regelschnisch eventuell aufwendig	'saubere zonale Führung' der Reaktion
----------	--	--	---------------------------------------

As an additional information on the various forms of heat balances for our reactors take a [blackboard sketch](#) .

Nähere Beschreibung der thermischen Betriebsweisen in den einzelnen Reaktortypen

- **adiabatische Reaktoren**

2. die adiabatische Temperaturerhöhung

Wenn Sie die adiabatische Betriebsweise 'auf die allgemeine Wärmebilanz für exotherme Reaktionen anwenden' , müssen Sie den Wärmetausch-Term entfallen lassen. Wenn Sie in der Formel desweiteren alle Konzentrationswerte durch den Umsatz U substituieren und damit den Reaktionsfortschritt - sozusagen genormt - mit U ausdrücken, erhält man zunächst erstaunlicherweise (aber auch erfreulicherweise) für alle 3 idealen Grundreaktortypen das selbe Ergebnis:

$$T = T_0 + \frac{c_{A,0} (-\Delta H_R)}{\rho \bar{c}_p |v_A|} \cdot U_A$$

die adiabatische Temperaturerhöhung

Legende: U_A = Umsatz der Bezugskomponente, ΔH_R = Reaktionsenthalpie, T = Endtemperatur, T_0 = Starttemperatur, c_p = spezifische

Wärme, ρ = Dichte, $c_{A,0}$ = Anfangskonzentration

In Kurzform kann man schreiben: $T = T_0 + T_{ad} * U$

in dieser Form sollten Sie sich den Zusammenhang der adiabatischen Temperaturerhöhung merken, zusammen mit der Tatsache, daß T_{ad} proportional zur Reaktionsenthalpie und der Anfangskonzentration der Bezugskomponente (z.B. Edukt) ist.

Die Formel sagt uns, daß die adiabatische Temperaturerhöhung der Reaktionsmischung linear proportional zum Umsatz U ist. Ist das so erstaunlich, daß dies für alle Reaktortypen gilt? Denken Sie einmal daran, wo die Reaktionswärme hingehet!! Sie geht in die Reaktionsmasse, - und wenn es keinen weiteren Wärmetausch mit der Umgebung gibt, geht sie ja auch wirklich 'einzig und alleine' in die Reaktionsmasse. Und da ja die produzierte Wärmemenge proportional zum Reaktionsfortschritt (also Umsatz) ist, erhalten wir ja genau die Wärmemenge, die diesem Reaktionsfortschritt entspricht - und nicht mehr!! Die 'Art', wie die Wärme in die Reaktionsmasse übergeht, ist typisch für den jeweiligen Reaktortyp:

Im Falle des AIK erwärmt sich die Reaktionsmasse stetig mit dem Fortschritt der Reaktion und endet, wenn die Reaktion abgestopt wird (beendet).

Im Fall des stationären IRs wärmt sich die Reaktionsmasse stetig entlang der Rohrlänge auf, - im gleichen Sinne, wie sich ja der Umsatz ändert. Und damit haben wir die gleiche Situation wie bei der Stoffbilanz: eine Raum-/Zeit-Koordinatentransformation beim Übergang vom AIK zum IR und umgekehrt!!

Im Falle des KIK haben wir einen simultanen, gleichbleibenden U_x 'überall im Pot', und die Reaktionsmasse wird unmittelbar auf den Endwert 'adiabatische Endtemperatur' aufgewärmt:
 $T_0 + T_{ad} * U$.

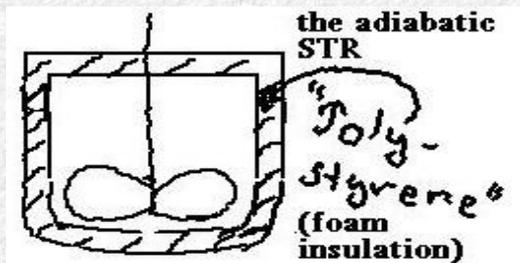
Der Wert der adiabatischen Temperaturerhöhung hat in der Praxis große Bedeutung: er stellt die maximale Temperatur dar, die in einem Reaktor bei vollem Umsatz $U = 1$ erhalten wird, oder er gibt uns ebenso den Maximalwert bei einem gegebenen Umsatz (<1), das ist für Regelungs- und Sicherheits-Aspekte wichtig.

