

5.0 Verweilzeit - Verteilung und Vermischung in kontinuierlich betriebenen idealen und realen Reaktoren

5.0.1 Einführung

In *kontinuierlichen* Reaktoren sind

- Umsatz
- Ausbeute
- Selektivität
- Reaktorleistung

i. A. auch von der Verweilzeit - *Verteilung* abhängig.

Ausnahme: bei einfachen (single) Reaktionen mit $n = 1$ hängt U_A allein von \bar{t} bzw. τ ab
(\rightarrow Kap. 4.0) und *nicht* von der Verweilzeit - *Verteilung* (*) [s. Kap. 5.5.3.3]

- *Einfache* Reaktionen mit $n > 1$:
bei breitem Verweilzeitspektrum *erniedrigt* sich Umsatz
- *Einfache* Reaktionen mit $n < 1$:
bei breitem Verweilzeitspektrum *erhöht* sich Umsatz
- *Komplexe* Reaktionen:
bei Änderung des Verweilzeitspektrums ändert sich zusätzlich die *Selektivität* erheblich
- *Verweilzeit t:*
Aufenthaltszeit t eines Volumenelements der Reaktionsmasse, das den Reaktor verlässt, ist die Zeitdauer die es im Reaktor verbracht hat:
 t ist i. A. – auch bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} der Reaktionsmasse – für jedes Volumenelement der Reaktionsmasse unterschiedlich lang

\Rightarrow Verweilzeitverteilung $E(t)$ (\rightarrow Kap. 5.1)

$E(t)$ abhängig von der :

- Vermischung der Reaktionsmasse
 - Dichte der Reaktionsmasse
- \Rightarrow mittlere Verweilzeit \bar{t} aller Volumenelemente ist für den allgemeinen Fall
(z.B. $\rho \neq \text{const.}$) *nicht* in einfacher Weise zu definieren:

$$\bar{t} \equiv \frac{V}{\dot{V}} \neq \tau \quad \text{mit } V = f(U_i, \text{Vermischung}) \text{ und } \dot{V} \neq \dot{V}_{in}$$

\rightarrow Berechnung von \bar{t} für (kontinuierliche) Reaktoren
allein wenn $\rho = \text{const.}$, sowie für $\varepsilon = 0$ [s. Gl. (4.2.9)] gilt:

$$\bar{t} = \tau \equiv \frac{V}{\dot{V}_{in}}$$

5.0.2 Ideales und reales Verweilzeitverhalten

■ Ideales Verweilzeitverhalten

- im CSTR (*totale* Rückvermischung)
 - im PFTR (*keine* Rückvermischung)
- 2 Grenzfälle

■ Reales Verweilzeitverhalten

- Ursachen sind (oft turbulente) *Strömungen* in *realen* Reaktoren

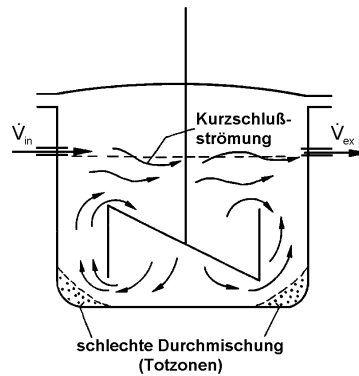


Abb. 5.1 *Realer* Rührkesselreaktor mit Totzonen

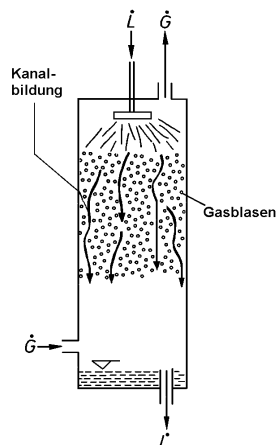
Totzonen

: Volumina, in denen keine chemischen Reaktionen ablaufen

⇒ *Erniedrigen* das Volumen V der Reaktionsmasse für Reaktionen

⇒ $\bar{t} \equiv V / \dot{V}$ nimmt ab

Kurzschluss - Strömung: \bar{t} nimmt erheblich ab ⇒ starke Erniedrigung von U_A



\dot{L} : Flüssigkeitsstrom

\dot{G} : Gasstrom

Abb. 5.2 *Realer* Blasensäulen - Reaktor mit Kanalbildung

Kanalbildung

: bewirkt *Kurzschluss - Strömung*

↓
Nachteile auch bei Zweiphasengegenstromprozessen, wie z.B. Rektifikation, Absorption, Extraktion

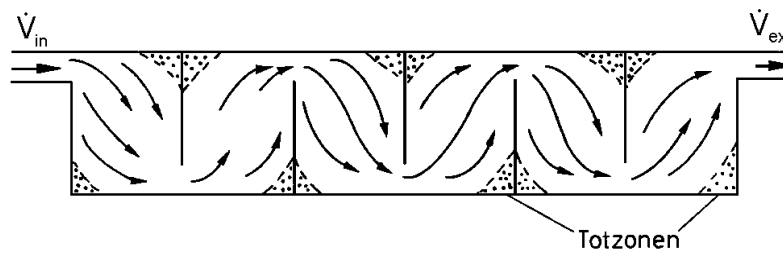


Abb. 5.3 Realer Kammerreaktor mit Totzonen

Totzonen : → Abb. 5.1

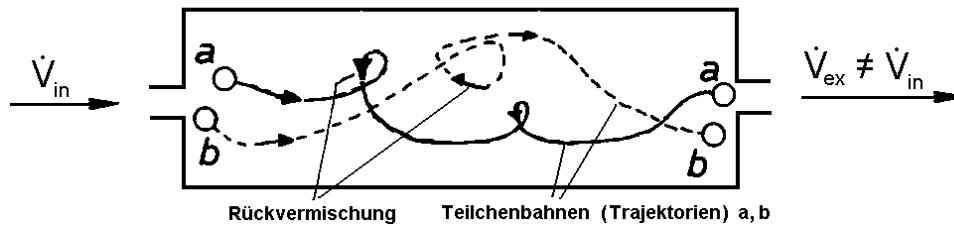


Abb. 5.4 Realer Rohrreaktor (TR oder STR) mit teilweiser Rückvermischung

Rückvermischung : erhöht \bar{t}
 : erniedrigt U_A , weil axiale *Inhomogenität* der Reaktionsmasse *abnimmt* (axiales Konzentrationsprofil $c_A(x)$ wird *flacher*
 Konzentration c_A nimmt ab

5.0.3 Vereinfachende Annahmen

- Stationärer Strömungszustand der Reaktionsmasse im Reaktor
- Fluid bzw. Reaktionsmasse soll *inkompressibel* und auch bei Ablauf chemischer Reaktionen volumenbeständig sein, d.h. es soll gelten:
 $\rho = \text{const.}, \varepsilon = 0, V = \text{const.}, \text{d.h. } \bar{t} = \tau$
- am Reaktoreintritt ("in") und -austritt ("ex") erfolgt Stofftransport allein durch *erzwungene Konvektion*, nicht durch Diffusion oder Dispersion (→ Dispersionsmodell)
- die einzeln den Reaktor durchströmenden Volumenelemente sollen voneinander unterscheidbar sein (→ Kap. 5.0.4)

5.0.4 Markierungssubstanzen

Die Markierungssubstanzen (Tracer, Spurenstoffe) zur experimentellen Bestimmung von $E(t)$, $F(t)$ sollten folgende Eigenschaften aufweisen:

- Viskosität und Dichte des Tracers müssen mit denen der Reaktionsmasse bzw. Reaktorinhalts übereinstimmen, d.h. es soll kein Einfluss des Tracers auf die *physikalischen* Eigenschaften der Reaktionsmasse vorliegen
- Tracerzugabe: isokinetisch, damit Strömungszustand erhalten bleibt
- Diffusionskoeffizient D_i des Tracers: möglichst klein
- chemisch inert
- keine Adsorption mit Reaktorteilen
- in sehr geringen Konzentrationen einfach messbar
 ⇒ Tracer sind Stoffe, die sich von der *Reaktionsmasse unterscheiden*, durch z.B.:
 - Radioaktivität
 - elektrische und thermische Leitfähigkeit
 - das Absorptionsspektrum (→ Farbstoff - Tracer)

5.1 Verweilzeitspektrum (Verweilzeitdichtefunktion)

5.1.1 Definitionen

$$E(t) \equiv \frac{\dot{n}_{T,\text{ex}}(t)}{n_{T,\text{in}}} = \frac{\dot{V} c_{T,\text{ex}}(t)}{\int_0^{\infty} \dot{V} c_{T,\text{ex}}(t) dt} = \frac{c_{T,\text{ex}}(t)}{\int_0^{\infty} c_{T,\text{ex}}(t) dt} \equiv \frac{c_{T,\text{ex}}(t)}{n_{T,\text{in}} / \dot{V}} \equiv \frac{c_{T,\text{ex}}(t)}{\bar{t} c_{T,\text{in}}} \quad (5.1.1a)$$

$E(t)$	[1/s]	: Anteil des Stoffmengenstroms an Tracer T am Austritt des Reaktors pro Zeiteinheit; Verweilzeitspektrum, -dichtefunktion oder -verteilung
t	[s]	: Verweilzeit
$\dot{n}_{T,\text{ex}}$	[mol/s]	: Stoffmengenstrom des Tracers am <i>Austritt</i> des Reaktors
$n_{T,\text{in}}$	[mol]	: Stoffmenge an Tracer am <i>Eintritt</i> des Reaktors

$$c_{T,\text{in}} = \frac{n_{T,\text{in}}}{V}, \quad c_{T,\text{ex}} = \frac{\dot{n}_{T,\text{ex}}}{\dot{V}}$$

oder

$$E(t) = \frac{c_{T,\text{ex}}(t)}{n_{T,\text{in}} / \dot{V}} \equiv \frac{C_{\text{Pulse}}}{\tau} \equiv \frac{dF(t)}{dt} \quad (5.1.1b)$$

$F(t)$: Summenkurve (\rightarrow Kap. 5.2.1)
c_T	: Konzentration einer Tracersubstanz
$\Delta t \leq 10^{-2} \tau$: <i>kurzes Zeitintervall</i> , innerhalb dessen die Markierungssubstanz stoßartig in den Reaktor injiziert wird (Eingabezeit) um $E(t)$ zu messen [s. Kap. 5.1.2]
τ	: Raumzeit; $\tau \equiv V / \dot{V}_{\text{in}}$
$E(t)dt$: <u>Wahrscheinlichkeit</u> dafür, dass ein zur Zeit $t = 0$ in den Reaktionsraum eintretendes Teilchen den Reaktor im <i>Zeitintervall</i> t bis $t + dt$ wieder <i>verlässt</i> , d.h. die Verweilzeit zwischen t und $t + dt$ liegt.
$E(t)$	Wahrscheinlichkeitsdichte

oder:
Anteil der eingebrachten Moleküle, die sich am *Reaktoraustritt* befinden, d.h. die sich eine Zeit zwischen t und $t + dt$ im Reaktor aufgehalten haben, die also die Verweilzeit zwischen t und $t + dt$ besitzen
 $\Rightarrow E(t)$ ist *äußere Altersdichtefunktion*, d.h. *Altersverteilung* der Volumenelemente am Reaktoraustritt ("ex"), die den Reaktor verlassen haben

Vergleich (Analogie) mit Bevölkerungsstatistik : „Alter“ als charakteristisches Merkmal des Individuums

- Altersverteilung der Lebenden (Alterspyramide) : $\triangleq I(t)$ *innere* Altersverteilung
- Altersverteilung der Verstorbenen : $\triangleq E(t)$ *äußere* Altersverteilung

