

FORMELSAMMLUNG CHEMISCHE REAKTIONSTECHNIK II

Florian Enzenberger & Sebastian Werner, 2006

Keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit oder Richtigkeit!

1 Homogene Katalyse

1.1 Allgemeines

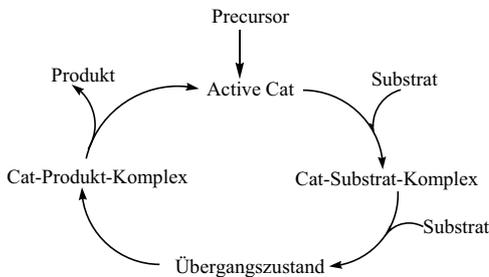
Als Basis dient der Vergleich zwischen homogener und heterogener Katalyse aus dem Kernfach:

	Homogen	Heterogen
Aktivität	hoch	variabel
Selektivität	hoch	variabel
Reaktionsbedingungen	mild	hart
Lebensdauer	variabel	lang
Vergiftungsgefahr	niedrig	hoch
Diffusionsprobleme	niedrig	hoch
Kosten für Regeneration	hoch	null

Spezielle Aspekte sind hierbei:

- Meist Übergangsmetallkomplexe (*Pd, Rh, Ni, Co*) → Metallkomplexchemie
- Viel Auswahl an Liganden, Oxidationszahlen und Koordinationen möglich
- Taylor-Made-Catalysators
- Deswegen aber auch nur geringe Temperaturen möglich

1.2 Katalytischer Kreislauf



Hierbei haben die Teilschritte auch besondere Bezeichnungen

- $L_nM + X \rightleftharpoons L_nM-X$ → Assoziation / Koordination
← Dissoziation
- $L_nM + XY \rightleftharpoons L_nM \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}$ → Oxidative Addition
← Reduktive Elimination
- $L_nMX + Y \rightleftharpoons L_nMYX$ → Insertion
← Extrusion
- $L_nM \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} \rightleftharpoons L_nM \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}$ → Oxidative Coupling
← Reductive Cleavage

1.3 Charakterisierung von Katalysatoren

1.3.1 Turnover Frequency (TOF)

$$TOF = \frac{\text{Bildungsgeschwindigkeit}}{\text{Katalysatorkonzentration}} = \frac{R_j}{c_{Kat}}$$

1.3.2 Turnover Number

$$TON = \frac{\text{Max. Menge Produkt bis Kat. deaktiviert}}{\text{Menge Katalysator}} = \frac{n_{Prod,max}}{n_{Kat}}$$

1.3.3 Productivität

ähnlich wie TON, pro Katalysatormenge in bestimmter Zeit umgesetzte Masse

$$P = \frac{m_{Prod}}{m_{Kat} \cdot t}$$

1.3.4 Selektivität

$$S_{ki} = \frac{\text{Menge an gebildetem Produkt } k}{\text{Menge an umgesetztem Reaktanden } i} = \frac{Y_{ki}}{X_i} = \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{k0}}{\dot{n}_{i0} - \dot{n}_i} \frac{|v_i|}{|v_k|}$$

2 Fluid-Fluid Reaktionssysteme

2.1 Allgemeines

Man unterscheidet in der Praxis zwischen

1. Gas-Flüssig- und
2. Flüssig-Flüssig-Systeme

Im Allgemeinen findet die Reaktion in einer der flüssigen Phasen statt, in welcher auch der Katalysator gelöst ist. Die Aufgabe der anderen Phase ist hierbei, das Extraktionsmedium für das Produkt und den optimalen Transport der Edukte zu sein. Ein schneller Abtransport der Produkte aus dem Reaktionsmedium ist im Hinblick auf Folgereaktionen besonders wichtig. Hieraus ergeben sich für solche Systeme folgende Randbedingungen:

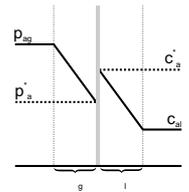
- Reaktionsphase muss den Katalysator lösen und immobilisieren
- Deaktivierung des Katalysators sollte gering sein
- Löslichkeit der Edukte in Reaktionsphase sollte hoch sein
- Mischungslücke zwischen Produkt und Reaktionsphase (Direkte Abtrennung des Produkts zur Vermeidung von Folgereaktionen) vorteilhaft

Für die Modellierung geht man wie folgt vor:

- Massentransfer in beiden Phasen
- Phasenübergang
- Gradient an Phasenübergangsfilm kontrolliert Transportrate

2.2 Zweifilm-Theorie

- Stagnierender Film an beiden Seiten der Grenzfläche
- Gesamter Transportwiderstand in diesem Bereich
- Gleichgewicht an Phasengrenzfläche
- Im Film nur molekulare Diffusion (→ Fick'sches Gesetz)



Daraus ergibt sich:

$$J_{i,g} = -D_{i,g} \frac{\Delta c_{i,g}}{\delta_g} = -D_{i,l} \frac{\Delta c_{i,l}}{\delta_l} = J_{i,l} \quad [\text{mol}/\text{m}^2]$$

Dabei wird oftmals der **Massentransportkoeffizient** k verwendet:

$$k = \frac{D}{\delta} \quad [m/s]$$

An den Phasengrenzflächen gilt:

$$\text{HENRY} \quad p_{i,g}^* = H_i \cdot c_{i,l}^*$$

$$\text{NERNST} \quad c_{i,l}^* = K_{N,ij} \cdot c_{j,l}^*$$

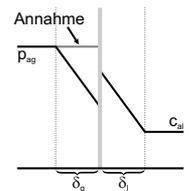
In der Praxis sind die Konzentrationen an der Phasengrenzfläche (gekennzeichnet durch *) meist unbekannt. Diese können bei Berechnung durch Gleichsetzen der Flow-Rates J_i eliminiert werden.

2.3 Kopplung von Reaktion und Massentransport

2.3.1 Langsame Reaktion - Reaktion im Bulk

Die Reaktion an Phasengrenzfläche kann vernachlässigt werden. Es wird vorausgesetzt, dass c_b im Überschuss vorhanden ist. Somit:

$$\rightarrow J \cdot a = k_l \cdot a (c_a^* - c_{a,l})$$



Unter Verwendung von

$$r = c_{a,l} \cdot c_{b,l} \cdot k' \quad \text{und} \quad c_b = c_{b,l} = \text{const}$$

ergibt sich:

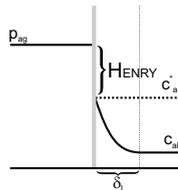
$$r_{eff} = \left[\frac{1}{k_l a} + \frac{1}{k'} \right]^{-1} c_a^*$$

1 wobei $c_a^* = \frac{p_{a,g}}{H_a}$ gilt.

2.3.2 Schnelle Reaktion - Reaktion im Film

Kombination von Massentransport und Reaktion. Ähnlich der Situation am Katalysatorkorn. Kann durch Massenbilanz gelöst werden. Ansatz:

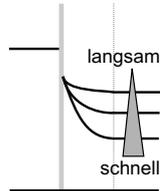
$$(J_a a)|_y - (J_a a)|_{y+d_y} = k' c_a c_b a dy$$



Lösung durch Anwendung von FICK'schem Gesetz und TAYLOR-Entwicklung, sowie der Vereinfachungen $p^* = p_g$ und $c^* = \frac{p_g}{H}$ ergibt Lösung, welche die Ha -Zahl enthält.

$$Ha = \delta \sqrt{\frac{k \cdot c_1^{n-1}}{D_{1,l}}}$$

Das Konzentrationsprofil ändert sich logischerweise drastisch mit Reaktionsgeschwindigkeit.



2.4 Wirkungsgrad der Flüssigkeit

Die Definition des Wirkungsgrads ist

$$\eta = \frac{r_{eff}}{r_{max}} = \frac{Ha}{\tanh Ha} \left(1 - \frac{c_{1l}}{\cosh Ha}\right) \frac{k_{1l} a}{k}$$

Hierbei sind die Grenzfälle für Fluid-Fluid-Reaktionen interessant. $k \rightarrow 0$ und $Ha \rightarrow 0$ $k \gg 1$ und $Ha > 3$

$$\eta = \frac{1}{\frac{k}{k_1 a} + 1}$$

$$\eta = a \sqrt{\frac{d_l}{k}}$$

Folglich kann der Wirkungsgrad durch größere Phasengrenzfläche verbessert werden.