Die Herleitung der Formel für die adiabatische Temperaturerhöhung - das heißt, der formale Beweis der obigen Angaben - ist ein Fall für die Übungen in Technischer Chemie. Interessierte finden sie [hier \(pdf-file, leider Englisch, aber Formel bleibt Formel!!\)](#)

Wichtig noch: interpretieren Sie die Tatsache, daß die Temperatur linear mit dem Umsatz steigt nicht falsch indem Sie daraus folgern, daß die Temperatur damit auch linear mit (Rohr-)Länge und Zeit steige ! Denken Sie daran, daß der Umsatz sich nicht linear mit der Zeit ändert (selbst im isothermen Fall !!)

- Nun zu den drei Grundreaktortypen -

3. der adiabatische AIK



in der allgemeinen Wärmebilanz sind zu setzen:

Wärmeaustausch-Term = 0

Konvektions-Term = 0

Das ergibt ?? (Sie sollten das ausformulieren können!!)

$$\frac{dQ}{dt} = r_j \cdot (-\Delta H_R) \cdot V_R$$

die Wärmebilanz im adiabatischen AIK

das führt - wie oben gezeigt - zur adiabatischen Temperaturerhöhung:

$$T = T_0 + \Delta T_{ad} \cdot U$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{c_{A,0} (-\Delta H_R)}{\rho \bar{c}_p |v_A|}$$

die adiabatische Temperaturerhöhung

zur Wiederholung: die Raumzeit ist repräsentativ für die Stoffbilanz. Nur können wir hier im adiabatischen Fall nicht mehr, wie für den isothermen Fall zuvor, nur $r(U)$ einsetzen. Wir müssen jetzt auch noch berücksichtigen, daß sich r mit u und T ändert. Wir sehen hier schon die Verkopplung von Stoff- und Wärmebilanz und können erahnen, daß uns die gemeinsame Lösung nicht ganz so einfach 'zufliegt'. Darauf werden wir dann im folgenden Kapitel eighen dürfen müssen.

$$t_R = c_{A,0} \int_0^{U_T} \frac{dU}{-r(U, T)}$$

die Raumzeit für den AIK

Kontrollfrage:

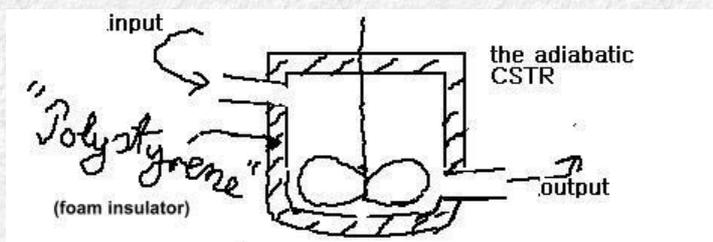
Wie können wir formal aufzeigen, daß im vorliegenden Fall 'die Reaktionswärme in die Reaktionsmasse geht' ?

ganz einfach:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d(mc_p T)}{dt}$$

ok ?

4. der stationäre adiabatische KIK



in der allgemeinen Wärmebilanz sind zu setzen:

Wärmeaustausch-Term = 0

Instationärer Term = 0

Das ergibt ?? (Sie sollten das ausformulieren können!!)

$$0 = \left(\dot{m} c_p T \right)_{IN} - \left(\dot{m} c_p T \right)_{OUT} + r \cdot (-\Delta H_R) \cdot V_R$$

die Wärmebilanz des stationären adiabatischen KIKs

man erhält bei der Herleitung - wie oben erwähnt - die gleiche Formel für die adiabatische Temperaturerhöhung:

$$T = T_0 + \Delta T_{ad} \cdot U$$
$$\Delta T_{ad} = \frac{c_{A,0} (-\Delta H_R)}{\rho \bar{c}_p |v_A|}$$

die adiabatische Temperaturerhöhung

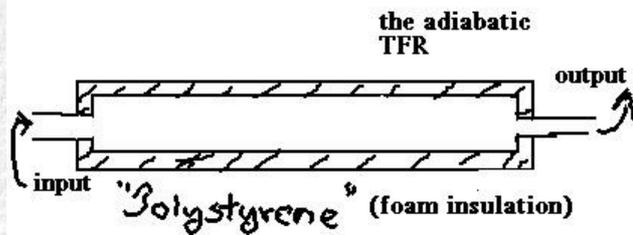
ebenso gilt für die Raumzeit - $r(U, T)$ nicht vergessen -

$$t_R = c_{A,0} \frac{U_T}{-r(U, T)}$$

die Raumzeit im KIK

auf die gemeinsame Lösung von Stoff- und Wärmebilanz werden wir - wie gesagt - im nächsten Kapitel eingehen.