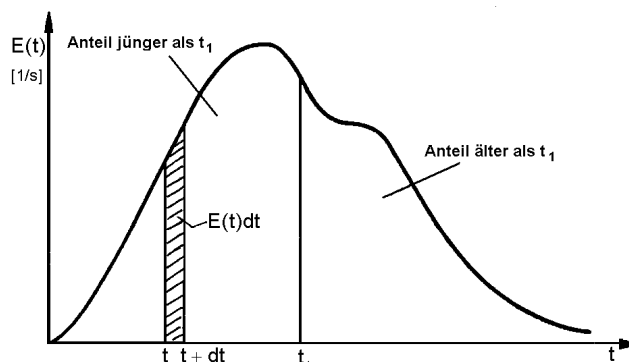


Abb. 5.5 *äußere* Altersverteilung am Reaktoraustritt, Verweilzeit - Verteilung bzw. Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ von Volumenelementen, die den Reaktor verlassen haben

Es gelten die Beziehungen:

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

↓

folgt aus Gl. (5.1.1b)

: die Wahrscheinlichkeit $E(t)dt$, dass alle Volumenelemente (die zum Zeitpunkt $t = 0$ zugeführt wurden) den Reaktor wieder verlassen haben, ist nach einer Beobachtungsdauer $t \rightarrow \infty$ gleich eins.

$$\int_0^{t_1} E(t) dt$$

: Anteil des Fluids, der am Reaktoraustritt ("ex") *jünger* als t_1 ist

$$\int_{t_1}^{\infty} E(t) dt = 1 - \int_0^{t_1} E(t) dt$$

: Anteil des Fluids, der am Reaktoraustritt ("ex") *älter* als t_1 ist

Innere Altersverteilung (innere Altersdichtefunktion) $I(t)$:

$$I(t) \equiv \frac{n_{T,in} - n_{T,ex}}{n_{T,in} dt} = \frac{c_{T,in} - c_{T,ex}}{n_{T,in} / \dot{V}} = \frac{c_{T,in} - c_{T,ex}}{c_{T,in} \tau} = \frac{(\Delta c_T) \text{ im Reaktor}}{c_{T,in} dt} \quad \text{mit } \tau \equiv V / \dot{V}_{in}$$

$I(t) dt$: Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein zur Zeit $t = 0$ in den Reaktor eintretendes Volumenelement bzw. Teilchen sich zur Zeit t noch *im* Reaktor befindet

$I(t)$ [1/s] : Anteil der gesamten Stoffmenge an Tracer T im Reaktor pro Zeiteinheit

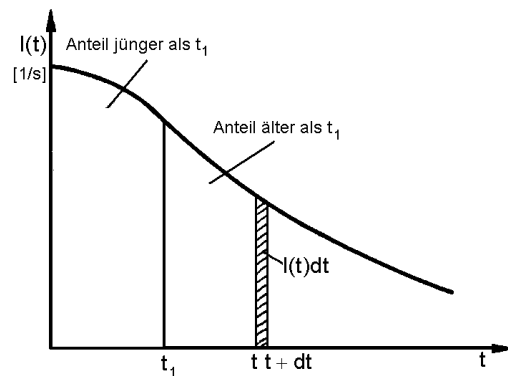


Abb. 5.6 Innere Altersverteilung $I(t)$ von Volumenelementen, die sich *im* Reaktor aufhalten

$$\int_0^{\infty} I(t) dt = 1$$

$$\int_0^{t_1} I(t) dt$$

: Anteil der Reaktionsmasse bzw. Fluids der *jünger* als t_1 ist

$$\int_{t_1}^{\infty} I(t) dt = 1 - \int_0^{t_1} I(t) dt$$

: Anteil der Reaktionsmasse bzw. Fluids der *älter* als t_1 ist

Zwischen der *inneren* Altersverteilung $I(t)$ und der *äußeren* Altersverteilung $E(t)$ besteht der Zusammenhang:

$$\tau I(t) = 1 - \int_0^t E(t) dt \equiv 1 - F(t) \quad (5.1.2a)$$

oder

$$E(t) = -\tau \frac{dI(t)}{dt} \quad (5.1.2b)$$

$$\text{mit } \tau \equiv \frac{V}{\dot{V}_{\text{in}}} : (\text{mittlere}) \text{ hydrodynamische Verweilzeit (Raumzeit)} (\rightarrow \text{Kap. 4.0.5}) \quad (5.1.2c)$$

Zum Vergleich von Reaktoren unterschiedlicher Größe (V) und unterschiedlicher Durchsätze (\dot{V}) ist es zweckmäßig die *dimensionslose Verweilzeit* θ einzuführen:

$$\theta \equiv \frac{t}{\bar{t}} \equiv \frac{\text{Verweilzeit}}{\text{mittlere Verweilzeit}} \quad (5.1.3)$$

Mit Gl. (5.1.3) gilt:

$$E(\theta) = \bar{t} E(t) \quad \text{Herleitung: } \rightarrow \text{Gl. (5.3.2f)} \quad (5.1.4a)$$

$$I(\theta) = \bar{t} I(t) \quad (5.1.4b)$$

$$E(\theta) = -\frac{dI(\theta)}{d\theta} \quad (5.1.4c)$$

■ *Kenngrößen* der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$

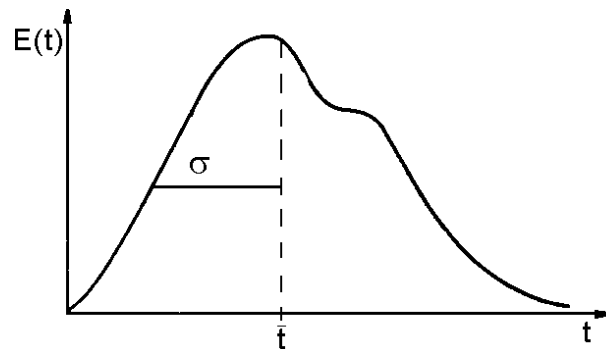


Abb. 5.7 1. und 2. Moment der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$: \bar{t} und σ^2

1. *Moment* der Verteilungsdichtefunktion $E(t)$:

$$\bar{t} \equiv \int_0^{\infty} t E(t) dt = \frac{V}{\dot{V}} \quad (5.1.5a)$$

\bar{t} [s] : Lage der Verteilung, arithmetischer Mittelwert, Erwartungswert, *mittlere* Verweilzeit

Außerdem gilt mit den in Kap. 5.0.3 beschriebenen Näherungen ($\varepsilon = 0$, $\dot{V} = \text{const.}$):

$$\bar{t} \equiv \frac{V}{\dot{V}} = \frac{V}{\dot{V}_{\text{in}}} \equiv \tau \quad \Rightarrow \quad \theta \equiv \frac{t}{\bar{t}} \equiv \frac{t}{\tau} \quad (5.1.5b)$$

$$\bar{t} = \tau \quad \text{für } \varepsilon = 0, \dot{V} = \text{const.} : \text{mittlere Verweilzeit} \equiv \text{mittlere hydrodynamische Verweilzeit (Raumzeit)} \quad (5.1.5c)$$

$\bar{t} \neq \tau$ für $\varepsilon \neq 0$, $\dot{V} \neq \text{const.}$: mittl. Verweilzeit \neq mittl. hydrodynamische Verweilzeit (Raumzeit)

\hookrightarrow z.B. Gl.(4.2.9a): $\bar{t} = \tau / (1 + \varepsilon U_A)$

Aus der Gl. (5.1.5a) folgt mit Gl. (5.1.1a) für \bar{t} für das 1. Moment:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t c_{T,\text{ex}}(t) dt}{\int_0^{\infty} c_{T,\text{ex}}(t) dt} \quad (5.1.5d)$$

Bemerkung zu Gl. (5.1.5d):

Ermittlung von \bar{t} allein aus *gemessenen* Konzentrationsverläufen $c_{T,ex}(t)$

2. (Zentrales) Moment von $E(t)$:

$$\sigma^2 \equiv \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - \bar{t}^2 \quad (5.1.6a)$$

σ [s] : Maß für die *Streuung* der Verweilzeitverteilung $E(t)$ um den Erwartungswert \bar{t} ,
Breite der Verweilzeitverteilung, Standardabweichung

σ^2 [s²] : *Varianz* bzw. *Dispersion* um den Mittelwert \bar{t} , 2. Moment

Aus Gl. (5.1.6a) folgt mit Gl. (5.1.1a) für das 2. Moment:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 c_{T,ex}(t) dt}{\int_0^{\infty} c_{T,ex}(t) dt} - \bar{t}^2 \quad (5.1.6b)$$

Bemerkung zu Gl. (5.1.6b):

Ermittlung von σ erfolgt allein aus *gemessenen* Konzentrationsverläufen $c_{T,ex}(t)$

\bar{t} (1. Moment) und σ^2 (2. Moment) bestimmen $E(t)$ häufig hinreichend genau.

5.1.2 Experimentelle Bestimmung

Zur *experimentellen* Bestimmung von $E(t)$ wird am Eintritt ("in") ein *Eingangssignal* (z.B. Konzentration $c_{T,in}$ eines Tracers) aufgezwungen. Dann wird am Reaktoraustritt ("ex") ein *Ausgangssignal* (Antwort, Übergangsfunktion $c_{T,ex}(t)$) gemessen, das durch die Veränderung des Eingangssignals, hervorgerufen durch das *Reaktorsystem*, bedingt ist :

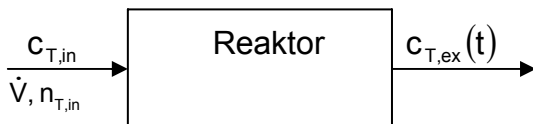


Abb. 5.8 Schematische Darstellung eines chemischen Reaktors zur Bestimmung von $E(t)$

Eingangsfunktionen:

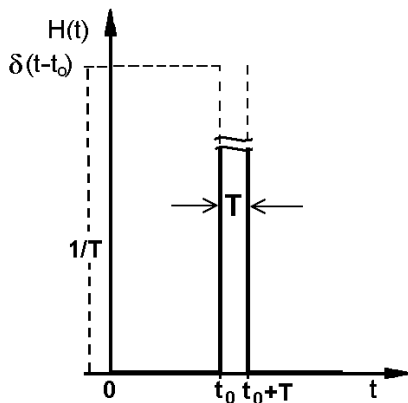
- *Pulsfunktion*
- *Sprungfunktion*
- *sinusförmige Funktion*
- *Zufallsfunktion*

*Ausgangsfunktionen; Antworten, Antwortkurve
Antwortfunktion oder Übergangsfunktion*

- $E(t)$
- $F(t)$

■ Ideale *Pulsfunktion* als Eingangsfunktion

Dirac'sche Deltafunktion (Nadelfunktion, Impulsfunktion, Pulsfunktion): $\delta(t)$



$$\delta(t - t_0) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{T} [H(t - t_0) - H(t - t_0 - T)]$$

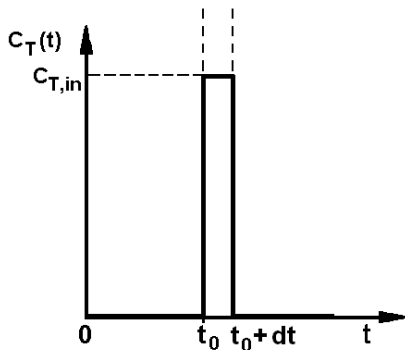
$\delta(t - t_0)$: als Grenzfall eines *Rechteckimpulses* (d.h. Überlagerung von zwei *Heaviside*-schen Sprungfunktionen) der Breite T mit der Höhe $1/T$ bei $t = t_0$ interpretierbar

$H(t - t_0)$: *Heaviside* - Sprung- bzw. *Einheits*-funktion (→ Abb. 5.13)

$t = t_0, T \rightarrow 0$: $\delta(t - t_0) \rightarrow \infty$

$t \neq t_0 \neq 0$: $\delta(t - t_0) \rightarrow 0$

mit $\int_0^{\infty} \delta(t - t_0) dt = 1$



$$c_T(t) = \delta(t - t_0) c_{T,in}$$

$t = t_0$: $c_T(t) \rightarrow \infty$, da $\delta \rightarrow \infty$

$t \neq t_0$: $c_T(t) \rightarrow 0$, da $\delta \rightarrow 0$

Experimentell wird $\delta(t)$ durch eine Stoß(Puls) - Markierung realisiert (näherungsweise):

In den Zulauf des Reaktors wird innerhalb der Zeit $dt \approx \Delta t < 10^{-2} \bar{t}$ *stoßartig (Puls - oder Dirac - Signal)* eine *Markierungssubstanz*, z.B. Farbstoff oder radioaktiver Indikator, mit der (kleinen) Konzentration $c_{T,in}$ injiziert. Die Konzentration $c_{T,ex}(t)$ am Austritt des Reaktors wird als Funktion der Zeit t gemessen. Dieses Vorgehen kann *regelungstechnisch* behandelt werden: als Eingangssignal in den Reaktor wird die Stoßfunktion (Puls - Signal) einer Markierungssubstanz betrachtet, als Ausgangssignal (Antwortfunktion) wird die Konzentration $c_{T,ex}(t)$ betrachtet.