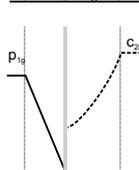
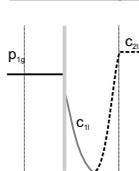
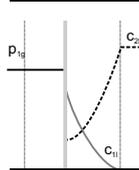
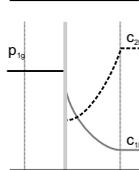
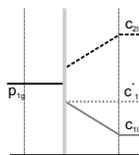
2.5 Enhancement Faktor

Der Enhancement-Faktor beschreibt die Veränderung des Stoffüberganges unter Einfluss einer Reaktion:

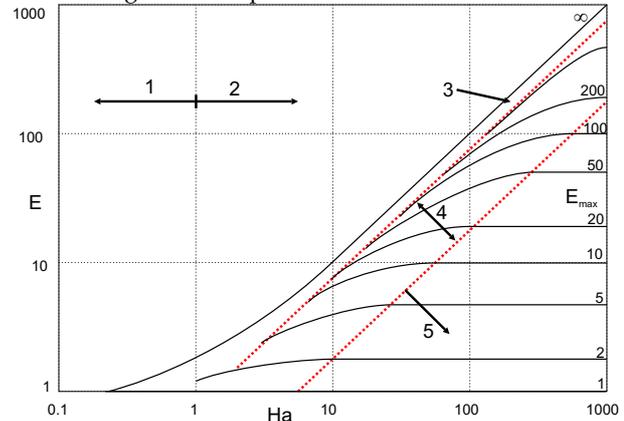
$$E = \frac{J_{\text{mit Reaktion}}}{J_{\text{ohne Reaktionseinfluss}}}$$

Hierbei stellen sich dann 5 Grenzfälle ein:

1. Langsame Reaktion $Ha < 0.3$
 $E = 1$, Massentransfer unbeeinflusst von Reaktion. Alles reagiert im Bulk.
2. Mittelschnelle Reaktion $0.3 < Ha < 3$
 $E > 1$, Reaktion beschleunigt Massentransport. Reaktion teilweise im Film.
3. Schnelle Reaktion $Ha > 3$
 $E \approx Ha$, Massentransport unabhängig von k !
Hier: $J = c^* \sqrt{k \cdot D_l}$; Reaktion vollständig im Film. Pseudo-Erster-Ordnung!
4. $Ha \gg 3$ - $5E_{max} > Ha > \frac{E_{max}}{5}$
Sehr schnelle Reaktion bereits im Diffusionslayer. Vergleichbar Reaktion zweiter Ordnung!
5. $E_{max} < \frac{Ha}{5}$ Sofortige Reaktion. Reaktion direkt an Phasengrenzfläche. Beispiel: Säure + Lauge.



Im nachfolgenden Graph sind die 5 Fälle erkennbar:



Das Maximal mögliche Enhancement ergibt sich zu:

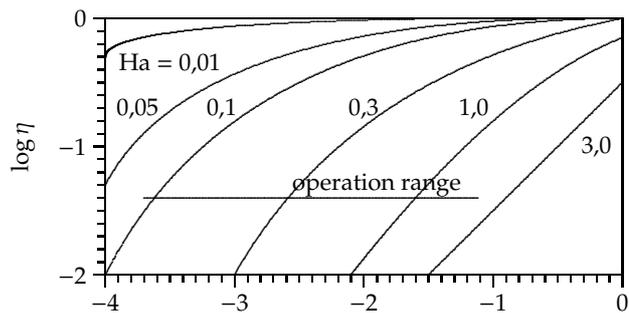
$$E_{max} = 1 + \frac{v_1 D_2 c_{2,l}}{v_2 D_1 c_1^*}$$

Im Falle maximalen Enhancements kommt die Reaktion quasi zum Reaktanden.

2.6 Bestimmung der optimalen Austauschfläche a

Für eine optimale Reaktion muss die Massentransporthemmung minimal sein. Für die Auswahl eines Reaktortyps, welcher entsprechenden Massentransport und Verweilzeiten ermöglicht, wird über die Kennzahl B eine Beurteilung vorgenommen.

$$B = \frac{\text{Grenzfilmvolumen}}{\text{Flüssigkeitsvolumen}} = \frac{A \delta}{V_l} = a \cdot \delta$$



Übliches Einsatzgebiet ist: $2 \cdot 10^{-4} < B < 10^{-1}$.

Im Diagramm ist oben rechts der Massentransport ausreichend schnell, während unten links eine massive Hemmung stattfindet. Folglich:

- Für kleine Ha -Zahlen sorgt ein größeres B (Oberfläche!) nicht für größere Kapazitäten (Reaktion im Bulk!)
- Für schnelle Reaktionen (große Ha) muss eine große Oberfläche (B) bereitgestellt werden, da sonst η sehr klein wird.

2.7 Ruhrchemie-Rhone-Poulenc Prozess

Der RCH/RP-Prozess ist eine technische Umsetzung der Hydroformylierung von Propen. Hierbei sollen bevorzugt die linearen n -Aldehyde und nicht die verzweigten iso -Aldehyde gebildet werden, da hier ein größerer Bedarf besteht. n -Aldehyde bieten Zugang zu Poly-Olen, Aminen und Carboxyl-Funktionen.

2.7.1 Technische Umsetzung

Die Reaktion wird in einem Biphasischen liquid-Liquid-System mit wassergelöstem Rh-Katalysator (TPPTS) durchgeführt, welcher die geforderte Selektivität bietet. Das Hauptproblem ist wieder die Abtrennung des Katalysators. Hierfür bieten sich 3 Lösungen an:

1. Produktabtrennung durch **Strippen**. Hier wird ein großer Recycle-Gas-Strom verwendet, wobei der Katalysator im Reaktor verbleibt.
2. Produkte aus Flüssigphase **abdestillieren**. Katalysator wird in Hochsieder gelöst und aus Kolonnensumpf zurückgeführt. Vorteil ist, dass weniger Katalysator benötigt wird.
3. Produktabtrennung via **ABSETZEN**. Hier ist viel, möglichst hydrophiler Katalysator und ein großer Reaktor erforderlich.

2.7.2 Reaktorkonzepte

Das heute typische Konzept ist ein CSTR mit wassergelöstem TPPTS-Katalysator. Interessant ist hierbei, dass das *n*-Aldehyd zum Kühlen des CSTR verwendet wird. Die Rückführung der wässrigen Reaktionsphase wird via Settler erreicht. Die Aldehyd-Phase wird dann, zwecks Rückführung des unverbrauchten Propens mit frischem Syngas gestrippt. Das Roh-Aldehyd wird dann in *n*- und *iso*-Fraktion rektifiziert.

Eine aktuelle Variante ist einen PFTR mit turbulenzbildenden Einbauten (z.B. Sulzer SMV). Hier verwendet man ein hochverdünntes Reaktionsgemisch mit sehr hoher Katalysatorkonzentration. Durch die hohe Turbulenz entstehen kleinste Syngasbläschen und Olefintröpfchen, was in einer sehr hohen Interface-Area *a* resultiert. In Folge dessen kann ein *STY* erreicht werden, welches bis zu 10x höher als beim klassischen Reaktorkonzept ist. Untersuchungen haben ergeben, dass hier die Reaktion vor allem im Bulk stattfindet.

2.8 Spezielle Lösungsmittelkonzepte

Für besondere Anwendungen im Bereich der biphasischen homogenen Katalyse haben sich spezielle Lösungsmittelkonzepte entwickelt.

2.8.1 Flourierte Phasen

Verwendung hochflourierter Alkane als Reaktionsphase.

- ⊕ Mischungslücke mit Wasser und Kohlenwasserstoffen
- ⊕ Hohe Dichte
- ⊕ Hohe Löslichkeit von O₂
- ⊖ Hohe Flüchtigkeit
- ⊖ Teuer
- ⊖ Gefahr der Verschmutzung der Produkte
- ⊖ Hoher Trennaufwand

2.8.2 Überkritisches CO₂ (scCO₂)

CO₂ im Überkritischen Zustand ($T_C = 31.1^\circ\text{C}$, $P_C = 73.6\text{ bar}$) vereint viele Vorteile von Flüssigkeiten und Gasen.

- ⊕ Gasartige, geringe Viskosität
- ⊕ Hohes D_e
- ⊕ Geringe Oberflächenspannung
- ⊕ Dichte wie eine Flüssigkeit
- ⊕ Lösungsmittel für s/l-Systeme
- ⊕ Wärmetransport in der Größenordnung von Flüssigkeiten
- ⊕ Preiswert, Ungiftig, Unbrennbar
- ⊕ Trennaufwand gering (Flash!)
- ⊖ Metallkomplexe nur gering löslich
- ⊖ Hoher Druck notwendig

2.8.3 Ionische Flüssigkeiten (IL)

Salze, die unter 100 °C flüssig sind, werden ILs genannt.

- ⊕ Kein messbarer Dampfdruck → Trennaufwand gering
- ⊕ Hohe Stabilität
- ⊕ Mischungslücken mit unpolaren Fluiden
- ⊖ Teuer
- ⊖ Giftigkeit ungeklärt
- ⊖ Hohe Viskosität

Als Anwendungen bieten sich somit an:

- Elektrochemie
- Analytik
- Katalyse
- Solvent
- Engineering Fluid

3 Heterogene Katalyse

3.1 Oberfläche des Katalysatorkorns

Wie in der homogenen Katalyse ist eine spezielle *geometrische* und *elektrochemische* Form der Oberfläche notwendig, um gute Reaktivität und Selektivität zu erzeugen.

3.1.1 Ensemble-Effekt

Ein *Ensemble* ist die Anzahl an Zentren, die für eine optimale Reaktion benötigt werden. Man unterscheidet zwischen:

- **On-Top** Ein Molekül adsorbiert an einem aktiven Zentrum
- **Bridge-Bonded** Ein Molekül benötigt zwei benachbarte Zentren
- **Hollow-Site** Ein Molekül adsorbiert zwischen drei Zentren

3.1.2 Liganden-Effekt

Man spricht von *Ligand-Effect*, wenn die Eigenschaften eines Oberflächen-Atoms durch Austausch eines gleichartigen Nachbar-Atoms durch ein Andersartiges verändert werden.