5. der stationäre adiabatische Rohrreaktor



in der allgemeinen Wärmebilanz sind zu setzen:

Wärmeaustausch-Term = 0

Instationärer Term = 0

Das ergibt ?? (Sie sollten das ausformulieren können!!)

$$0 = -d\left(\dot{m}c_p T\right) + r \cdot (-\Delta H_R) \cdot dV_R$$

die Wärmebilanz für ein differentielles Volumenelement des stationären adiabatischen IRs

man erhält bei der Herleitung - wie oben erwähnt - die gleiche Formel für die adiabatische Temperaturerhöhung:

$$T = T_0 + \Delta T_{ad} \cdot U$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{c_{A,0} (-\Delta H_R)}{\rho \bar{c}_p |v_A|}$$

die adiabatische Temperaturerhöhung

ebenso gilt für die Raumzeit - $r(U, \underline{I})$ nicht vergessen -

$$t_R = c_{A,0} \int_0^{U_T} \frac{dU}{-r(U,T)}$$

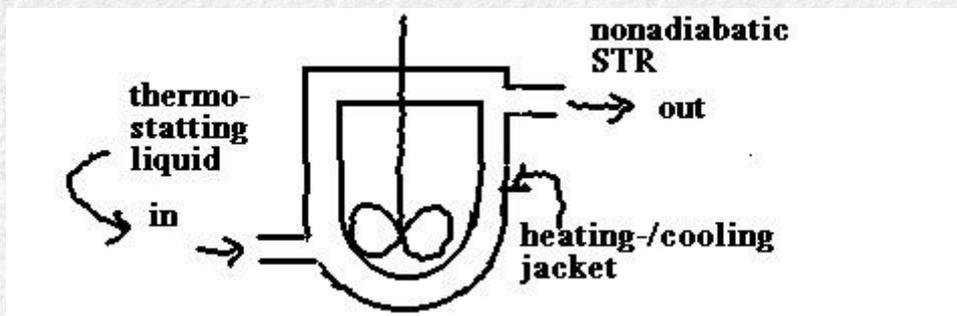
die Raumzeit in einem IR

auf die gemeinsame Lösung von Stoff- und Wärmebilanz werden wir - wie gesagt - im nächsten Kapitel eingehen.

- nicht-adiabatische Reaktoren

in nicht-adiabatischen Reaktoren müssen wir zusätzlich den Wärmeaustausch -Term berücksichtigen.

6. der AIK mit Wärme-Austausch



in der allgemeinen Wärmebilanz ist zu setzen:

Konvektiver Term = 0

Das ergibt ?? (Sie sollten das selbst ausformulieren können!!)

$$\frac{dQ}{dt} = k_w \cdot A \cdot (T_w - T_e) + r(-\Delta H_R) \cdot V_R$$

die Wärmebilanz des nichtadiabatischen AIK

und zum n-ten mal: die Raumzeit für die Stoffbilanz:

$$t_R = c_{A,0} \int_0^{U_T} \frac{dU}{-r(U, T)}$$

Raumzeit für den AIK

Aber jetzt kommt's: In Abhängigkeit von der Art und Weise, wie wir den Wärmetausch-Prozeß handhaben, unterscheidet man zwischen dem isothermen Betrieb und dem polytropen Betrieb. Das beeinflusst die Form der 'allgemeinen' Wärmebilanz in unserem nichtadiabatischen AIK, bzw. es 'fließt' in die Formel ein.

- bei der isothermen Betriebsweise 'zwingen' wir das System zu einer konstanten Temperatur. Als Folge davon finden wir kein beobachtbares dQ/dt , - der Instationäre Term wird Null. Es folgt also:

$$0 = k_w \cdot A \cdot (T_w - T_e) + r(-\Delta H_R) \cdot V_R$$

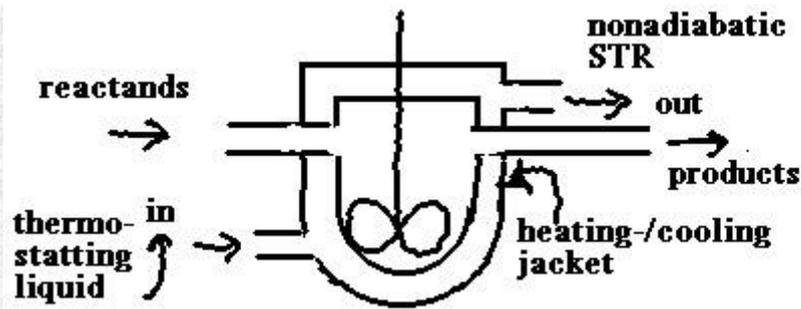
die Wärmebilanz für den isothermen AIK

- bei der polytropen Betriebsweise lassen wir ein beobachtbares dQ/dt zu, d.h. wir führen ein Temperatur-Programm aus, das wir durch eine ständige Kontrolle des Wärmeaustauschvorgangs verifizieren. In diesem Fall gilt der 'volle Ansatz' der 'allgemeinen' Wärmebilanz (siehe oben).