$dt \approx \Delta t$: Eingabezeit

• Antwortfunktion (experimentell bestimmbar) ist:

$$C(t) \equiv \frac{c_{T,ex}(t)}{c_{T,in}} \tag{5.1.7}$$

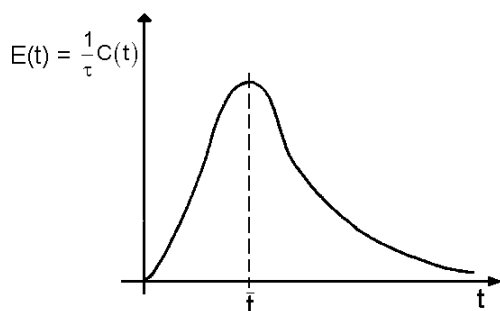


Abb. 5.9 Experimentelle $\frac{1}{\tau} C(t)$ - Kurve zur Ermittlung von \bar{t} nach Gl. (5.1.10a)

Es lässt sich zeigen, dass gilt (\rightarrow Gl. (5.1.1b)):

$$E(t) = \frac{1}{\tau} C(t) \quad (5.1.8)$$

Herleitung von Gl. (5.1.8):

Im Zeitintervall Δt werden $n_{T,in}$ Mole des Tracers zugegeben. Die maximale, mittlere Konzentration $c_{T,in}$ ist dann:

$$c_{T,in} = \frac{n_{T,in}}{V} \quad (5.1.9a)$$

wird die Spurstoff - Konzentration $c_{T,ex} \equiv \frac{\dot{n}_{T,ex}(t)}{\dot{V}} \equiv \frac{\dot{n}_{T,in}(t)}{\dot{V}}$ am Reaktoraustritt ("ex") gemessen, dann lässt sich für $n_{T,in}$ formulieren:

$$n_{T,in} = \int_0^{\infty} \dot{V} c_{T,ex}(t) dt \quad (5.1.9b)$$

Gln. (5.1.9a, b) in Gl. (5.1.7) ergibt:

$$C(t) = \frac{c_{T,ex}(t)}{\int_0^{\infty} \frac{\dot{V}}{V} c_{T,ex}(t) dt} \quad (5.1.9c)$$

oder mit $\dot{V} = \dot{V}_{in}$ und $\tau \equiv \frac{V}{\dot{V}_{in}}$

$$C(t) = \tau \frac{c_{T,x}(t)}{\int_0^{\infty} c_{T,ex}(t) dt} \quad (5.1.9d)$$

Aus Gl. (5.1.1a) folgt für $E(t)$ mit Gl. (5.1.9b):

$$E(t) \equiv \frac{\dot{n}_{T,ex}(t)}{n_{T,in}} = \frac{\dot{V} c_{T,ex}(t)}{\int_0^{\infty} \dot{V} c_{T,ex}(t) dt} \equiv \frac{c_{T,ex}(t)}{\int_0^{\infty} c_{T,ex}(t) dt} \quad (5.1.9e)$$

Infolge $\dot{V} = \dot{V}_{in} = \text{const.}$ ergibt sich aus dem Vergleich von Gl. (5.1.9e) und Gl. (5.1.9d) die Beziehung:

$$C(t) = \tau E(t) \quad (\hat{=} \text{ Gl. (5.1.8)})$$

Aus der Antwort $C(t)$ auf eine *Diracsche* Pulsmarkierung $\delta(t)$ für $t_0 = 0$ erhält man die *mittlere Verweilzeit* \bar{t} aus den Gln. (5.1.5a) und (5.1.9e) zu:

$$\bar{t} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} t C(t) dt \quad (5.1.10a)$$

In dimensionsloser Form folgt nach Gl. (5.1.3) für \bar{t} nach Gl. (5.1.5a):

$$\bar{\theta} \equiv \frac{\bar{t}}{t} = \int_0^{\infty} \theta E(\theta) d\theta \quad : \text{ dimensionslose } \textit{mittlere} \textit{ Verweilzeit}; \bar{\theta} = 1 \quad (5.1.10b)$$

Entsprechende Beziehungen mit $C(t)$ erhält man für die Varianz σ um den Mittelwert \bar{t} :
 \rightarrow Gl. (5.1.6b), die aus Gl. (5.1.6a) mit Gl. (5.1.9e) folgt.

In dimensionsloser Form gilt:

$$\sigma_{\theta}^2 \equiv \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} \quad (5.1.11)$$

■ *reale* Eingangsfunktion

die *ideale* Eingangsfunktion (Pulsfunktion) $\delta(t)$ ist i. a. nicht einfach zu realisieren \Rightarrow es entsteht die Frage, wie eine *beliebige*, d.h. experimentell realisierbare Störung (Eingangssignal) $x(t)$ durch den Reaktor beeinflusst wird und wie aus der gemessenen Antwortfunktion $y(t)$ die Verteilungsfunktionen $E(t)$ resultieren \Rightarrow Es lässt sich zeigen, dass y aus der *Faltung* von x mit E hervorgeht:

$$y(t) = \int_0^t x(t_1) * E(t - t_1) dt \quad (5.1.12)$$

x, y : normiertes Eingangs-, Ausgangssignal
 t_1 : Verweilzeit des Spurstoffes, bedingt durch die Volumenelemente, die den Reaktor in der Zeit t_1 verlassen

Ermittlung von E : *mathematisch* durch *Entfaltung* der Gl. (5.1.12)

Experimentelle Ermittlung von E , bei einer realen Pulsfunktion:

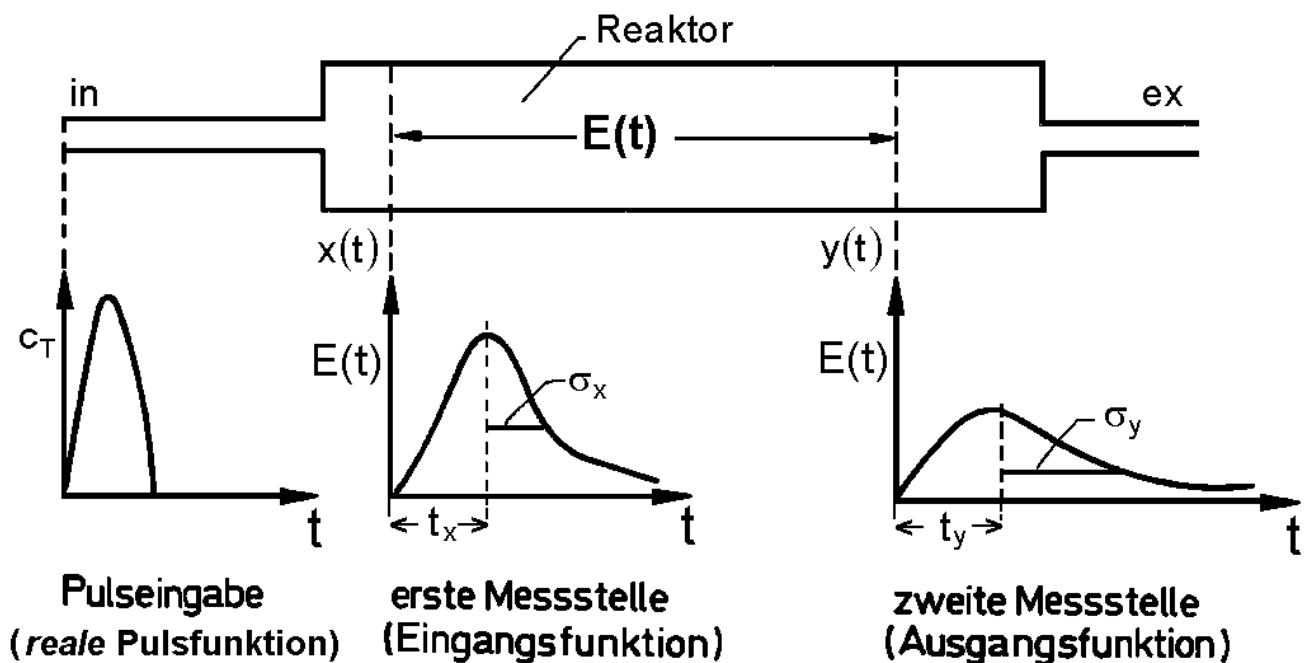


Abb. 5.10 Zur Bestimmung von \bar{t} und σ^2 nach der Methode der Messung an zwei Stellen x, y im Reaktor (Aris, 1959)

Ist der Reaktor bezüglich der Dispersion beidseitig offen (\rightarrow Dispersionsmodell) dann gilt:

$$\bar{t} = \bar{t}_y - \bar{t}_x \quad \text{und} \\ \sigma^2 = \sigma_y^2 - \sigma_x^2 ; \quad \sigma \neq \sigma_y - \sigma_x$$

5.2 Verweilzeit - Summenkurve (Übergangsfunktion)

5.2.1 Definitionen

Aus den Gln. (5.1.1) und (5.1.8) folgt:

$$F(t) \equiv \int_0^t E(t) dt = \frac{c_{T,ex}(t)}{c_{T,in}} = \tau E(t) = C(t) = \tau \frac{dF}{dt} \quad (5.2.1)$$

F - Kurve nach *Danckwerts* (1953);

F(t) : Anteil der in den Reaktor eingebrachten Moleküle der Markierungssubstanz, der den Reaktor *bis zur Zeit t* wieder verlassen hat; Verweilzeit - Summenkurve, Übergangsfunktion
 oder : der Anteil der eingebrachten Moleküle im Reaktoraustritt, der eine Zeit *kleiner als t* im Reaktor verbracht hat

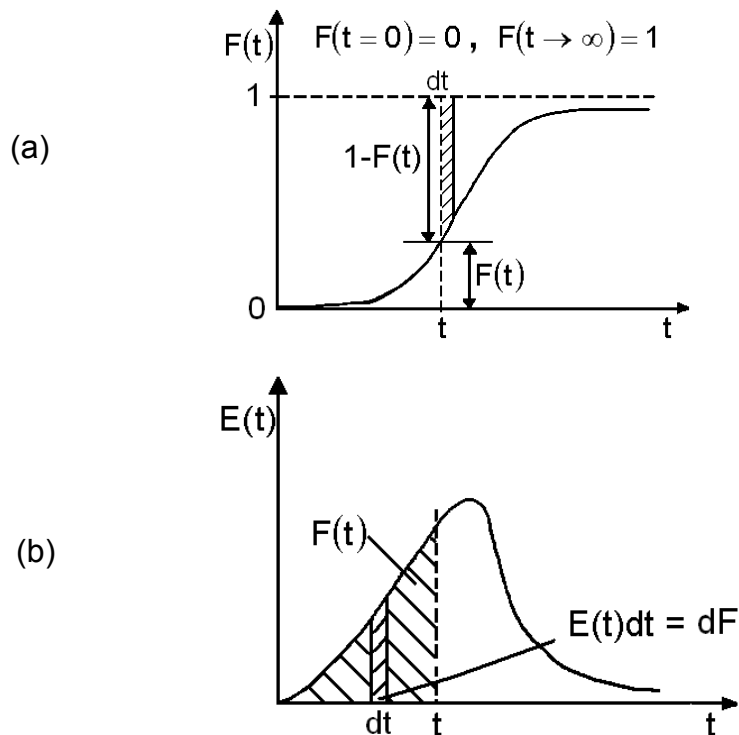


Abb. 5.11 (a) Verweilzeit - Summenkurve $F(t)$ und (b) Verweilzeitverteilung $E(t)$