3.1.3 Einfluß von Oberflächendefekten

- Stufen und Ecken sind aktiver
- Adatoms (einzelnes Atom auf einer Fläche) sind besonders aktiv
- Zusammenfassend passiert an Unregelmäßigkeiten am meisten.

3.1.4 Zukunft

Derzeit unterscheiden sich die Oberflächenforschung und die Katalysatorenforschung stark. Während bei der Oberflächenforschung auf ideale Bedingungen, atomare Betrachtungsweise und Erforschung von Fundamentalmechanismen fokussiert wird, wird bei der heterogenen Katalyse stets mit irealen Bedingungen, System-Betrachtungsweise und dem Fokus auf Aktivität, Selektivität, Stabilität und Effektivkinetik gearbeitet. Das Ziel hierbei ist eindeutig die Lücke zu schließen.

In der (aufsteigenden) Komplexität ist zwischen chemischer

- Ad-/Desorption
- Simple Reaktion
- Selektivität

und Strukturkomplexität

- Monokristallin
- Polykristallin
- Modellkatalysatoren
- Realität

zu unterscheiden.

3.1.5 Methoden zur Strukturanalyse

Hier kann zwischen Volumenmethoden

- Naßchemische/UV: Anzahl / Art der Zentren, Oxidationszahl
- Single Pellet Apparatus: D_E
- Conductometric Detrimination: λ_E
- NMR / ESR: Bindungart
- Röntgendiffraktometrie: Kristallstruktur

und Oberflächenmethoden

- IR-Spektroskopie: Oberflächenbeschaffenheit
- Temperatur Adsorption: Anzahl / Art aktiver Zentren
- BET / Porosimetrie: Spezifische Oberfläche, Porengrößenverteilung
- Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS): Elementverteilung
- XPS: Bindungsart

3.1.6 Trends

Die Kombination von molekular definierten Zentren mit heterogenem Support stellt einen aktuellen Trend dar. Hier kann eine erhöhte Selektivität durch die spezifische Geometrie des Supports erreicht werden.

3.2 Porendiffusion

Für die Betrachtung des Einflusses der Porendiffusion auf den Massentransport im Pellet wird, wie gewohnt zur Betrachtungsweise via Massenbilanz gegriffen. Hierbei wird vereinfachend angenommen:

- Keine Filmdiffusion
- Isothermie
- Gleichartige Porenstruktur
- Sphärisches Katalysatorkorn
- Pseudo-Homogenes System
- Simple Reaktion

Ausgehend von der Massenbilanz:

$$\eta = \frac{4\pi R^2 D_e \frac{d}{dx} \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=1}}{\frac{4}{3}\pi R^3 k c_s} \quad \text{mit} \quad \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=1} = \frac{\phi}{\tanh \phi} - 1$$

ergibt sich

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right)$$

Wie gewohnt: Für $\phi > 3$ ist $\tanh \approx 1$. Somit: $\eta = \frac{3}{\phi}$.

3.3 Einfluss der Porendiffusion auf die Selektivität

WHEELER entwickelte eine Betrachtungsweise zur Beurteilung der Selektivität von Reaktionen.

3.3.1 Unabhängige Reaktionen

Für zwei unabhängige Reaktionen erster Ordnung der Reaktanden A und B gilt die Selektivität σ :

$$\sigma = \frac{r_B}{r_A} = \frac{c_B k_2 \eta_B}{c_A k_1 \eta_A} \stackrel{\phi > 3}{=} \sqrt{\frac{k_2 D_{B,obs}}{k_1 D_{A,obs}}}$$

1. größeres Molekül B ist reaktiver

$$\frac{D_{B,obs}}{D_{A,obs}} < 1 \text{ und } \frac{k_2}{k_1} > 1$$

⇒ Selektivität sinkt, wenn η sinkt

2. reaktiveres Molekül weist auch wesentlich höheren D_{obs} auf:

$$\sqrt{\frac{k_2 D_{B,obs}}{k_1 D_{A,obs}}} > \frac{k_2}{k_1}$$

⇒ Selektivität erhöht sich mit sinkendem Wirkungsgrad;

Technische Anwendung: formselektive Zeolithe

($D_{linear} > D_{verzweigt}$ und $D_{p-Aromaten} > D_{o-Aromaten}$)

3.3.2 Parallelreaktionen

Bei einer Parallelreaktion $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$ mit gleichen Reaktionsordnungen

beeinflusst η nicht die Selektivität $S = \frac{k_1}{k_2}$. Wenn $A \rightarrow B$ eine Reaktion 1. Ordnung und $A \rightarrow C$ eine Reaktion 2. Ordnung ist, steigt die Selektivität für B, wenn η sinkt. ⇒ Manchmal ist ein niedriger Wirkungsgrad zu Gunsten höherer Selektivität erwünscht.

3.3.3 Folgereaktionen

Für eine Folgereaktion $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ gilt: mit Porendiffusion:

$$\sigma = \frac{r_B}{r_A} = \frac{k_1 c_A - k_2 c_B}{k_1 c_A} = 1 - \frac{c_B}{c_A S} \quad \text{mit} \quad S = \frac{k_1}{k_2}$$

ohne Porendiffusion:

$$\sigma = \frac{r_B}{r_A} = \frac{\sqrt{S}}{1 + \sqrt{S}} - \frac{c_B}{c_A \sqrt{S}} \quad \text{mit} \quad \phi > 3$$

3.4 Zeolithe

- kristalline, hydratisierte Aluminosilikate mit Netzwerkstruktur
- 3-dimensionales, polyanionisches Netzwerk
- bestehend aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern
- empirische Formel: $\text{M}_{2/n} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ (n = Valenzelektronen des Kations; $y \geq 2$ = Anzahl gebundener Wassermoleküle)
- regelmäßige Kanäle oder verbundene Zwischenräume (Porendurchmesser $< 2 \text{ nm}$)
- Poren enthalten Wassermoleküle oder ladungsausgleichende Kationen
- Kationen: mobile, austauschbare Alkali- oder Erdalkalimetallionen

Diffusion in Zeolithen liegt im Bereich der konfigurellen (Größe von Kohlenwasserstoffen \approx Kanaldurchmesser) und KNUDSEN-Diffusion (Porenwand beeinflusst Moleküle).

Arten der Formselektivität:

- Reaktanden-
- Produkt-
- Zwischenformselektivität

Technisch wichtigste Anwendung für Zeolithe: Fluid Catalytic Cracking (FCC)

- Riser-Downer (= Regenerator)-Prinzip
- saurer Zeolith-Kat
- endotherm
- Druck etwas über 1 bar
- Temperatur $\approx 500^\circ \text{C}$

3.5 Einfluss der Filmdiffusion

$$r_{obs} = \beta_A \cdot (c_{Ab} - c_{As}) = k_s \cdot c_{As}^n \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

b: bulk, s: surface

Starke Limitierung durch Filmdiffusion

(Diffusionsregime)

→ steiler Konzentrationsgradient

$k_s \gg \beta$

$r_{obs} = \beta \cdot c_b$

$n_{obs} = 1$

$E_{A,obs} < 5 \text{ kJ/mol}$

Keine Limitierung durch Filmdiffusion

(kinetisches Regime)

→ kein Konzentrationsgradient

$\beta \gg k_s$

$r_{obs} = k \cdot c_b^{n_{true}}$

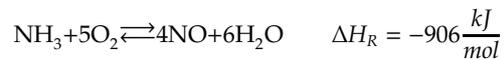
$n_{obs} = n_{true}$

$E_{A,obs} = E_{A,true}$

Technische Beispiele mit starker Beeinflussung durch Filmdiffusion

- nicht poröse Katalysatoren, "Shell"-Katalysatoren
- Katalysatornetze (NH_3 -Oxidation)
- katalytische Wandreaktoren (Mikroreaktionstechnik)

Ammoniakoxidation



- sehr stark exotherm ⇒ Kontaktzeit: 1/1000 s (!)
- Grund für nichtporöses Pt-Netz: Vermeidung von Folgereaktionen (NO ist instabil)

Filmtheorie: Molekulare Diffusion durch einen laminaren Grenzfilm der Dicke $\delta = f(u, \rho, \nu, d_p)$.

Fick'sches Gesetz:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} = \frac{D}{\delta} \cdot (c_b - c_s) \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

Korrelation unter Verwendung der dimensionslosen Kennzahlen Sh, Re und Sc führt zu:

$$\beta \propto \sqrt{\frac{u}{d_p}}$$

Experimentelle Methode zur Überprüfung des Porendiffusionseinflusses:

1. Variation der Strömungsgeschwindigkeit u bei konstanter Verweilzeit
2. Bestimmung des Umsatzgrades X
3. Auftragung von X gegen $u \Rightarrow$ Umsatz erreicht Plateau

3.6 Gleichzeitiger innerer und äußerer Massentransport

Massentransportlimitierung beginnt in der Pore und endet im Film. \Leftrightarrow Wärmetransport umgekehrt.

$$\eta = f \left(\underbrace{Bi_m = \frac{\beta \cdot R}{D_e} = \frac{\text{Filmdiffusion}}{\text{Porendiffusion}}}_{\text{BIOT-Zahl}}; \underbrace{\phi = R \sqrt{\frac{k(T_b) \cdot c_b^{n-1}}{D_e}}}_{\text{THEILE-Modul}} \right)$$

Für $Bi > 100$ kann der Einfluss der Filmdiffusion vernachlässigt werden.