Bei beiden Betriebsweisen müssen wir für den Wärmeaustauschprozeß einen Kontrollvorgang etablieren.

(auf die gemeinsame Lösung von Stoff- und Wärmebilanz werden wir - wie gesagt - im nächsten Kapitel egehen.)

7. der stationäre KIK mit Wärme-Austausch



in der allgemeinen Wärmebilanz ist zu setzen:

Instationärer Term = 0

Das ergibt ?? (Sie sollten das selbst ausformulieren können!!)

$$0 = \left(\dot{m} c_p T \right)_{IN} - \left(\dot{m} c_p T \right)_{OUT} + k_w \cdot A \cdot (T_w - T_s) + r(-\Delta H_R) \cdot V_R$$

die Wärmebilanz im nichtadiabatischen KIK

und die Raumzeit:

$$t_R = c_{A,0} \frac{U_T}{-r(U, T)}$$

die Raumzeit im KIK

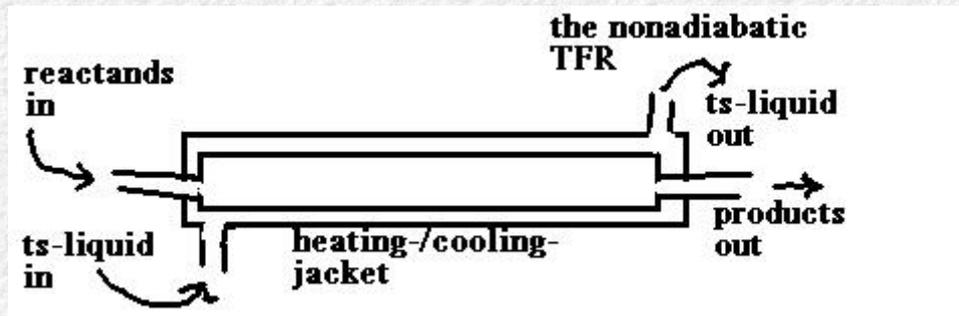
- isotherm / polytrop -

Im Falle des KIK beeinflusst die Betriebsweise 'isotherm oder polytrop' die Wärmebilanz nicht. Für die isotherme Betriebsweise ist das augenfällig, wir müssen da ja die drei Terme der Bilanz so ausbalanciert halten, daß die Temperatur konstant bleibt. Das erreicht man mit Hilfe der Lösung einer einfachen algebraischen Gleichung (was ja die Konsequenz des Entfallens des Instationären Terms und damit des Differentials - sprich der Differentialgleichung - ist. Wie ist das aber beim polytropen Betrieb? Hier wird ja die Temperatur des Reaktorsystems verändert, wieso soll es da keine Änderung in der Wärmebilanz geben? Ich versuche das so zu erklären: 'jeder momentane Betriebszustand im polytropen Ablauf ist als 'momentan

stationär' aufzufassen. Damit ist der polytrope Betrieb im AIK eine 'Aneinanderreihung' isothermer Betriebspunkte, die sozusagen als 'Zeitscheibchen' aufgereiht sind.

Wir sehen also letztlich: beide Prozeduren können im KIK ohne größere Regeltechnische Probleme verwirklicht werden. Nur, Sie wissen ja, der 'standalone' KIK ist im Normalfall kein optimaler Produktionsreaktor.

8. das IR mit Wärme-Austausch



in der allgemeinen Wärmebilanz ist zu setzen:

Instationärer Term = 0

Das ergibt ?? (Sie sollten das selbst ausformulieren können!!)

$$0 = -d\left(\dot{m}c_p T\right) + k_w \cdot A \cdot \frac{d(\Delta T)}{dl} + r(-\Delta H_R) \cdot dV_R$$

die Wärmebilanz im nichtadiabatischen IR

und für die Raumzeit:

$$t_R = c_{A,0} \int_0^{U_T} \frac{dU}{-r(U,T)}$$

die Raumzeit im IR

Wie Sie aus der Formulierung der Wärmebilanz für das IR mit Wärmeaustausch erkennen, bleibt uns da - trotz des stationären Zustands -

die mathematische Form einer Differentialgleichung erhalten. Die Differentialgleichung 'repräsentiert' das Vorhandensein eines Gradienten - hier in der Temperatur - entlang dem Volumen, bzw. der Länge des Rohrs. Deshalb wird die Lösung der Bilanzgleichung schwieriger. Im Falle der polytropen Betriebsweise wird es noch komplizierter, weil der partielle Wärmeaustausch-Term $k_w \cdot A \cdot d(\Delta T)/dl$ stetig angepasst werden muß.