Es lässt sich zeigen, dass folgende Zusammenhänge bestehen:

Zeit t	normierte Verweilzeit ($\theta = t / \bar{t}$)
$F(t) + \tau I(t) = 1$	$F(\theta) + I(\theta) = 1$
$C(t) = \tau E(t) = \tau dF / dt$	$C = E(\theta) = dF / d\theta$
$F(t) = \int_0^t E(t) dt = C(t)$	$F(\theta) = \int_0^\theta E d\theta$
	$E(\theta) = \bar{t} E(t)$
	$I(\theta) = \bar{t} I(t)$
	$F(\theta) = F(t), C(\theta) = C(t)$

Tab. 5.1 Zusammenhänge zwischen der Verweilzeitdichtefunktion E und Verweilzeit - Summenkurve F

■ **Kenngößen der Verweilzeit - Summenkurve F(t)**

1. *Moment* von F(t) liefert \bar{t} :

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt = \int_0^1 t dF \quad [\text{Gl. (5.1.5a) und Tab. 5.1}] \quad (5.2.2a)$$

oder, da aus messtechnischen Gründen, eine Integration über die Zeit t vorteilhaft ist:

$$\bar{t} = \int_0^1 t dF = \int_0^{\infty} \underbrace{(1 - F(t))}_{(\text{Abb.5.11a})} dt \quad , \rightarrow \text{Abb. (5.14a)} \quad (5.2.2b)$$

2. *Moment* von F(t) liefert σ^2 :

aus Gl. (5.1.6a) und Tab. 5.1 folgt:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt = \int_0^1 (t - \bar{t})^2 dF \quad (5.2.3a)$$

oder

$$\sigma^2 = 2 \int_0^{\infty} (1 - F(t)) \left(t - \frac{\bar{t}}{2}\right) dt \quad (5.2.3b)$$

5.2.2. Experimentelle Bestimmung

■ **Stufenmarkierung / Verdrängungsmarkierung:**

In den Zulaufstrom (am Eintritt "in") des Reaktors wird die *konstante* Konzentration $c_{T,in}$ an Tracer - Substanz (z.B. Elektrolyt, radioaktiver Tracer, Farbstoff) *nicht* einmalig, sondern von $t = 0$ an *sprunghaft* (\rightarrow Sprungfunktion), kontinuierlich und mit konstanter Geschwindigkeit zugegeben. Am Austritt "ex" des Reaktors wird $c_{T,ex}(t)$ des Tracers *kontinuierlich* gemessen:

$\Rightarrow F(t) \equiv \frac{c_{T,ex}(t)}{c_{T,in}}$, ist viel einfacher zu messen als E(t)

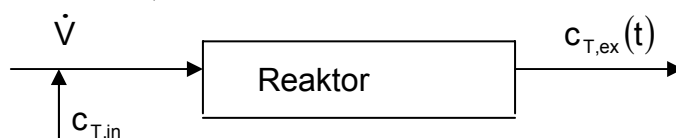


Abb. 5.12 Messprinzip zur Bestimmung der Stufenmarkierung

- *Heavisidesche* - Sprungfunktion $H(t - t_0)$ als *Eingangsfunktion* (Step input) bzw. als Einheitsfunktion bei $t = t_0$

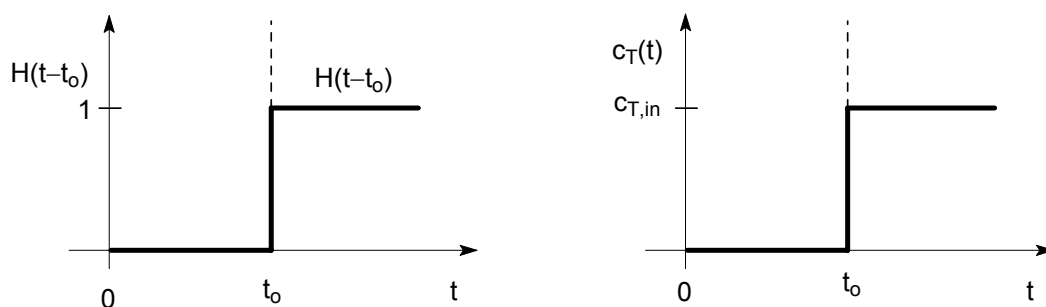


Abb. 5.13 Heaviside - Sprungfunktion $H(t-t_0)$ als Einheits- (Eingangs)Funktion

$$c_T(t) = H(t-t_0)c_{T,in}$$

$$\begin{aligned} t = t_0 & : c_T(t) = c_{T,in}, \text{ da } H(t = t_0) = 1 \\ t < t_0 & : c_T(t) = 0, \text{ da } H = 0 \\ t > t_0 & : c_T(t) = c_{T,in}, \text{ da } H = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t < t_0 & \quad H(t-t_0) = 0 & \quad F = 0 \\ t = t_0 & \quad \frac{d}{dt}H(t-t_0) = \delta(t-t_0) & \quad F = \delta(t-t_0) \\ t > t_0 & \quad H(t-t_0) = 1 & \quad F = 1 \end{aligned}$$

- Antwortfunktion (F(t)): Verweilzeit - Summenkurve

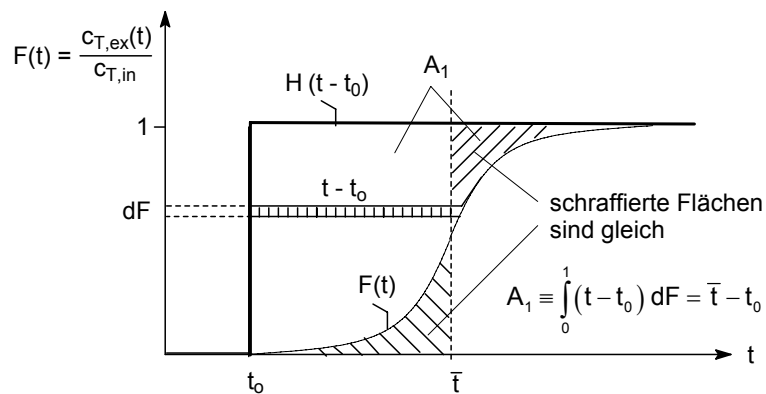


Abb. 5.14a F(t) - Kurve zur Ermittlung von \bar{t} aus Fläche A_1 , d.h. $\bar{t} = A_1 + t_0$

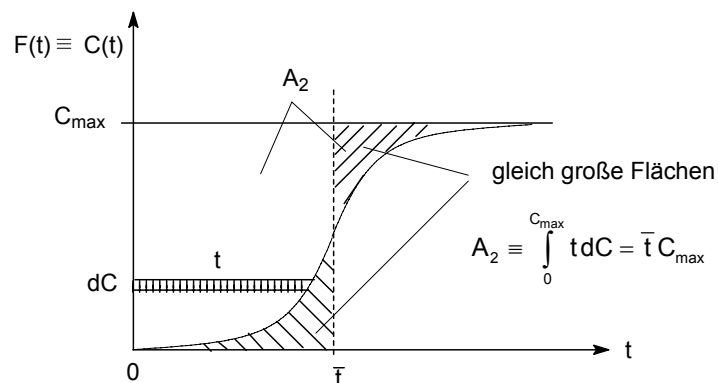


Abb. 5.14b C(t) - Kurve zur Ermittlung von \bar{t} aus Fläche A_2 , d.h. $\bar{t} = A_2/C_{max}$

5.3 Verweilzeitverhalten *idealer* Reaktoren

5.3.1 Übersicht

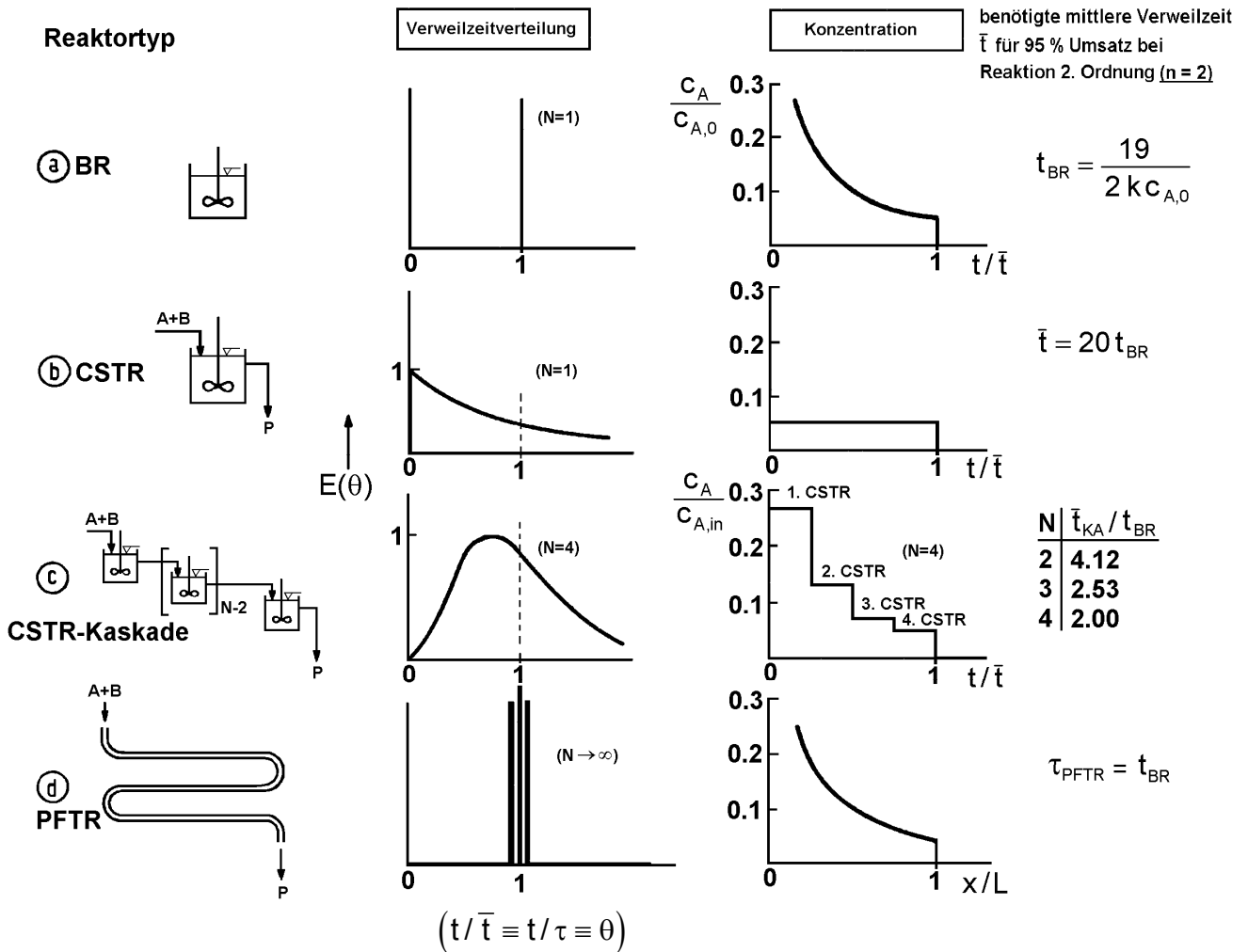
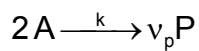


Abb. 5.15 Verweilzeitverhalten *idealer* Reaktoren

- a) BR
- b) CSTR
- c) CSTR-Kaskade
- d) PFTR ($\bar{t} = \tau$)