3.7 Gleichzeitiger innerer und äußerer Wärme- und Massentransport

$$r_{obs}(T_b, c_{Ab}) = \eta \cdot r_{true}(T_b, c_{Ab}) = \eta \cdot k(T_b) \cdot c_{Ab}^n$$

Bilanz über eine Kugelschale der Dicke $d\hat{x}$:

$$(\text{Inflow})_{\hat{x}+d\hat{x}} - (\text{Outflow})_{\hat{x}} = \text{Reaktion}$$

Massentransport:

$$\text{Inflow:} \quad -4\pi \cdot (\hat{x} + d\hat{x})^2 \cdot D_e \cdot \left. \frac{dc}{d\hat{x}} \right|_{\hat{x}+d\hat{x}}$$

$$\text{Outflow:} \quad -4\pi \cdot \hat{x}^2 \cdot D_e \cdot \left. \frac{dc}{d\hat{x}} \right|_{\hat{x}}$$

$$\text{Reaktion:} \quad r \cdot dV = k \cdot c^n \cdot 4\pi \cdot \hat{x}^2 d\hat{x}$$

$$\frac{d^2 f}{d\hat{x}^2} + \frac{2}{\hat{x}} \frac{df}{d\hat{x}} = \phi^2 \cdot f^n \cdot \exp\left(\gamma \left(1 - \frac{1}{\Theta}\right)\right)$$

Wärmetransport:

$$\text{Inflow: } -4\pi \cdot (\hat{x} + d\hat{x})^2 \cdot \lambda_e \cdot \left. \frac{dc}{d\hat{x}} \right|_{\hat{x}+d\hat{x}}$$

$$\text{Outflow: } -4\pi \cdot \hat{x}^2 \cdot \lambda_e \cdot \left. \frac{dc}{d\hat{x}} \right|_{\hat{x}}$$

$$\text{Reaktion: } r \cdot (-\Delta H_R) \cdot dV = k \cdot c^n \cdot (-\Delta H_R) \cdot 4\pi \cdot \hat{x}^2 d\hat{x}$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\hat{x}^2} + \frac{2}{\hat{x}} \frac{d\Theta}{d\hat{x}} = \beta_{Pr} \cdot \phi^2 \cdot f^n \cdot \exp\left(\gamma \left(1 - \frac{1}{\Theta}\right)\right)$$

$$\text{mit: } f = \frac{c}{c_b} \quad \Theta = \frac{T}{T_b} \quad x = \frac{\hat{x}}{R}$$

Randbedingungen:

1. $x = 1: f = 1, \Theta = 1$
2. $x = 0: \frac{df}{dx} = 0, \frac{d\Theta}{dx} = 0$

Dimensionslose Kennzahlen:

$$\text{THIELE-Modul: } \phi = R \sqrt{\frac{k(T_b) \cdot c_b^{n-1}}{D_e}}$$

$$\text{ARRHENIUS-Zahl: } \gamma = \frac{E_A}{R \cdot T_b}$$

$$\text{PRATER-Zahl: } \beta_{Pr} = \frac{c_b \cdot D_e \cdot (-\Delta H_R)}{\lambda_e \cdot T_b} = \frac{\Delta T_{max}}{T_b}$$

β_{Pr} über Bulktemperatur normalisierte Maximaltemperatur im Pellet; $\beta_{Pr} > 0$: exotherm; $\beta_{Pr} < 0$: endotherm; aber: i.d. Praxis selten $> 0, 1$

γ Maß für Temperaturabhängigkeit der Reaktion

$\eta > 1$ für kleine Werte von ϕ , da Anstieg von k den langsamen Konzentrationsabfall übertrifft

$\eta \gg 1$ sehr stark exotherme Reaktionen (η -Überhang), i.d. Praxis unerwünscht \Rightarrow Kat-Deaktivierung

$\beta_{Pr} < 0 \Rightarrow \eta < 0$ für alle Werte von ϕ , da k und c zur Pelletmitte hin sinken

3.8 "A priori"-Kriterien

Keine Transporthemmung (willkürliche Festlegung):

$$\eta = \frac{r_{obs}}{r(T_b, c_b)} = 1 \pm 0,05$$

keine Hemmung, wenn...

3.8.1 Externe Wärmetransportlimitierung (Wärmeübergang)

MEARS-Kriterium:

$$\frac{|\Delta H_R| \cdot r_{obs} \cdot R}{h \cdot T_b} < 0,15 \frac{R \cdot T_b}{E_A} = \frac{0,15}{\gamma}$$

h : Wärmetransportkoeffizient (auch $k \left[\frac{W}{m^2 \cdot K} \right]$)

3.8.2 Interne Wärmetransportlimitierung (Wärmeleitung)

ANDERSON-Kriterium:

$$\frac{|\Delta H_R| \cdot r_{obs} \cdot R^2}{\lambda \cdot T_s} < 0,75 \frac{R \cdot T_b}{E_A} = \frac{0,75}{\gamma}$$

λ : Wärmeleitfähigkeit

3.8.3 Externe Massentransportlimitierung (Filmdiffusion)

MEARS-Kriterium:

$$\frac{r_{obs} \cdot R}{c_b \cdot \beta} < \frac{0,15}{n}$$

n : Reaktionsordnung

3.8.4 Interne Massentransportlimitierung (Porendiffusion)

WEISZ-PRATER-Kriterium:

$$\Phi = \frac{r_{obs} \cdot R^2}{c_s \cdot D_e} = \phi^2 \cdot \eta$$

$\Phi < 6$ für Reaktion 0. Ordnung

$\Phi < 1$ für Reaktion 1. Ordnung

$\Phi < 0,3$ für Reaktion 2. Ordnung

3.9 Einzelpelletreaktor

Zur experimentellen Bestimmung von k und D_e , bestehend aus:

- gradientenfreiem, vollständig rückvermischem Schlaufenreaktor
 - linker Seite der Reaktionskammer (Konzentration c_i)
 - einzelнем Katalysatorpellet der Länge L (Koordinate z') und Masse m_{Kat}
 - rechter Seite der Reaktionskammer (Konzentration c_{iB})
- $\Rightarrow c_{iB}$ entspricht der Konzentration in der Mitte eines Katalysatorpellets der doppelten Größe

Die Massenbilanz kann ausgehend vom allgemeinen Fall (keine Konvektion, Diffusion über ebene Platte A zwischen z' und $z' + dz'$, isotherm, nur Porendiffusion) durch TAYLOR-Entwicklung und Einfügen der dimensionslosen Größen f und z vereinfacht werden:

$$\frac{d^2 f}{dz^2} - \phi^2 f^n = 0 \quad \text{mit } f = \frac{c_i}{c_s} \quad \text{und } z = \frac{z'}{L}$$

1. THIELE-Modul ϕ aus den Messwerten: $f = \frac{c}{c_s} = \frac{1}{\cosh \phi}$
2. Wirkungsgrad η via $\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}$
3. k via $\eta = \frac{r_{eff}}{k \cdot c_{is}}$ mit $r_{eff} = \frac{\dot{V}(c_i - c_{i0})}{v_i \cdot m_{cat}}$
4. D_e mit bekanntem k via $\phi = L \sqrt{\frac{k \cdot c_s^{n-1}}{D_e}}$

4 Feststoff-Gasphasen Reaktionen

(Nicht katalytische) Reaktionen zwischen Feststoff und Gasphase kommen in der Praxis oftmals vor:

- Rösten von sulfidischen Erzen (mit Sauerstoff)
- Reduktion von Eisenerz (mit Kohlenmonoxid)
- Vergasung von Kohle zu Syngas
- Absorption von SO_2 durch Kalk
- Brennen von Kalkstein zu gebranntem Kalk

4.1 Poröser Feststoff (CVI)

Durch größere spezifische Oberfläche wird die Reaktionszone größer und es kommt zu Massentransportphänomenen wie bereits bekannt. Die Konzentrationsgradienten hängen hierbei direkt mit Reaktionsrate und Diffusion zusammen.

Bei Reaktionen ist zwischen 2 Fällen zu unterscheiden:

1. Kleine Poren, Großes Korn: Gradient des Edukts zur Kornmitte hin, diffusionsgehemmt.
2. Große Poren, Kleines Korn: Quasihomogene Eduktkonzentration im Korn, Reaktion ist limitierend.

In diesem Fall spricht man von Chemical Vapor Infiltration (CVI).

Die Reaktion läuft in folgenden Schritten ab:

1. Reaktion in der Gasphase von Precursor zum Edukt
2. Filmdiffusion
3. Porendiffusion
4. Oberflächenreaktion mit Filmbildung

Rückweg analog.

4.2 Nicht-Poröser Feststoff

Durch definierte Reaktionsoberfläche wandert die Reaktionszone von außen nach innen durch den Feststoff.

Bei der Reaktion ist zwischen 2 Fällen zu unterscheiden:

1. Reaktion bildet ausschliesslich gasförmige Produkte: Radius nimmt mit der Zeit ab
2. Reaktion bildet ebenfalls festes Produkt: Das entstehende Produkt *muss* porös sein. Hier muss die Diffusion durch diesen Bereich betrachtet werden. Hierzu bietet sich das *Shrinking Core Model* (SCM) an.