Außerdem spielen hier weitere Wärmestrom-Führungs-'Spielarten', wie Gleichstrom- und Gegenstrom-Betrieb eine wichtige Rolle. Es verwundert einen deshalb nicht, daß in nichtadiabatischen Rohrreaktoren scheinbar 'irrationale' Verhaltensweisen, wie z.B. die 'berühmte' Parametrische Empfindlichkeit, beobachtet werden können. (interessiert? siehe Lit. /3/).

Und, was uns ja jetzt schon klar ist: es ist zu erwarten, daß die simultane Lösung von Stoff- und Wärmebilanz des IRs mit seinen Konzentrations- und Temperatur-Gradienten entlang der Rohrlänge noch komplizierter wird. Wir werden uns deshalb im folgenden Kapitel nur mit einfachen und verständlichen Beispielen 'begnügen' müssen.

Hiermit haben wir die Grundsteine für das folgende Kapitel gelegt.

und so geht's weiter :

Simultane Lösung von Stoff- und Wärmebilanz

- **adiabatische Reaktoren**

Reaktionen in:

1. der adiabatische AIK
2. der adiabatische KIK
3. das adiabatische IR

- **nicht-adiabatische Reaktoren**

Reaktionen in:

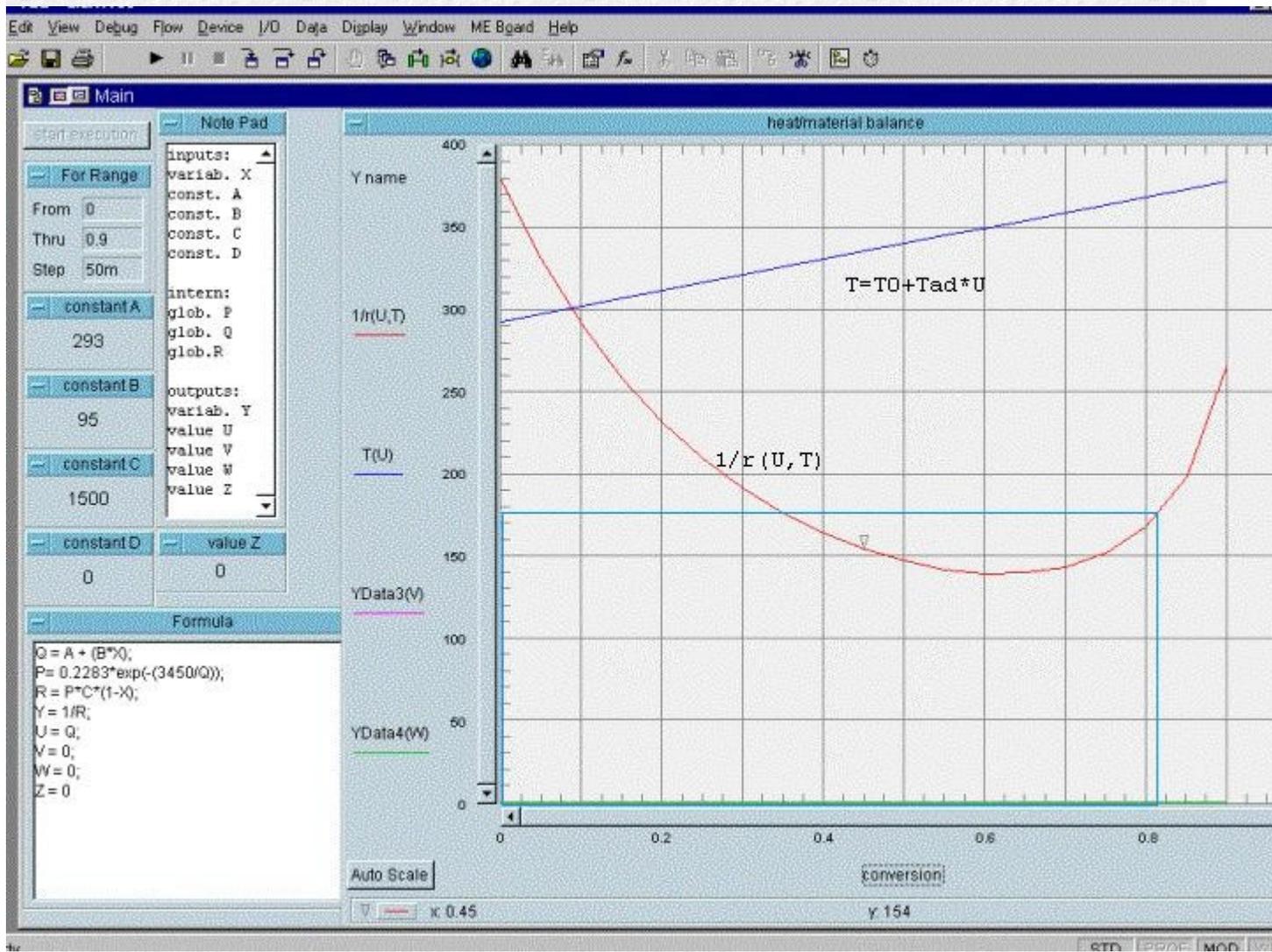
1. einem AIK mit Wärme-Austausch
2. einem KIK mit Wärme-Austausch
3. einem IR mit Wärme-Austausch