BR



$$\frac{dc_A}{dt} = -2kc_A^2 \Rightarrow \frac{c_A(t)}{c_{A,0}} = \frac{1}{1+2c_{A,0}kt}$$

mit $U_A(t) \equiv 1 - \frac{c_A(t)}{c_{A,0}} = 0.95$ folgt

$$t \equiv t_{BR} = \frac{19}{2kc_{A,0}} \tag{5.3.1a}$$

CSTR

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{c_{A,in}}{\bar{t}} - \frac{c_{A,ex}}{\bar{t}} - 2kc_{A,ex}^2 = 0 \tag{5.3.1b}$$

mit $\frac{c_{A,ex}}{c_{A,in}} = 1 - 0.95 = 0.05$ folgt aus Gl. (5.3.1b)

$$2k c_{A,in} \bar{t} = 380; \quad \text{mit } c_{A,0} = c_{A,in} \text{ und } \bar{t} \equiv \bar{t}_{CSTR} \text{ folgt aus Gln. (5.3.1a,c):} \quad (5.3.1c)$$

$$\bar{t}_{CSTR} = 20 t_{BR}$$

PFTR ($\epsilon = 0$) d.h. $\bar{t} = \tau$ aus $\bar{t} = \tau / (1 + \epsilon U_A)$

$$\frac{c_A(\bar{t}_{PFTR})}{c_{A,in}} = \frac{1}{1 + 2 c_{A,in} k \bar{t}_{PFTR}} = \frac{1}{20} \quad (5.3.1d)$$

oder

$$\bar{t}_{PFTR} = \frac{19}{2 c_{A,in} k} \quad (5.3.1e)$$

für $c_{A,in} = c_{A,0}$: $\bar{t}_{PFTR} = \tau_{PFTR} = t_{BR}$

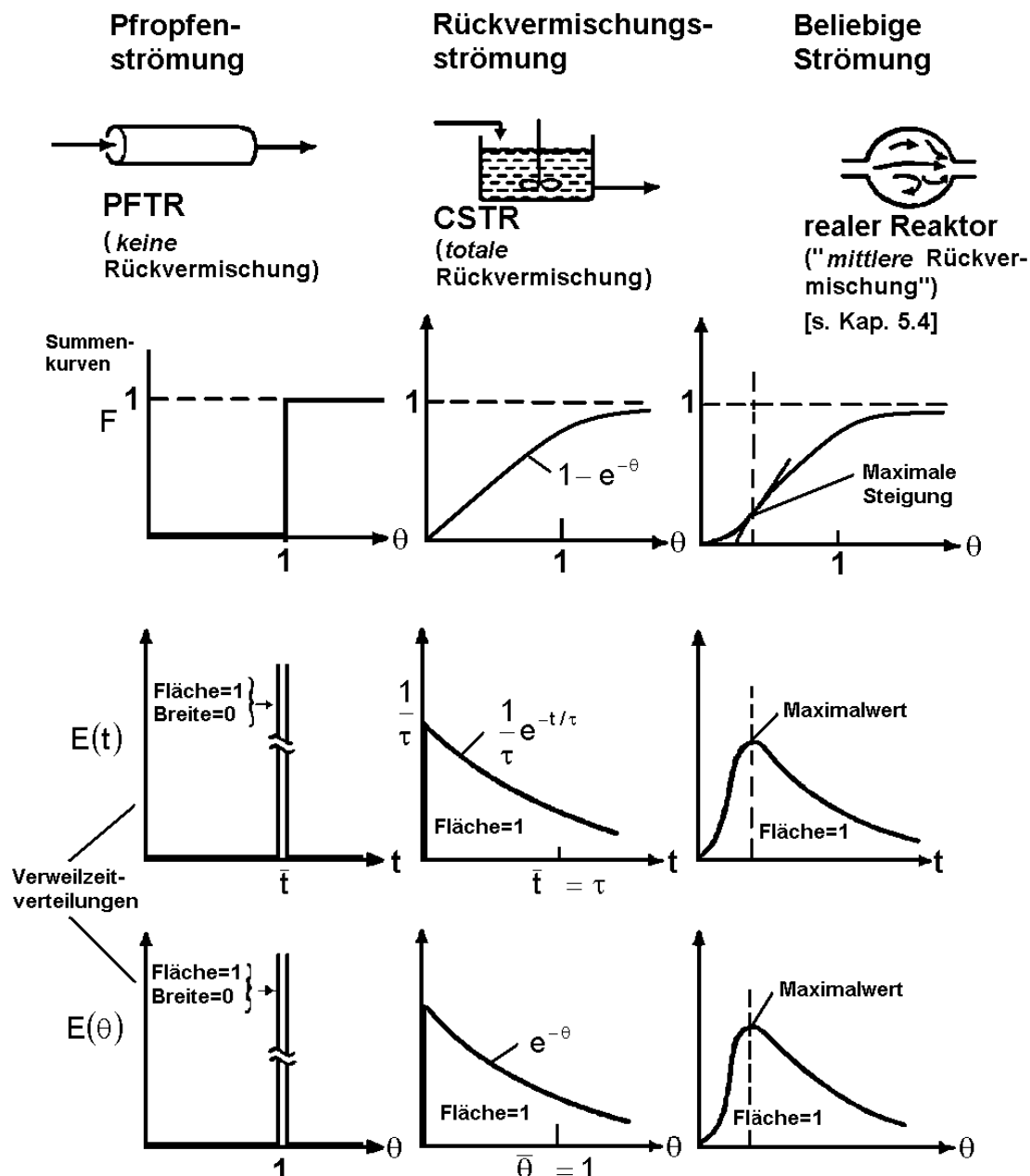


Abb. 5.16 $F(\theta)$ -, $E(t)$ - und $E(\theta)$ - Kurven in *idealen* und *realen* Reaktoren

5.3.2 Verweilzeitmodelle idealer Reaktoren

■ CSTR

Für die *Berechnung* von $F(t)$ bzw. $E(t)$, $E(\theta)$ geht man von der *instationären* Stoffmengenbilanz für die Tracer - Konzentration $c_T(t)$ aus. Der Tracer wird *pulsförmig* (*nicht* kontinuierlich, d.h. $c_{T,in} / \bar{t} \rightarrow 0$) in den vollständig durchmischten CSTR injiziert und soll chemisch inert sein, d.h. es gilt $r = 0$:

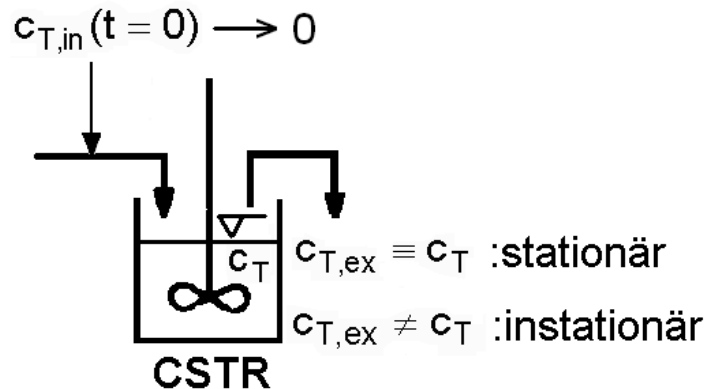


Abb. 5.17 CSTR zur Berechnung von $E(t)$

die Stoffmengenbilanz (Gl. 4.3.7a) vereinfacht sich für $c_A(t) \triangleq c_T(t)$ zu:

$$\frac{dc_T}{dt} = -\frac{c_T}{\bar{t}} + \frac{c_{T,in}}{\bar{t}} \quad (5.3.2a)$$

Abfluss- Zufluss-
term term $\rightarrow 0$

oder

$$\int_{c_{T,in}}^{c_{T,ex}} \frac{dc_T}{c_T} = -\frac{1}{\bar{t}} \int_{t=0}^t dt \quad (5.3.2b)$$

\Rightarrow

$$c_{T,ex}(t) = c_{T,in} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) \quad (5.3.2c)$$

Nach Gl. (5.1.1a) folgt für $E(t)$ mit Gl. (5.3.2c):

$$E(t) = \frac{c_{T,ex}(t)}{\bar{t} c_{T,in}} = \frac{1}{\bar{t}} \exp(-t/\bar{t}) \quad (5.3.2d)$$

Nach Gl. (5.2.1) folgt für $F(t)$ mit Gl. (5.3.2d):

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt = 1 - \exp(-t/\bar{t}) \quad (5.3.2e)$$

Mit $\theta \equiv \frac{t}{\bar{t}}$ folgt aus Gl. (5.3.2d) und Gl. (5.3.2e):

$$\bar{t} E(t) \equiv E(\theta) = \exp(-\theta) \quad \text{und} \quad (5.3.2f)$$

$$F(t) \equiv F(\theta) = 1 - \exp(-\theta) \quad (5.3.2g)$$

■ PFTR

Der PFTR (Rückvermischung = 0) wirkt allein als Verzögerungsglied, d.h. er verändert die Form des Eingangssignals nicht:

⇒ für eine Pulsfunktion $\delta(t)$ als Eingangssignal ergibt sich als Antwortfunktion

für $E(t)$ die gleiche Pulsfunktion mit der Zeitverschiebung \bar{t} :

$$E(t) = \delta(t - \bar{t}) \quad (5.3.3a)$$

oder

$$E(\theta) = \delta(\theta - 1) \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} \theta = 1 : E(\theta) \rightarrow \infty \\ \text{alle } \theta \neq 1 : E(\theta) = 0 \end{array} \quad (5.3.3b)$$

Entsprechende Beziehungen gelten für $F(t)$ bzw. $F(\theta)$:

$$\begin{array}{lll} F(t) = 1 & \text{für } t > \bar{t} & H(t - \bar{t}) = 1 \\ F(t) = 0 & \text{für } t < \bar{t} & H(t - \bar{t}) = 0 \end{array} \quad (5.3.4a)$$

oder

$$\begin{array}{lll} F(\theta) = 1 & \text{für } \theta > 1 & H(\theta - 1) = 1 \\ F(\theta) = 0 & \text{für } \theta < 1 & H(\theta - 1) = 0 \end{array} \quad (5.3.4b)$$

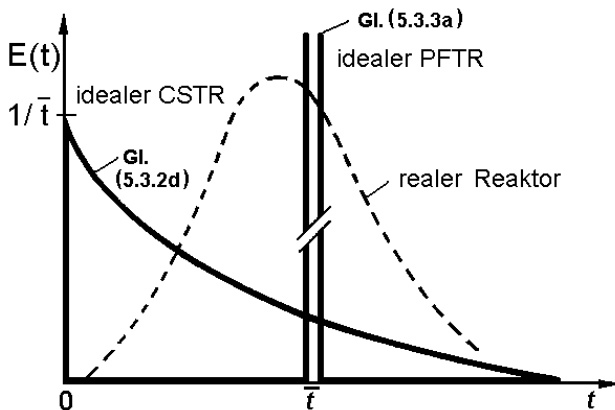


Abb. 5.18 Verweilzeitspektrum $E(t)$ *idealer* Reaktoren im Vergleich zu einem *realen* Reaktor. Der CSTR ($N = 1$) hat die *breiteste* Verweilzeit - Verteilung.