Im Fall 2 spricht man von Chemical Vapor Deposition (CVD).

Die wichtigsten Schritte sind:

1. Konvektiver Transport des Edukts
2. Massentransport zum Substrat (Grenzfilm)
3. Adsorption (aus dem Film)

4. Oberflächendiffusion, Reaktion und Bildung des porösen Produktes

Rückweg analog. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ergibt sich hierbei durch:

Kinetische Limitierung

$$\frac{1}{k_s} \gg \frac{\delta}{D}$$

Schnelle Diffusion

- Hohe Gasgeschwindigkeit
- Niedrige Temperatur
- Geringer Druck

Massentransportlimitierung

$$\frac{1}{k_s} \ll \frac{\delta}{D}$$

Langsame Diffusion

- Geringe Gasgeschwindigkeit
- Hohe Temperatur
- Hoher Druck

4.3 Zusammenfassung

Der CVD/CVI-Prozess muss durch die Reaktion gesteuert werden, um Kontrolle über die Vollständigkeit der Reaktion zu bekommen. Hier kommt es auf das Verhältnis von Depositions- und Diffusionsrate an.

5 Ideale Reaktoren

Allgemeine Massenbilanz:

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{Akk.}} = \underbrace{-\text{div}(c_i \bar{u})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\text{div}(D_{e,i} \text{grad } c_i)}_{\text{Dispersion}} + \underbrace{\sum_j \nu_{ij} r_j}_{\text{Reaktion}} \quad \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]$$

5.1 Ideales Strömungsrohr

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial z} + \Gamma_i \quad DaI = \frac{\tau r_0}{c_{i0}} = \int_0^{X_i} \frac{r_0}{r} dX_i$$

mit $r = kc^n$ und volumenkonstanter Reaktion:

$$\frac{r_0}{r} = \frac{kc_{i0}^n}{c_1^n} = \frac{1}{(1-X)^n}$$

für $n = 1, 2, 3, \dots \Rightarrow$ hyperbolische Funktion; für $X \rightarrow 1 \Rightarrow \frac{r_0}{r} \rightarrow \infty$ Fläche unterhalb Hyperbel entspricht DaI .

\Rightarrow Reaktionen höherer Ordnung benötigen größere DaI -Zahlen (längere Verweilzeit oder größeres Reaktorvolumen, um den selben Umsatzgrad zu erreichen).

Spezialfälle

- **reversible Reaktion** Asymptote sinkt von $X = 1$ auf $X = X_{eq}$
- **autokatalytische Reaktion** r/r_0 -Kurve weist Minimum ($r = r_{max}$) auf

5.2 Idealer kontinuierlicher Rührkessel

$$V \cdot \frac{dc_i}{dt} = \dot{V}(c_{i0} - c_i) + V\Gamma_i \quad X_i = \frac{Vr}{\dot{V}c_{i0}} = DaI \frac{r}{r_0}$$

Rechteck zwischen X - r/r_0 -Schnittpunkt und Achsen entspricht DaI .

\Rightarrow Gewöhnlich ist $DaI_{CSTR} > DaI_{PFTR}$.

Im Falle autokatalytischer Reaktionen erreicht man den höchsten Umsatz durch Reihenschaltung von CSTR und PFTR.

Sonderfall: enzymkatalysierte Reaktion

- hyperbolischer Geschwindigkeitsansatz
- Massenstrom linear mit X , Reaktionsgeschwindigkeit nicht linear mit X

\Rightarrow mehrere stabile Betriebspunkte im r - X -Diagramm

5.2.1 Enthalpiebilanz für CSTR

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t}}_{\text{Akk.}} = \underbrace{-\text{div}(\rho c_p T \bar{u})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\text{div}(\lambda_e \text{grad } T)}_{\text{eff. Wärmeltg.}} + \underbrace{\sum_j (-\Delta H_R)_j r_j}_{\text{Reaktion}}$$

Dimensionslose Wärmebilanz:

$$\underbrace{(1 + H_W)}_{\text{Wärmetransfer}} \underbrace{(\Theta - \Theta_A)}_{\text{Kühldifferenz}} = \underbrace{\frac{\tau q_R}{\rho c_p T_0}}_{\text{Wärmequelle}}$$

mit dimensionslosen Kennzahlen:

Wärmetransferzahl: $H_W = \frac{k_w F_k}{\dot{V} \rho c_p}$

(Kühl-) Temperaturerhöhung: $\Theta = \frac{T}{T_0}; \left(\Theta_K = \frac{\bar{T}_K}{T_0} \approx 1, 0 \right)$

Eingangs- zu Kühltemperatur: $\Theta_A = \frac{T_0 + H_W \bar{T}_K}{(1 + H_W) T_0}$

Annahme $n = 1$ und ersetzen von X durch

$$X = \frac{DaI}{1 + DaI} = \frac{\tau k_0 \exp(-\gamma/\Theta)}{1 + \tau k_0 \exp(-\gamma/\Theta)}$$

führen zu:

$$\underbrace{(1 + H_W)(\Theta - \Theta_A)}_{\text{Wärmeabfuhrgerade}} = \underbrace{\frac{\Delta T_{ad}}{T_0} \frac{\tau k_0 \exp(-\gamma/\Theta)}{1 + \tau k_0 \exp(-\gamma/\Theta)}}_{\text{Wärmeerzeugungskurve}}$$

2 Fälle

1. H_W variiert \Rightarrow Steigung der WAG variiert ($\Theta_K = const.$).
2. Θ_K und somit Θ_A variiert \Rightarrow WAG wird parallelverschoben ($H_W = const.$).

\Rightarrow Somit ist es möglich den gewünschten Betriebspunkt einzustellen.

- **isothermer Fall** $H_W \rightarrow \infty$: Steigung: ∞ ; WAG= 0: $\Theta = \Theta_K$
- **allgemeiner Fall** Steigung: $1 + H_W$; WAG= 0: $\Theta = \Theta_A$
- **adiabater Fall** $H_W = 0$: Steigung: 1; WAG= 0: $\Theta = \Theta_A = 1$

Polpunkt liegt in $(\Theta_K; \Theta_K - 1)$; Grenzfall $T_0 = \bar{T}_K \Rightarrow \Theta_K = 1$: Pol(1; 0)

\Rightarrow Vergleiche Zünd-/Löschverhalten (Kernfachvorlesung)

- Kriterium für stabilen Betriebspunkt:

$$\text{Steigung}_{WAG} \stackrel{!}{>} \text{Steigung}_{WEK}$$

PFTR: nur ein Abschnitt befindet sich im kritischen Fall im zündwilligen Bereich von X .

CSTR: wenn X in zündwilligen Bereich kommt, dann geht der ganze Reaktor durch!

5.2.2 Instationäre Betriebsweise

- beim Hochfahren des Reaktors bis zum gewünschten Betriebspunkt
 - beim Ändern des Betriebszustandes
- \Rightarrow Wie lange dauert die instationäre Periode?

Aus instationärer und stationärer Massenbilanz folgt für die Einstellung von $c_{A,s}$:

$$t = -\frac{\tau}{1 + k\tau} \ln \left(\frac{c_{A,s} - c_A}{c_{A,s}} \right)$$

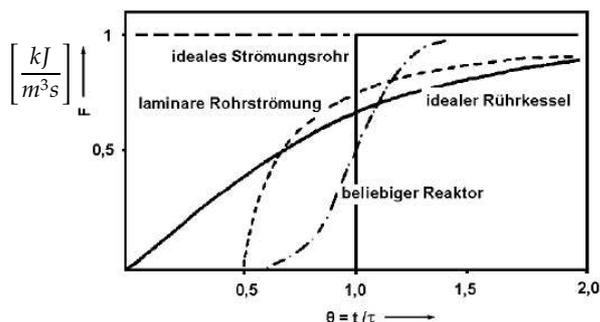
\Rightarrow wichtiges Kriterium ist hier die Verweilzeit!

6 Reale Reaktoren

Reale Reaktoren unterscheiden sich von idealen Reaktoren in vielen Details:

- Radiale Profile von Konzentration und Temperatur
- Axiale Dispersion
- Kanalbildung
- Totvolumina
- Kurzschlussströmungen

Eine hohe Aussagekraft bei der Modellierung realer Reaktoren bieten Verweilzeitverteilungskurven.



6 Fortgeschrittene Modelle berücksichtigen auch weitere Parameter.

6.1 Segregation

Die Segregation beschreibt das sogenannte Mikrovermischungsverhalten von Reaktoren. Man unterscheidet zwischen:

- **Mikrofluid** ($J = 0$) Vermischung auf mikroskopischer Ebene: Einzelne Moleküle sind beteiligt.
- **Makrofluid** ($J = 1$) Vermischung auf makroskopischer Ebene: Molekülverbände bzw. Volumenelemente sind beteiligt.

Systeme, welche weder Makro- noch Mikrofluid sind, nennt teil-segregierte Fluide. Segregation ist eine charakteristische Funktion von Fluid- und Systemeigenschaften.