adiabatische Reaktoren

Die simultane graphische Lösung von Stoff- und Wärmebilanz in adiabatischen Reaktoren

Bei der adiabatischen Reaktionsführung gilt - wie bereits erwähnt - die lineare Abhängigkeit der adiabatischen Temperaturerhöhung vom Umsatz für alle Reaktortypen. Wir können deshalb für alle Reaktortypen einen linearen Graphen der Reaktortemperatur in Abhängigkeit vom Umsatz anlegen, dabei liegt die Start-Temperatur T_0 auf dem Y-Achsen-Abschnitt (T- Achse!). Wenn wir in den selben Graphen mit einer zusätzlichen Y-Achse für die $1/r$ - Funktion den Plot $1/r(U,T) = f(U)$ einzeichnen, hier - wie bereits erwähnt - für $r(U,T)$, - dann können wir unsere Raumzeit im $1/r$ - Plot in gleicher Weise wie im Falle der Stoffbilanz für isotherme Reaktionen alleine ermitteln. Wir müssen für die $1/r(U,T)$ - Kurve nur bestimmte U-Werte suchen, ihre zugehörigen T-Werte aus der Geraden entnehmen und mit ihrer Hilfe den zugehörigen k-Wert berechnen (Arrhenius!!). Aus dem k-Wert berechnen wir dann schließlich den Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit r. Für eine Reaktion 1. Ordnung wäre das z.B. $r = k(T) \cdot C_{A,0} \cdot (1-U)$.

sehen wir uns solch einen Graphen für eine irreversible exotherme Reaktion erster Ordnung an:



die Daten: $k = 0.2283 \exp(-3450/T) \text{ 1/sec}$, $C_{A,0} = 1500 \text{ mol/m}^3$, $\Delta T_{ad} = 95 \text{ K}$,
 $T_0 = 293 \text{ K}$

Wirklich auffallend und interessant ist hier der im ersten Umsatzbereich fallende Zweig der $1/r$ -Kurve. Da ja die Raumzeit für nicht-rückvermischte Reaktoren das Integral für die Fläche unter der Kurve ist, müssen wir realisieren, daß im vorliegenden Fall diese Reaktoren in diesem Bereich nicht so gut sind wie der KIK (Rechteckfläche !!). Bis etwa 75% Umsatz ist der KIK besser (siehe 'blaues' Rechteck). Die beste Lösung wäre hier wieder - wie bei der Autokatalytischen Reaktion - eine Reaktorschaltung. Wir haben also ein weiteres Beispiel, bei dem die reine umsatzorientierte Optimierung (mit Verwendung nicht-rückvermischter Reaktoren) nicht von Vorteil ist.



Fortsetzung folgt !!

12.) Literatur

[zurück zu Teil 1](#)

[zurück zu Teil 2](#)

[zurück zu Teil 3](#)

Bitte teilen Sie mir mit, wenn ein Interesse am vorliegenden Stoff besteht ! Ganz toll wäre auch, wenn ich auf Fehler aufmerksam gemacht würde.

[zur Homepage des Autors](#)