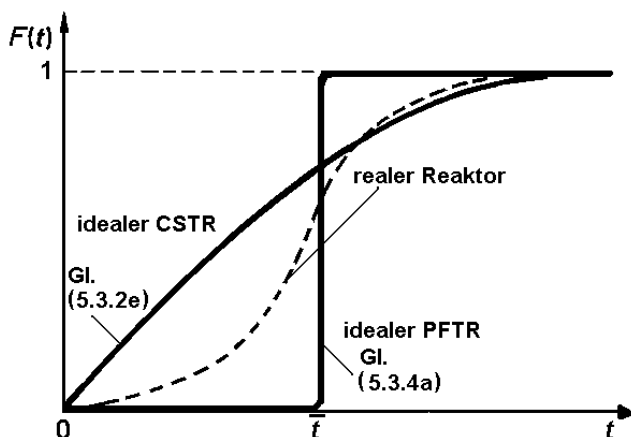


Abb. 5.19 Verweilzeit - Summenkurve $F(t)$ *idealer* Reaktoren im Vergleich zu einem *realen* Reaktor

■ Kaskade aus N CSTRs

Für eine Kaskade aus N gleich großen CSTRs mit $\tau = \bar{t}$ und der dimensionslosen Verweilzeit θ der gesamten Kaskade gilt:

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} = \frac{t}{N \bar{t}_i} \quad \text{mit} \quad \bar{t} = N \bar{t}_i \quad \begin{array}{l} \bar{t} : \text{mittlere Verweilzeit der gesamten Kaskade} \\ \bar{t}_i : \text{mittlere Verweilzeit des Einzel-CSTRs} \end{array} \quad (5.3.5a)$$

ergibt sich für E(t)

$$\bar{t} E(t) = \left(\frac{t}{\bar{t}}\right)^{N-1} \frac{N^N}{(N-1)!} e^{-tN/\bar{t}} \quad \text{und} \quad \sigma^2 = \bar{t}^2/N \quad (5.3.5b)$$

bzw. E(θ):

$$\bar{t} E(t) = E(\theta) = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta) \quad \text{und} \quad \sigma_\theta^2 = 1/N \quad (5.3.5c)$$

Für die Verweilzeit - Summenkurve F(θ) gilt:

$$F(\theta) = 1 - \exp(-N\theta) \left[1 + N\theta + \frac{(N\theta)^2}{2!} + \dots + \frac{(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \right] \quad (5.3.5d)$$

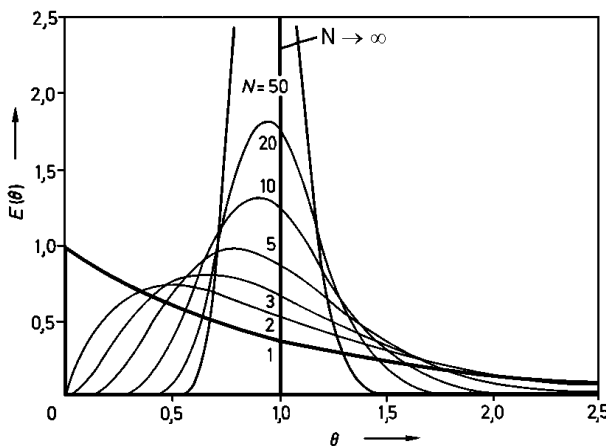


Abb. 5.20 Verweilzeitspektren E(θ) für eine Kaskade aus N CSTRs nach Gl. (5.3.5c) im Vergleich zum PFTR ($N \rightarrow \infty$) und BR sowie PFTR:

- N = 1 : CSTR
- 1 < N < ∞ : Kaskade aus CSTRs
- N $\rightarrow \infty$: PFTR und BR

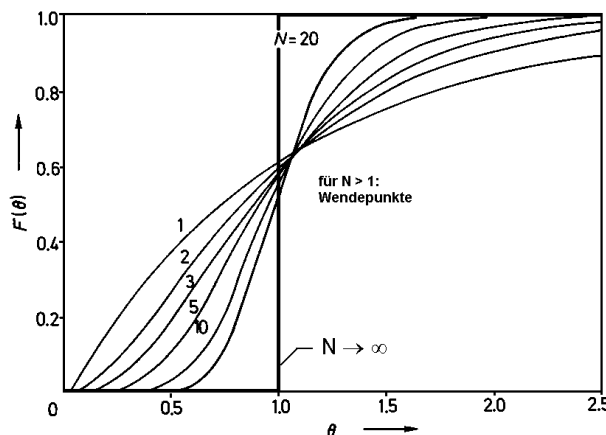


Abb. 5.21 Verweilzeit - Summekurven F(θ) für eine Kaskade aus N CSTRs entsprechend Gl. (5.3.5d) im Vergleich zum PFTR, BRK:

- N = 1 : CSTR
- 1 < N < ∞ : Kaskade aus CSTRs
- N $\rightarrow \infty$: PFTR und BRK

■ laminar durchströmter Rohrreaktor LTR (\neq PFTR)

Der laminar durchströmte Rohrreaktor (LTR) gehört nicht zum idealen Rohrreaktor (PFTR), da die Reaktionsmasse nicht mit einem ebenen Geschwindigkeitsprofil (Pfropfenströmung) wie im PFTR, (\rightarrow Kap. 4.2) sondern mit einem parabolischen Profil $u(r)$ den LTR durchströmt:

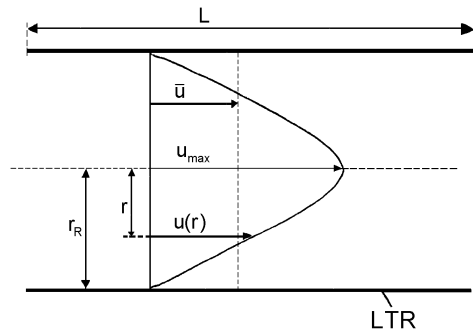


Abb. 5.22 Radiale Geschwindigkeitsprofile $u(r)$ in einem LTR
[Laminar flow Tube Reaktor]

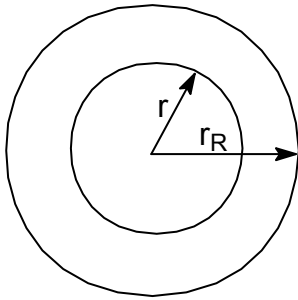


Abb. 5.23 Querschnitt des LTRs

$$\dot{V}(r_R) = \pi r_R^2 \bar{u}(r_R) \quad : \text{maximaler Durchsatz beim Radius } r_R \quad (5.3.6a)$$

$$\dot{V}(r) = \pi r^2 u(r) \quad : \text{Durchsatz beim Radius } r \quad (5.3.6b)$$

Aufgrund des genau bekannten hydrodynamischen Verhaltens des LTR, lässt sich die *Verweilzeit - Verteilung* $E(t)$ bzw. $E(\theta)$ berechnen:

bei Vernachlässigung von Diffusionsvorgängen ergibt sich diese *Verweilzeit - Verteilung* allein aus dem *parabolischen* Geschwindigkeitsprofil

\Rightarrow in jedem Reaktorquerschnitt existiert dasselbe Geschwindigkeitsprofil $u(r)$, wodurch die Fluidelemente eine ganz bestimmte Verweilzeit - Verteilung aufgeprägt erhalten:

Aus dem *Hagen - Poiseuilleschen* Gesetz (für laminare Rohrströmung) ergibt sich für $u(r)$:

$$u(r) = u_{\max} \left(1 - \frac{r^2}{r_R^2} \right) \equiv 2 \bar{u} (1 - y^2) \quad (5.3.7a)$$

mit

$$y \equiv \frac{r}{r_R} \quad \text{und} \quad (5.3.7b)$$

$$\bar{u} \equiv \frac{\dot{V}}{S} \quad \text{sowie} \quad (5.3.7c)$$

$$u_{\max} = 2 \bar{u} \quad (5.3.7d)$$

S : Querschnittsfläche des LTR
 \bar{u} : über S gemittelte Strömungsgeschwindigkeit .

Die Verweilzeit t eines Fluidelementes, das sich mit der Geschwindigkeit u entlang eines bestimmten Stromfadens bewegt, ist mit Gl. (5.3.7a):

$$t \equiv \frac{SL}{Su} = \frac{L}{u_{\max}(1-y^2)} \equiv \frac{t_{\min}}{(1-y^2)} \quad (5.3.8a)$$

mit der *Mindest*-Verweilzeit t_{\min} :

$$t_{\min} \equiv \frac{L}{u_{\max}} = \frac{L}{2\bar{u}} \equiv \frac{1}{2} \bar{t} \quad (5.3.8b)$$

Der Anteil der Gesamtgeschwindigkeit, der sich in der Position r befindet (Abb. 5.23) hat die Verweilzeit t , so dass mit Gln. (5.3.6a und b) folgt:

$$E(t)dt \equiv \frac{d\dot{V}(r)}{\dot{V}(r_R)} = \frac{2r u(r) dr}{r_R^2 \bar{u}} \quad (5.3.9a)$$

Mit Gl. (5.3.7a) folgt aus Gl. (5.3.9a):

$$E(t)dt = 2 \underbrace{\left(1 - \frac{r^2}{r_R^2}\right)}_{u(r)/\bar{u}} \frac{2r dr}{r_R^2} \quad (5.3.9b)$$

Aus Gl. (5.3.8a) folgt:

$$\frac{t_{\min}}{t} = 1 - \left(\frac{r}{r_R}\right)^2 \quad (5.3.10a)$$

oder durch Differentiation:

$$2 \frac{r dr}{r_R^2} = t_{\min} \frac{1}{t^2} dt \quad (5.3.10b)$$

Gln. (5.3.10a und b) in Gl. (5.3.9b) ergibt:

$$E(t)dt = \frac{2t_{\min}^2}{t^3} dt \quad (5.3.11a)$$

oder mit Gl. (5.3.8b):

$$E(t)dt = \frac{\bar{t}^2}{2t^3} dt \quad (5.3.11b)$$

In dimensionsloser Form, d.h. mit

$$\theta \equiv \frac{t}{\bar{t}}$$

folgt aus Gl. (5.3.11b):

$$E(\theta) = \bar{t} E(t) = \frac{\bar{t}^3}{2t^3} = \frac{1}{2} \frac{1}{\theta^3} \quad (\rightarrow \text{Abb. 5.24}) \quad (5.3.11c)$$

Durch Integration resultiert die F - Kurve:

$$F(t) = \int_{t_{\min}}^t E(t) dt \quad (5.3.12a)$$

mit den Gln. (5.3.11b), (5.3.8b) folgt aus Gl. (5.3.12a):

$$F(t) = 1 - \left(\frac{\bar{t}}{2t} \right)^2 \quad (5.3.12b)$$

oder

$$F(\theta) = 1 - \frac{1}{4\theta^2} \quad (5.3.12c)$$

Die ersten Fluidelemente erreichen den Reaktorausgang bei $F(\theta) \geq 0$, d.h. bei $\theta = t/\bar{t} = 1/2$, d.h. nach $t_{\min} = \bar{t}/2$. Die F - Kurve steigt steil an und nähert sich langsam dem Grenzwert $F = 1$.

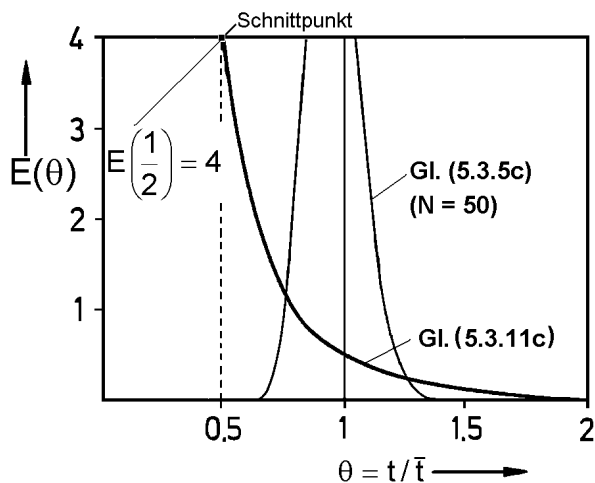


Abb. 5.24 Verweilzeitspektrum $E(\theta)$ nach Gl. (5.3.11c) in einem LTR

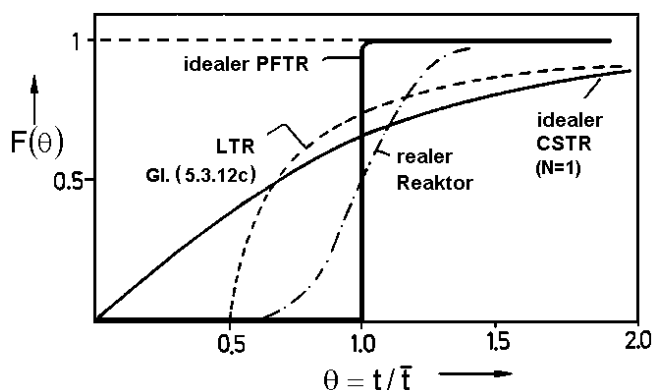


Abb. 5.25 Verweilzeit - Summenkurven $F(\theta)$ nach Gl. (5.3.12c) in einem LTR im Vergleich mit dem idealen PFTR, idealen CSTR und einem realen Reaktor

- Zur messtechnischen Erfassung der Verweilzeit - Verteilung im LTR:
 - stark abhängig von der Art der Tracereingabe und Tracerkonzentrationsmessung, da $u(r) \neq \text{const}$.
 - ⇒
 - $E(\theta)$ bzw. $F(\theta)$ hängen noch von der Messmethode ab.