Vollständige Segregation bedeutet:

- Moleküle können sich lediglich mit anderen Molekülen im eigenen Volumenelement vermischen. Eine Vermischung mit Molekülen eines anderen Volumenelements ist nicht möglich.
- Einzelne Einheiten vermischen sich mit anderen. Dies bestimmt die Mischeigenschaften eines Systems.

Experimentell kann der Grad der Segregation nur schwer bestimmt werden. Allerdings interessiert dies auch in der Praxis nicht.

Hier ist lediglich relevant:

- Wie wird der Umsatz beeinflusst?
- Welche Art der Vermischung fördert welche Reaktion?
- Wie groß sind die Unterschiede?

6.1.1 Fallunterscheidung

1. **BSSTR** Kein Einfluß von Segregation, da alle Elemente zu gleicher Zeit Reaktion beginnen und gleich reagieren. Somit überall gleiches c bzw. X .
2. **PFTR** Ebenfalls kein Einfluß der Segregation.
3. **Alle anderen** Reaktortypen, in welchen nicht alle Volumenelemente die gleiche Verweilzeit besitzen, beeinflusst die Segregation den Umsatzgrad!
4. Bei **Reaktionen 1. Ordnung** hat die Segregation wiederum keinen Einfluss!

6.1.2 Berechnungen

Im Fall einer Reaktion von A zu Produkten ergibt sich aus dem Potenzansatz bei Betrachtung zweier Volumenelemente ' und ' ' für

1. Micromixing

$$r_M = k(\bar{c}_A)_M^n = k \frac{(c'_A + c''_A)^n}{2^n}$$

Hierbei ist $\bar{c}_A = (c'_A + c''_A)/2$, also der Mittelwert der Konzentrationen beider Elemente.

2. Makromixing

$$r_S = k \frac{c'^n_A + c''^n_A}{2}$$

Da die Volumenelemente getrennt sind, ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus den Mittelwerten der Einzelnen.

Zum Vergleich bildet man das Verhältnis:

$$\frac{r_S}{r_M} = \frac{\frac{c'^n_A + c''^n_A}{2}}{\frac{(c'_A + c''_A)^n}{2^n}}$$

Hier kann man 3 Fälle unterscheiden:

1. $n = 1 \rightsquigarrow r_S/r_M = 1 \rightarrow$ kein Einfluss der Segregation auf den Umsatz.
2. $n > 1 \rightsquigarrow r_S/r_M > 1 \rightarrow$ höherer Umsatz bei vollständiger Segregation.
3. $n < 1 \rightsquigarrow r_S/r_M < 1 \rightarrow$ höherer Umsatz bei Micromixing.

Daraus folgt direkt eine bestimmte Wahl der Betriebsweise!

6.1.3 Modell idealer paralleler Strömungsröhre

Ein Reaktor mit bekannter Verweilzeitverteilung $E(t)$ kann mit dem Modell idealer paralleler Strömungsröhre unterschiedlicher Länge (Verweilzeit) angenähert werden. Dabei geht man von kompletter Segregation der einzelnen Volumenelemente aus.

$$[X] = \sum [X \text{ für Element mit VWZ } t] \cdot [\text{Anteil Elemente mit VWZ } t \text{ bis } t + dt]$$

$$\bar{X} = \int_0^\infty X(t) E(t) dt = \int_0^1 X(t) dF(t)$$

Das benötigte $X(t)$ stammt entweder aus einem kinetischen Ansatz oder wird im Batch-Reaktor experimentell bestimmt.

6.1.4 Abhängigkeit der Selektivität einer Parallelreaktion von J

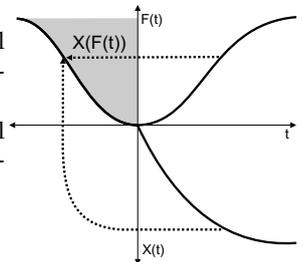
Für eine Parallelreaktion von A_1 zu A_2 mit $k_1 c_1$ und zu A_3 mit $k_2 c_1^2$ gilt:

- In einem CSTR gleicher VWZ-Verteilung wird die Reaktion zweiter Ordnung durch vollständige Segregation favorisiert.
- Die Selektivität für A_2 wird folglich durch Micromixing erhöht.

6.1.5 Graphische Methode zur Bestimmung des Umsatzgrades

Die Zuordnungsmethode nach SCHÖNEMANN und HOFMANN bietet die Möglichkeit, bei bekanntem Verweilzeitverhalten und Kinetik eine Aussage zu dem durchschnittlichen Umsatzgrad zu machen. Das Prinzip ist:

1. Aufzeichnen der experimentell bestimmten $F(t)$ -Kurve des Reaktors
2. Aufzeichnen der experimentell bestimmten $X(t)$ -Kurve der Reaktion aus Batch-Reaktor
3. $\bar{X} = \int_0^1 X(t) dF(t)$



Dies bietet eine exakte Lösung für vollständige Segregation und Reaktionen 1. Ordnung, sowie eine gute Näherung bei kleinen Umsatzgraden. Die Grundlage liefert das Modell idealer paralleler Strömungsröhre.

6.2 Eindimensionales Dispersionsmodell

Das Dispersionsmodell ist von hoher praktischer Relevanz zur Beschreibung realer Rohrreaktoren. Ausgehend von der Massenbilanz für einen stationären, isothermen Reaktor mit volumenkonstanter, simpler Reaktion und lokal konstanter Dispersion folgt:

$$u \frac{\partial c}{\partial z} = -D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \sum v_{ij} r_j$$

Durch Einsetzen der Randbedingungen nach DANCKWERT ergibt sich:

$$z = 0 \quad uc_i - D_z \frac{dc_i}{dz} = uc_{i0}$$

$$z = L \quad \frac{dc_i}{dz} = 0$$

Im Falle der analytischen Lösung erhält man 2 weitere Kennzahlen:

$$\text{Axiale Péclet-Zahl: } Pe_{ax} = \frac{L\bar{u}}{D_{ax}}$$

$$\text{Reaktionszahl } a: \quad a = \sqrt{1 + k\tau Pe_{ax}}$$

Es können folgende Aussagen gemacht werden:

- Große Unterschiede zwischen verschiedenen Reaktoren gibt es bei hohen Umsätzen (z.B. $X > 0.9$)
- Für Umsätze $X \geq 0.99$ braucht man sehr hohe DaL
- Bei gleicher DaL erzielt ein PFTR stets den höchsten Umsatzgrad

6.2.1 Enthalpiebilanz

In strikter Analogie zur Massenbilanz:

$$u \frac{\partial T}{\partial z} = -\lambda_{ez} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q_R - q_W$$

$$\text{mit } q_R = \sum_{j=1}^M (-\Delta H_R)_j r_j \quad \text{und} \quad q_W = \frac{1}{dt} k_W (T - T_K)$$

Randbedingungen analog Massenbilanz. Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{ez} kann über Korrelationen bestimmt werden.

6.3 Mehrdimensionales Dispersionsmodell

In der Praxis werden gewöhnlich 2-dimensionale Dispersionsmodelle verwendet bei

- großem Reaktorradius R
- schnellen Reaktionen mit hoher Wärmeausbeute
- schlechter Wärmeleitfähigkeit in Festbetten

Den Bilanzraum stellt hierbei ein Kreisring-Volumenelement der Länge Δz und Dicke Δr dar. Bedingungen:

- mehrere Reaktionen $j = 1, \dots, M$
- pseudo-homogenes System von Fluid und Katalysator
- Nicht konvektive Transportprozesse werden durch nur eine Richtung beschrieben: D_z ; D_r ; λ_{cz} ; λ_{cr}
- Durchfluss ist über gesamten Reaktorquerschnitt konstant; $u_{Packung} = u_{Leerrohr} / \varepsilon$
- Wärmetransport in radialer Richtung setzt sich aus λ_{cr} und α_{Wand} zusammen
- radiale Symmetrie

Die Bilanz setzt sich wie folgt zusammen:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \underbrace{2\pi r \Delta r \Delta z}_{\Delta V} = (1) - (2) + (3) - (4) + (5) \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

1. axiale Konvektion und Dispersion "Inflow" an der Stelle z
2. axiale Konvektion und Dispersion "Outflow" an der Stelle $z + \Delta z$
3. radiale Dispersion "Inflow" an der Stelle r
4. radiale Dispersion "Outflow" an der Stelle $r + \Delta r$
5. Reaktion im Volumenelement

Die Wärmebilanz kann wiederum in strikter Analogie behandelt werden.

Randbedingungen:

1. $r = 0$: kein radialer c/T -Gradient aufgrund Symmetrie
2. $r = R$: kein radialer c -Gradient, jedoch Wärmeübergang
3. $z = 0$: keine Reaktion, nur Dispersion und Konvektion
4. $z = L$: kein axialer c/T -Gradient aufgrund Quasistationarität
 \Rightarrow wird die Dispersion gegenüber Konvektion vernachlässigt vereinfacht sich (3.) entsprechend

6.4 Kaskadenmodell

Oft ist es schwierig ein *Randwertproblem*, wie das Dispersionsmodell, mathematisch zu lösen. Im Gegensatz dazu stellt das Kaskadenmodell gewöhnlich ein einfaches *Anfangswertproblem* dar. Das Kaskadenmodell basiert auf einer Rührkesselskaskade mit einem Kessel für den CSTR und unendlich vielen Kesseln für den PFTR.

6.4.1 Eindimensionales Kaskadenmodell mit Recycle

Das lineare Kaskadenmodell wird um einen Recycling-Strom f , der die axiale Rückvermischung modelliert, erweitert.

Die Massenbilanz für den k -ten Kessel lautet:

$$V_k \frac{dc_k}{dt} = \underbrace{\dot{V}(1+f)(c_{k-1} - c_k)}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\dot{V}f(c_{k+1} - c_k)}_{\text{Dispersion}} + \underbrace{V_k R_k}_{\text{Reaktion}}$$

6.4.2 Zweidimensionales Kaskadenmodell ohne Recycle

Das zweidimensionale Kaskadenmodell modelliert einen Reaktor wie folgt:

- K Ebenen von jeweils $W/2$ radial versetzt übereinander angeordneten Kreisringscheiben
- Befüllung jeweils durch zwei vorgeschaltete Volumenelemente
- Volumenelement ideal durchmischt
- Entleerung jeweils in die zwei nachgeschalteten Volumenelemente

Im stationären Fall werden nun $K \cdot W/2$, im allgemeinen nichtlineare, Gleichungen erhalten. Die gleichzeitige Lösung liefert die axiale und radiale Konzentrationsverteilung.

7 Wirbelschicht-Reaktoren

Bei Wirbelschichten unterscheidet man zwischen 6 Stadien (vgl. MVT):

1. $u < u_{mf}$: Festbett
2. $u \approx u_{mf}$: Lockerungszustand
3. $u > u_{mf}$: Blasenbildende Wirbelschicht
4. $u > u_{mf}$: Stoßende Wirbelschicht
5. $u > u_{mf}$: Kanalbildende Wirbelschicht
6. $u \gg u_{mf}$: Feststoffaustrag - Zirkulierende Wirbelschicht

Der charakteristische Verlauf des Druckverlusts über der Strömungsgeschwindigkeit ermöglicht die Bestimmung von u_{mf} . Über die Höhe des Bettes am Lockerungspunkt kann ε_{mf} bestimmt werden:

$$\varepsilon_{mf} = \frac{V_s}{V_{ges}} = A \frac{H_{\text{Festbett}}}{H_{\text{Lockerungspunkt}}}$$

Zur Beschreibung einer Wirbelschicht bedient man sich der Kräftebilanz:

$$\Delta p = (1 - \varepsilon_{mf}) H g (\rho_p - \rho_f)$$

Technisch unterscheidet man zwischen:

- **Homogene** Wirbelschicht: gleichmäßig expandiert mit $u < 3u_{mf}$; Typ 2 und 3 (s.o.); Bsp. katalytische Gas-Phasen-Reaktion
- **Heterogene** Wirbelschicht: hoch expandiert mit $u > 3u_{mf}$; Typ 4, 5 und 6; Bsp. Kohleverbrennung oder Rauchgasreinigung.

7.1 Homogene Wirbelschichten

Die wichtigste Eigenschaft der homogenen Wirbelschicht ist die Isothermie. Deswegen kann auf eine Enthalpiebilanz komplett verzichtet werden. Ausgehend vom eindimensionalen Dispersionsmodell kann nun die Massenbilanz aufgestellt werden:

$$0 = -u \frac{dc_1}{dh} + D_a \frac{d^2c_1}{dh^2} + kc_1$$

Hierbei ist zu bemerken, dass $D_a = f(d_p; \Psi)$, also von Partikelgröße und Beschaffenheit (Sphärität) abhängig ist.

7.2 Heterogene Wirbelschichten

Für eine heterogen fluidisierte Wirbelschicht ist es schwer, eine angemessene Beschreibung für den Massentransport zwischen Gasblasen und Katalysator-Suspension zu finden. Hier muss auf Modelle zurückgegriffen werden:

7.2.1 Blasenmodell

Dieses Modell wurde von KUNII und LEVENSPIEL entwickelt und beschreibt den Massentransport zwischen Blase und Suspension in zwei Schritten:

1. Massentransport Blase \rightarrow Wolke K_{bc}
2. Massentransport Wolke \rightarrow Suspension K_{cs}

Man beschreibt eine aufsteigende Blase hierbei als einen Batch-Reaktor mit Reaktion 1. Ordnung:

$$0 = -u_b \frac{dc_b}{dh} - K_{eff} c_b$$

Dabei vereint K_{eff} alle kinetischen und massentransportbehafteten Effekte. Zur Bestimmung von K_{eff} trifft man folgende Annahmen:

- Jegliches Gas steigt in Form von Blasen durch die (sozusagen autark) fluidisierte Wirbelschicht
- Alle Gasblasen verhalten sich gleichartig in Bezug auf Verweilzeit, Größe und Form
- Der Gasaustausch erfolgt über die Wolke/Schleppe der Blase
- Stationarität

Hieraus ergibt sich folgendes Lösungskonzept:

1. Aufstellen von Bilanzgleichungen für Blase B, Wolke W und Suspension S:

$$\text{Gesamtumsatz} = \text{Reaktion in B} + \text{Transport B-W} \quad (1)$$

$$\text{Transport B-W} = \text{Reaktion in W} + \text{Transport W-S} \quad (2)$$

$$\text{Transport W-S} = \text{Reaktion in W} \quad (3)$$

- Lösen dieser durch Einsetzen von (3) in (2) und (2) in (1).
- Eliminieren der unbekanntenen Konzentrationen c_s und c_c .
- Auflösen nach K_{eff} .

Nach Lösung der Massenbilanz

$$(1 - X) = \exp\left(-\frac{K_{eff}H}{u_b}\right)$$

kann $1 - X$ in Abhängigkeit von H grafisch aufgetragen werden.
 ⊖ Der unsicherste Parameter ist hierbei u_b , welcher abhängig von der Blasengrößenverteilung aufgetragen wird.

- experimentelle Ermittlung
- (nachträgliche) Anpassung der Parameter
 ⇒ kein A-Priori-Modell!

7.2.2 Zweiphasenmodell

In diesem Modell von VAN DEEMTER wird angenommen, dass sich das einströmende Gas in zwei Teile aufspaltet:

- Teil zum Fluidisieren des Betts. Strömt durch Suspensionsphase mit u_{mf} .
- Teil formt Blasen, welche mit $u - u_{mf}$ durch den Reaktor wandern.

Zwischen Blase und Suspension findet ein Massentransfer α statt. Eine Reaktion findet ausschließlich in der Suspension statt (hier ist der Unterschied zum Blasenmodell!).

Massenbilanz für Suspensionsphase:

$$0 = -u_{mf} \frac{dc_s}{dh} + D_a \varepsilon_{mf} \frac{d^2 c_s}{dh^2} + \alpha(c_b - c_s) + (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf}) \rho_s k' c_s$$

Massenbilanz für die Blase-Phase:

$$0 = -(u - u_{mf}) \frac{dc_b}{dh} - \alpha(c_b - c_s)$$

7.2.3 Filmmodell

WERTHER entwickelte als Erweiterung des Zweiphasenmodells das Filmmodell, welches eine Behandlung analog der Fluid-Fluid-Reaktionen vorschlägt.

- Bilanzierung um Blase, Film und Suspension
- Massentransport durch die Phasengrenze wird einer Adsorption gleichgesetzt
- pseudo-homogene Reaktion in der Suspensionsphase wird angenommen

Durch die üblichen Randbedingungen erfolgt eine analytischen Lösung, welche, wie bereits aus der Fluid-Fluid-Beschreibung bekannt, die Ha -Zahl und B enthält.

⊕ Zugänglichkeit von k_g , a (spez. Oberfläche in B) und ε_{mf} über Korrelationen

⇒ A-Priori-Design von Wirbelschichten ohne Experimente ist möglich!

8 Reaktionsführung

8.1 Maximale Produktivität in einem Batch-Reaktor

In einem Batch-Reaktor ($n > 0$) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Nähe zum Gleichgewichtsumsatz ab.

Deswegen stellt sich die Frage nach dem optimalen Umsatz X_{opt} und der optimalen Reaktionszeit t_{opt} . Produktivität ergibt sich zu:

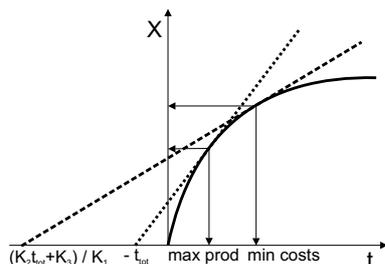
$$L_p = \frac{c_{10} V X(t)}{t + t_{opt}}$$

Somit ergibt sich:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{opt} = \frac{X_{opt}}{t + t_{opt}}$$

Im Diagramm ist diese leicht grafisch bestimmbar:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{cost} = \frac{X_{cost}}{t + \frac{K_3 + K_2 t_{tot}}{K_1}}$$



8.2 Minimale Kosten in einem Batch-Reaktor

Die Kosten für den Betrieb eines Batch-Reaktors setzen sich zusammen aus:

- K_1 zeitabhängige Kosten während des Betriebs
- K_2 zeitabhängige Kosten während der Reinigung
- K_3 Feste Kosten pro Ansatz

8.3 Optimale Temperaturführung

Die optimale Temperaturführung hängt von der Art der Reaktion ab:

- IRREVERSIBLE Reaktionen: Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit wird bei höchster Temperatur erreicht. In so fern sollte die Reaktion bei höchster wirtschaftlich sinnvoller Temperatur ablaufen.
- ENDOTHERME Reaktionen: Durch hohe Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit und das Gleichgewicht günstig verschoben. Somit auch hier: hohe Temperatur.
- EXOTHERME Reaktion: Durch niedrige Temperatur wird das Gleichgewicht günstig verschoben, aber die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab. Hier liegt ein Optimierungsproblem vor

Die optimale Temperatur liegt bei $\frac{\partial R_{produkt}}{\partial T} = 0$.