5.4 Verweilzeitmodelle *realer* Reaktoren

- Die Auswertung von Messungen des Verweilzeitspektrums in *realen* Reaktoren ist nützlich für:
 - die Charakterisierung des vorliegenden Reaktors
 - den Vergleich mit dem Verhalten idealer Reaktoren
 - die Erkennung unerwünschter Kurzschlussströmungen
 - die Erkennung von Totzonen
 - die eventuell durch konstruktive Maßnahmen zu beseitigenden Kurzschlussströmungen und Totzonen
- Bedeutsam für die Modellierung realer Reaktoren ist die:
 - Vermischung der Reaktionsmasse
 der Grad der Vermischung des *realen* Reaktors liegt zwischen dem des PFTR und dem des CSTR
 ⇒
 Die *Verweilzeitmodelle* ermöglichen, zusammen mit dem reaktionskinetischen Modell (Geschwindigkeitsgleichung), die Berechnung von:
 - Reaktorleistung
 - Selektivitäten
 - Ausbeuten
 in *realen* Reaktoren

5.4.1 Dispersionsmodell

Zur Berechnung der Verweilzeitdichtefunktion $E(\theta)$ wird hier von einem Rohrreaktor mit axialer *Dispersion* (molekulare Diffusion und Transport infolge Geschwindigkeitsschwankungen und Wirbelbildung) ausgegangen. In einem derartigen Rohrreaktor wird ein Tracer mit der Konzentration c_T *pulsförmig* (→ Pulsfunktion Kap. 5.1.2) eingegeben. Die Antwortfunktion $E(\theta)$ dieses Rohrreaktors lässt sich aus der Stoffmengenbilanz

(→ Gl. (4.0.2c)) für die Konzentration c_T des Tracers berechnen nach:

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = -\underbrace{\bar{u} \frac{\partial c_T}{\partial x}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{D_{ax} \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2}}_{\text{axiale Dispersion bzw. (Rück-) Vermischung}} \quad (5.4.1a)$$

Die DGL (5.4.1a) wird *dimensionslos* gemacht mit:

$x \rightarrow \bar{x}$, d.h. x / L

$t \rightarrow \bar{t}$, d.h. t / \bar{t}

Man erhält dann mit

$$\theta \equiv \frac{t}{\tau} \quad \text{und} \quad \tau \equiv \frac{L}{\bar{u}} \quad (5.4.1b)$$

aus Gl. (5.4.1a)

$$\frac{\partial c_T}{\partial \theta} = - \frac{\partial c_T}{\partial (x/L)} + \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \frac{\partial^2 c_T}{\partial (x/L)^2} \quad (5.4.1c)$$

Gl. (5.4.1c) enthält den Modellparameter (z.B. experimentelle Bestimmung durch Kurvenanpassung):

$$\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} : \text{(axiale) Reaktor - Dispersions - Zahl} \quad (5.4.2a)$$

$$\equiv \frac{\text{Stofftransport infolge axiale Dispersion}}{\text{Stofftransport infolge Konvektion}} \quad (5.4.2a)$$

$$\equiv \left(\frac{D_{ax}}{\bar{u}d} \right) \left(\frac{d}{L} \right) \quad (5.4.2b)$$

worin bedeuten:

$$\frac{d}{L} : \text{geometrischer Faktor}$$

$$d : \text{charakteristische Länge, z.B. } d = d_R \text{ (Rohrdurchmesser), } d_p \text{ (Partikeldurchmesser), jedoch } d \neq L$$

$$\frac{D_{ax}}{\bar{u}d} : \text{Intensität der axialen Dispersion oder axiale Dispersionsintensität}$$

$$\text{Falsch (wird nur in Europa verwendet): } Bo \equiv \frac{1}{\frac{D_{ax}}{\bar{u}L}} \equiv \frac{\bar{u}L}{D_{ax}} \equiv \frac{\bar{u}d}{D_{ax}} \quad \text{und} \quad Pe'_{ax} \equiv \frac{1}{\frac{D_{ax}}{\bar{u}d}} \equiv \frac{\bar{u}d}{D_{ax}}$$

↳ Bodenstein - Zahl

Richtig (International):

$$l = d \text{ (z.B. } d = d_p, d_R) \quad Bo \equiv \frac{ul}{D_{ax}} = \frac{ul}{v} \frac{v}{D} \equiv Re Sc$$

↓
molekularer axialer Diffusionskoeffizient

$$Pe' : \text{gibt es nicht (international)}$$

$$Pe \equiv \frac{ud}{a} \equiv \frac{ud}{\lambda / (\rho c_p)} \quad Pe \text{ ist beim Wärmetransport definiert}$$

Nach Taylor (1954) gilt:

$$D_{ax} = \frac{u^2 d_R^2}{192 D} \quad (5.4.2c)$$

Nach Aris (1956) gilt:

$$D_{ax} = D + \frac{u^2 d_R^2}{192 D} \quad (5.4.2d)$$

worin bedeuten:

$$D : \text{molekularer Diffusionskoeffizient}$$

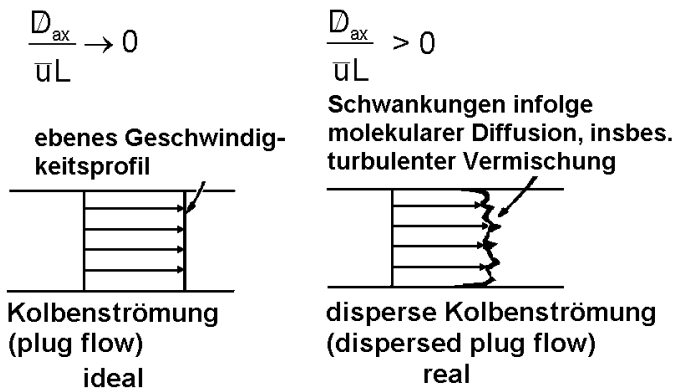


Abb. 5.26 Strömungsprofile in Abhängigkeit der axialen Reaktor - Dispersionszahl in einem Rohrreaktor

$$\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} < 0.01 \quad \text{kleine Abweichung (ideal) vom plug flow}$$

$$\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} > 0.01 \quad \text{große Abweichung (real) vom plug flow}$$

Randbedingungen von DGL (5.4.1c):

- am *Eintritt* des Reaktors (Tracerzugabe)
- am *Austritt* des Reaktors (Messung der Tracer - (output -) Konzentration)

Es gibt *drei* Randbedingungen (→ Abb. 5.27)

- open / open - System : der Reaktor ist bezüglich der *Dispersion beidseitig offen* bzw. unendlich lang: es besteht *keine Diskontinuität* bezüglich Dispersion [1. Randbedingung]
- closed / closed - System : der Reaktor ist bezüglich der Dispersion *beidseitig geschlossen*: am Ein- und Austritt ändert sich D_{ax} *sprunghaft* von $D_{ax} = 0$ außerhalb des Reaktors auf $D_{ax} > 0$ im Reaktor [2. Randbedingung]
- closed / open bzw. open / closed - System : der Reaktor ist bezüglich Dispersion *halbseitig geschlossen*: *sprunghafte* Änderung von $D_{ax} = 0$ auf $D_{ax} > 0$ am Eintritt oder Austritt des Reaktors [3. Randbedingung]

■ Lösungen der DGL (5.4.1c):

nach Gl. (5.1.1) sowie nach Tab. 5.1 gilt:

$$\frac{c_T(t)}{c_{T,in}} \equiv \frac{c_{T,ex(t)}}{c_{T,in}} \equiv C(t) \equiv E(\theta) \equiv E(\theta, D_{ax})$$

- für *beidseitig offene* (open, open) Systeme (→ 1. Randbedingung)

Allein für *diese* Randbedingung ist eine *analytische* Lösung möglich; d.h. für $E(\theta, D_{ax})$ gilt:

$$E(\theta, D_{ax}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\bar{u}L}{D_{ax} \pi \theta}} \exp \left[\frac{-(1-\theta)^2 \bar{u}L}{4 \theta D_{ax}} \right] \quad (5.4.3a)$$

→ Abb. 5.28

$$\text{für } D_{ax}/(\bar{u}L) \rightarrow 0 \quad : E(\theta) = \delta(\theta - 1), \text{ Gl. (5.3.3b)}$$

für das 1. Moment (dimensionslose *mittlere* Verweilzeit) gilt:

$$\bar{\theta} \equiv \frac{\bar{t}_{oo}}{\bar{t}} = 1 + 2 \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \quad (5.4.3b)$$

Bemerkung zu Gl. (5.4.3b):

$$\bar{t} \neq \tau \quad : \text{ nicht bedingt durch } \varepsilon \neq 0 \left[\bar{t} = \frac{\tau}{1 + \varepsilon U_A} \rightarrow \text{Gl. (4.2.9a)} \right], \text{ sondern dadurch,}$$

dass sich der Tracer in axialer Richtung stromabwärts und -aufwärts ausbreiten kann: der Tracer kann z.B. vom Reaktorausstritt ("ex") durch Dispersion (z.B. Rückvermischung) zum Reaktoreintritt ("in") zurückkehren

$$\Rightarrow t = \left(1 + 2 \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \right) \bar{t} > \bar{t}$$

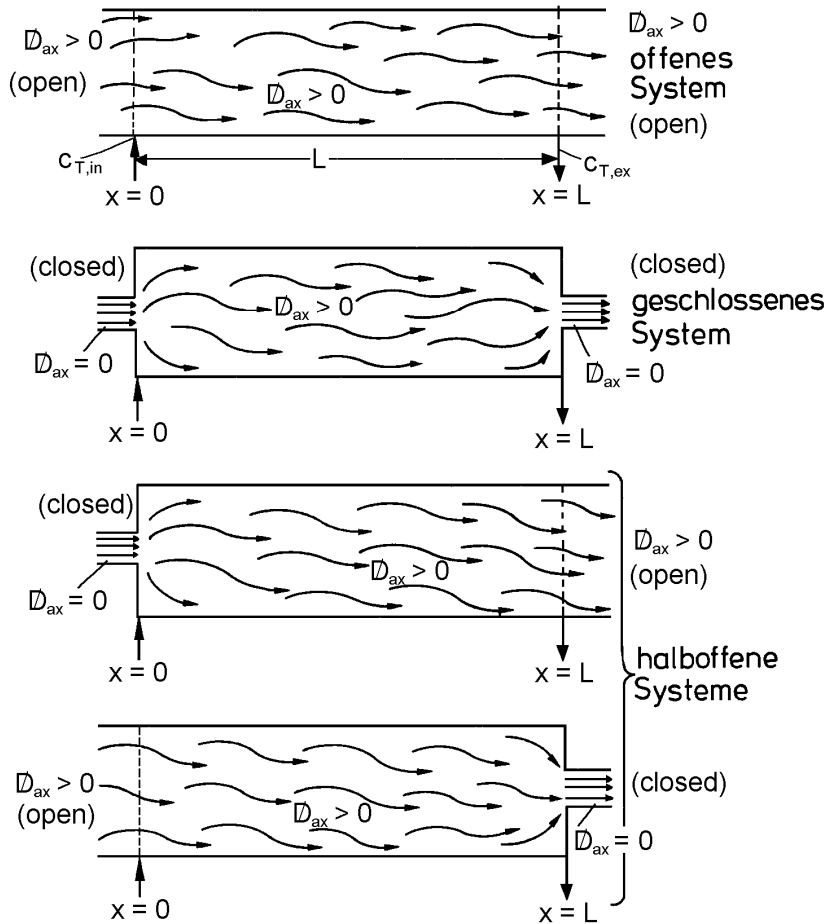


Abb. 5.27 Randbedingungen für Rohrreaktoren (Dispersionsmodell) zur DGL (5.4.1c)