Zur Lösung für ein konkretes Problem geht man von R aus und löst nach Einsetzen von ARRHENIUS und Einführen des Umsatzgrades nach T auf.

8.4 Komplexe Reaktionen

Hier bieten sich 3 Möglichkeiten an, um die Selektivität zu verbessern:

- Einsatz eines selektiven Katalysators bzw. Lösemittels
- Temperaturkontrolle (vgl. WHEELER)
- Konzentrationskontrolle (vgl. folgende Kapitel)

8.4.1 Parallelreaktionen

Allgemein gilt:

- PFTR fördert Reaktionen höherer Ordnung
- CSTR fördert Reaktionen niedrigerer Ordnung

Die Selektivität ergibt sich hier zu:

$$S = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} c_1^{n-m}$$

- $n > m$ - Hier sollte c_1 so hoch wie möglich sein.
- $n < m$ - Hier sollte c_1 so niedrig wie möglich sein.
- $n = m$ - Hier hat die Konzentration keinen Einfluss.

Sind mehrere Edukte beteiligt wird die Betrachtung schwieriger:

$$S = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} c_1^{n_1 - m_1} c_2^{n_2 - m_2}$$

Hierbei ergibt sich eine Matrix. Kurz gesagt: höhere Ordnung braucht höhere Konzentration.

8.4.2 Folgereaktion

Für eine Folgereaktion wird ebenfalls optimale Ausbeute erwünscht. Im Vergleich zwischen PFTR und CSTR ergibt sich aus:

$$X_{PFTR} = 1 - \exp(-DaI) \quad X_{CSTR} = \frac{DaI}{1 + DaI}$$

eingesetzt in $\frac{c_2}{c_{10}}$, dass hier, unabhängig von $\frac{k_1}{k_2}$ stets beim PFTR bei geringerer DaI eine größere Selektivität vorliegt.

9 Wirtschaftliche Betrachtung von Prozessen

9.1 Produktionskosten

- Rohstoffe, Additive, Katalysatoren, etc.
- Energie (Elektrizität, Dampf, Kühlmittel, etc.)
- Personalkosten (Löhne, Gehälter, Prämien, etc.)
- Kapitalkosten (Zinsen und Abschreibungen)
- Erhaltungskosten
- Umweltschutz (z.B. Abwasserbehandlung)
- Analyse und Qualitätsmanagement
- Versand und Logistik

9.2 Andere Kosten

- Generalia: Beteiligung an Gesamtkosten des Unternehmens
- Marketing: technisches Marketing, Publikationen, Werbung
- Forschung und Entwicklung: Investition in die Zukunft!

9.3 Kalkulation

Preise für Hauptpositionen (Reaktor, Wärmeübertrager, etc.) sind normalerweise bekannt. Sind die Kosten P für gewünschte Größe oder Kapazität C nicht bekannt kann die Korrelation

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^m$$

mit einem Degressionskoeffizienten von z.B. $m = 0,66$ zur Hochrechnung herangezogen werden.

Direkte Nebenpositionen (Montage, Verrohrung, MSR-Technik) und indirekte Nebenpositionen (Planungskosten, unerwartete Ereignisse) werden mit Faktoren abgeschätzt und betragen in etwa das 1,9 bis 3,5-fache der Hauptpositionen.

9.4 Kostendiagramm

Linearer oder nichtlinearer Auftrag von Erlösen bzw. Kosten [EUR/a] gegenüber Auslastungsgrad X .

- fixe Kosten: Kapital, Personal...
- variable Kosten: Rohstoffe, Energie...
- Nutzenschwelle: Erlöse > fixe + variable Kosten
- Stilllegungspunkt: variable Kosten > Erlöse

9.5 Kapitalrendite und Amortisationszeit

Der Parameter *return on investment* r (ROI) basiert auf der Annahme, dass Profit und Abschreibungen verwendet werden, um die Investitionskosten zurückzuzahlen.

$$r = \frac{\text{Profit}/a + \text{Abschreibungen}/a}{\text{investiertes Kapital}} \cdot 100 = \frac{1}{t_r} \quad [\%/a]$$

Wird für die Finanzierung Eigenkapital anstelle von Fremdkapital herangezogen, werden im Zähler noch die jährlichen Zinsen hinzugerechnet. In der chemischen Industrie sind gewöhnlich Amortisationszeiten t_r von weniger als vier Jahren gefordert, um die wirtschaftlichen und technischen Risiken zu rechtfertigen. Nur für gut etablierte Massenprodukte mit einem sicheren, wachsenden Markt sind längere Amortisationszeiten möglich.

10 Prozessentwicklung

Unterschiede in der Prozessentwicklung für Massen- und Feinchemikalien sind durchgängig.

Scale-Up als empirischer Prozess ist zeitraubend und sicherheitstechnisch riskant, was zu einer Bevorzugung voraussagender Modelle führt.

10.1 Hauptschritte in der Prozessentwicklung

1. **Entdeckungsphase** eines neuen Produktes, Katalysators, Syntheseweg
2. **Verfahrenskonzept:** Machbarkeit, Wirtschaftlichkeit, Reaktorkonzept, Trennverfahren
3. **Miniplant/Pilotanlage:** Entwicklung des Marktes, Bestätigung der Machbarkeit, Erforschung von Langzeiteffekten
4. **Kommerzielle Anlage:** Detailplanung und Montage

Zwischen den Hauptschritten steht eine Bewertung, die zum Verwerfen der Entwicklung, zur Wiederholung eines Schrittes oder zur Fortsetzung der Kette führt.

Moderne Prozessentwicklung geschieht aus Zeitgründen oftmals parallel (*simultaneous engineering*). Dies erfordert eine intensive Zusammenarbeit zwischen unterschiedlichen Disziplinen (Chemiker, Reaktionstechniker, Trenntechniker, etc.).

11 Sicherheitsaspekte

11.1 Unfallursachen

- mechanisches Versagen
- Bedienungsfehler
- Ursache unbekannt
- Prozess-Störung
- Naturgewalt
- Auslegungsfehler
- Brandstiftung, Sabotage

Beispiel: stark exotherme Oxidation von o-Xylen im PFTR
Partialdruckerhöhung von o-Xylen führt zu:

1. unerwünschtem Hot-Spot
 2. "Durchgehen" des Reaktors
- ↳ kleine Schwankungen von Konzentration und Temperatur liegen im Bereich von Dosiergenauigkeiten.

Kritische Betriebsbereiche vermeiden!

⇒ Empfindlichkeitsdiagramm von BERKELEW:

- dimensionsloser adiabater Temperaturanstieg S ($\Delta H_R; E_A; T_0; \dots$)
 - dimensionslose Wärmeabfuhrzahl N (Wärmeleitung, Reaktorgeometrie, Reaktion)
- ⇒ Auftragung von N/S gegen S :
- oberhalb der Kurve: S klein, N/S groß: unkritischer Betrieb
 - unterhalb der Kurve: S groß, N/S klein: kritischer Bereich
 - Erhöhung von T_0 führt zur Ausdehnung des kritischen Bereiches
 - Erhöhung der Reaktionsordnung führt zur Ausdehnung des sicheren Bereiches

11.2 Unfallfolgen

1. "Durchgehen" von Reaktionen:

- Höchst, 1993, Nitrochlorbenzol

2. Brand oder Explosion:

- Flixborough, GB, 1974, Cyclohexan
- Oppau, BASF, 1921, Ammoniumnitrat

3. Freiwerden gefährlicher Stoffe:

- Seveso, 1976, "Sevesodioxin" TCDD
- Bophal, Indien, 1984, Methylisocyanat
- Basel, Sandoz, 1986, kontaminiertes Löschwasser im Rhein

11.3 Möglichkeiten des Gefahrenschutzes

1. Umhausung, Abschirmung
2. MSR-Technik, Schnellschlussventile
3. eigensichere Prozesse

Ein Prozess ist eigensicher, wenn keine Störung zu einem Unfall führen kann:

- Identifizierung aller möglichen Reaktionen
- Minimierung der Menge gefährlicher Stoffe
- Vermeidung aller externer Auslöser von "Runaways"
- Betriebsbedingungen fern vom kritischen Bereich

12 Nachhaltige Chemieproduktion

Nachhaltige Entwicklung erfüllt die Bedürfnisse unserer Generation auf eine Art und Weise, die auch zukünftigen Generationen ermöglicht, ihre Bedürfnisse zu erfüllen.

Nachhaltigkeit = Ökologie + Ökonomie + soziale Aspekte

12.1 "Grüne" chemische Prozesse

- Energie- und Atom-Effizienz
- Katalysatoren
- umweltfreundliche Lösemittel
- Prozessüberwachung und Sicherheit
- alternative Rohstoffe
- neue Produkte