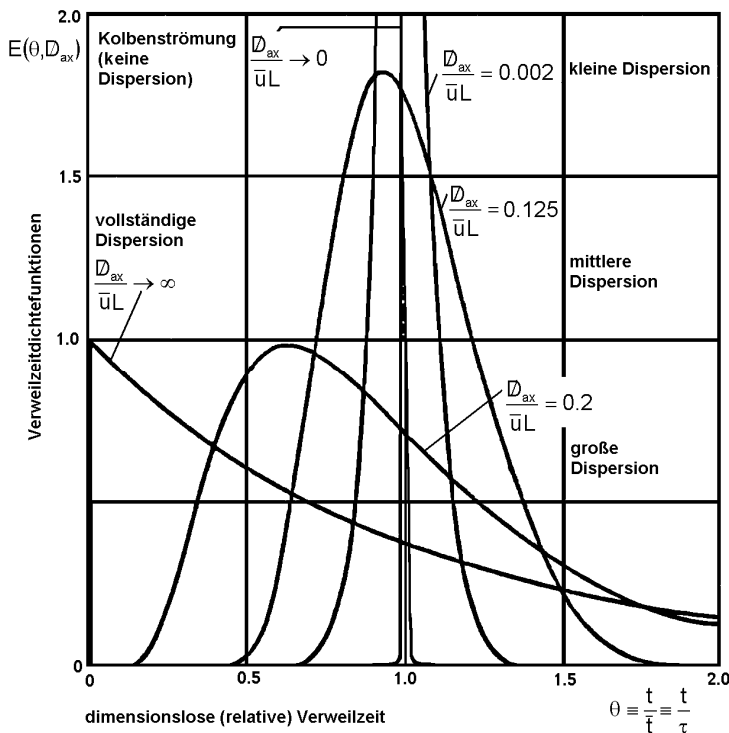


Abb. 5.28 Verweilzeitspektrum nach dem Dispersionsmodell

Modellparameter : $\left(\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \right)$

$\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \rightarrow \infty$ CSTR
(vollständige Rückvermischung)

$0 < \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} < \infty$ reale Reaktoren

$\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \rightarrow 0$ PFTR
(keine axiale Rückvermischung)

für das 2. Moment gilt (Varianz σ^2 um den Mittelwert):

$$\sigma_{\theta}^2 \equiv \frac{\sigma_{\theta\theta}^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} + 8 \left(\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \right)^2 \quad (5.4.3c)$$

je größer D_{ax} (Rückvermischung) umso größer ist σ_{θ} , d.h. umso breiter ist $E(\theta, D_{ax})$.

Für die Verweilzeit - *Summenkurve* $F(\theta, D_{ax})$ resultiert:

$$F(\theta, D_{ax}) = \int_0^{\theta} E(\theta, D_{ax}) d\theta \quad (\rightarrow \text{Abb.5.29}) \quad (5.4.3d)$$

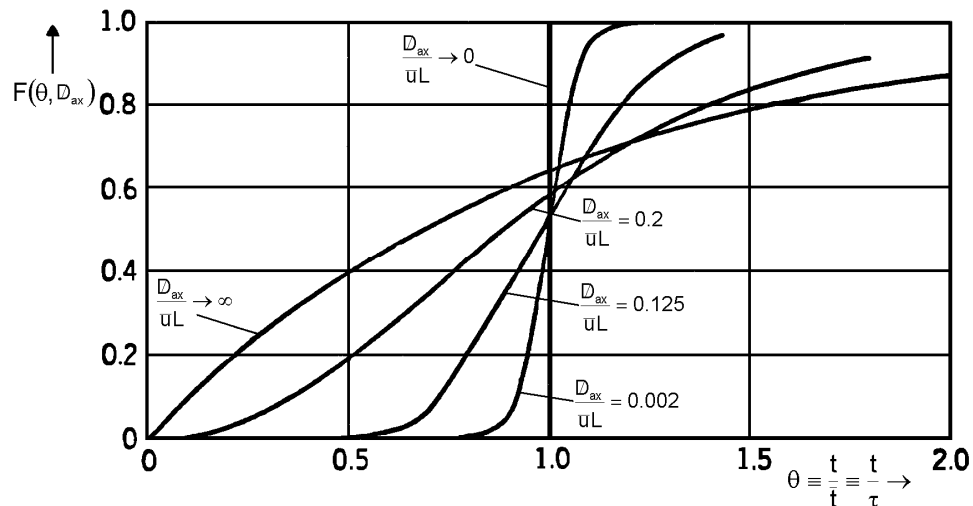


Abb. 5.29 Verweilzeit - Summenkurve nach dem Dispersionsmodell

(Modellparameter: $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L}$)

$\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \rightarrow \infty$: CSTR

$0 < \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} < \infty$: reale Reaktoren

$\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \rightarrow 0$: PFTR

Grenzfälle des Dispersionsmodells:

(1) $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \rightarrow 0$ (*keine* Rückvermischung) : PFTR

(2) $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \rightarrow \infty$ (*vollständige* Rückvermischung) : CSTR

\Rightarrow zunehmende Rückvermischung bewirkt also *Verbreiterung* von $E(\theta, D_{ax})$ bzw. *Verflachung* von $F(\theta, D_{ax})$

- für *beidseitig geschlossene* (closed, closed) Systeme (\rightarrow 2. Randbedingung) *keine* analytische Lösung der DGL (5.4.1c) angebar. $E(\theta, D_{ax})$ lässt sich allein numerisch darstellen. Das 1. und 2. Moment von E lässt sich dagegen angeben:

$$\bar{\theta} \equiv \frac{\bar{t}_{cc}}{\bar{t}} = 1 \quad (5.4.3e)$$

$$\sigma_{\theta}^2 \equiv \frac{\sigma_{cc}^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} - 2 \left(\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \right)^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{u}L}{D_{ax}}\right) \right] \quad (5.4.3f)$$

- für *halboffene* (open, closed) Systeme (\rightarrow 3. Randbedingung) *keine* analytische Lösung für die Verteilungsdichtefunktion. Die entsprechenden 1. und 2. Momente sind angebar:

$$\bar{\theta} \equiv \frac{\bar{t}_{oc}}{\bar{t}} = 1 + \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \quad (5.4.3g)$$

$$\sigma_{\theta}^2 \equiv \frac{\sigma_{oc}^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} + 3 \left(\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \right)^3 \quad (5.4.3h)$$

- Folgerungen aus den Gln. (5.4.3b, c, e, f, g, h):

für $D_{ax} > 10^{-2}$: $E(\theta, D_{ax})$ ist bei gleichem D_{ax} *zusätzlich abhängig* von den vorliegenden *Randbedingungen* \Rightarrow die Bestimmung von D_{ax} aus einer gemessenen Verweilzeit - Verteilungskurve ist allein sinnvoll, wenn für das Modell die dem Experiment entsprechenden Randbedingungen gewählt werden

für $D_{ax} < 10^{-2}$: $E(\theta, D_{ax})$ ist für alle Randbedingungen etwa gleich:

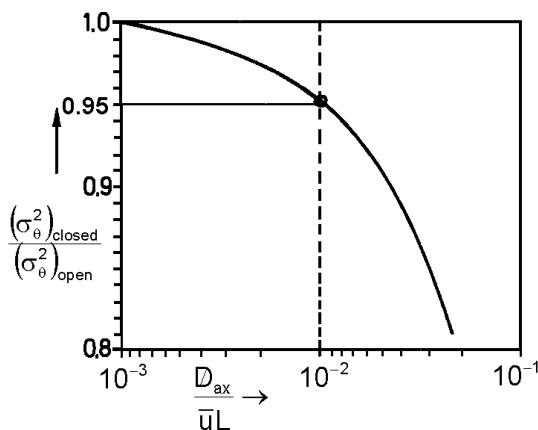


Abb. 5.30 Vergleich der Varianz σ_{θ}^2 bei gleicher $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L}$ - Zahl und unterschiedlichen Randbedingungen in Abhängigkeit von $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L}$

\Rightarrow die Abweichungen $(\sigma_{\theta}^2)_{closed}$ von $(\sigma_{\theta}^2)_{open}$ betragen bei $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} = 10^{-2}$ max. 5%

\Rightarrow diese Abweichungen sind vernachlässigbar.

Wenn D_{ax} (Rückvermischung) *kleiner* wird, dann gilt:

$E(\theta, D_{ax})$ werden zunehmend *symmetrischer* und damit zunehmend *unabhängig* von den Randbedingungen:

$\Rightarrow E(\theta, D_{ax})$ nähert sich der *Gauß*-Normalverteilung:

$$E(\theta, D_{ax}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\bar{u}L}{D_{ax} \tau}} \exp\left(\frac{-(1-\theta)^2 \bar{u}L}{4D_{ax}}\right) \quad \text{für } \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} < 10^{-2} \quad (5.4.4a)$$

sowie mit

$$\bar{\theta} \equiv \frac{\bar{t}}{\bar{t}} = 1 \quad (5.4.4b)$$

$$\sigma_{\theta}^2 \equiv \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \quad (5.4.4c)$$

5.4.2 Zellenmodell

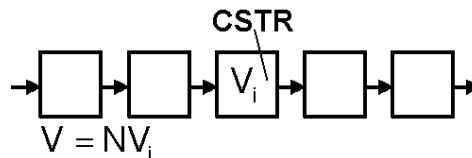


Abb. 5.31 Basis eines Zellenmodells: N - CSTR - *Kaskade ohne* Rückführung

- *Aufteilung* des Gesamtvolumens V eines *realen* Reaktors in N gleich große, vollständig durchmischte Zellen (CSTR, vollständige Rückvermischung innerhalb der Zelle) vom Volumen V_i . Im Unterschied zum Dispersionsmodell (\rightarrow Kap. 5.4.1.) existiert beim Zellenmodell ohne Rückführung prinzipiell kein Stofftransport stromaufwärts entgegen dem Konvektionsstrom.
- Die Verweilzeit - Verteilung $E(\theta)$ eines *realen* Reaktors nach dem Zellenmodell wird berechnet nach Gl. (5.3.5b):

$$E(\theta) = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta) \quad (5.3.5b)$$

\Rightarrow einziger Modellparameter ist die Anzahl N von Zellen (CSTRs):

$N \rightarrow \infty$: $E(\theta) = \delta(\theta - 1)$ nach Gl. (5.3.3b), Verweilzeit - Verhalten eines PFTR, der keine Rückvermischung hat

- Ermittlung des Parameters N :
 - direkte Anpassung der gemessenen mit der berechneten Verweilzeit - Verteilung
 - aus den daraus berechneten *Momenten* der Verweilzeit - Verteilung

- das 1. Moment beim Zellenmodell ist:

$$\bar{t} = \tau, \quad \tau = N\tau_i = nV_i / \dot{V} \quad \text{für } \rho_M = \text{const.} \quad (5.4.5a)$$

- das 2. Moment beim Zellenmodell ist mit N verknüpft nach:

$$\sigma_{\theta}^2 \equiv \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{1}{N} \quad (5.4.5b)$$

- Entscheidung zwischen *Zellenmodell* und Dispersionsmodell: allein durch Vergleich mit gemessenen Verweilzeit - Verteilungskurven möglich

- für geringe Dispersion $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} < 2 \cdot 10^{-2}$ resultieren sowohl für das Zellenmodell (Parameter N) als auch für das Dispersionsmodell (Parameter $D_{ax}/(\bar{u}L)$) dieselben Verteilungskurven:

zwischen N und D_{ax} ergibt sich aus den Gln. (5.4.5b), (5.4.3c) und (5.4.3f) der

Zusammenhang (für $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} < 2 \cdot 10^{-2}$):

$$\frac{1}{N} \approx \frac{2 D_{ax}}{\bar{u}L} \quad \text{oder} \quad (5.4.6a)$$

$$N \approx \frac{1 \bar{u}L}{2 D_{ax}} \quad (5.4.6b)$$

↓
Zellenmodell

↘
Dispersionsmodell

■ Ergebnis:

wenn möglich (z.B. bei kleinen D_{ax}), ist zur Berechnung der Verweilzeit - Verteilung realer Reaktoren das *Zellenmodell* infolge seiner einfacheren Handhabung dem Dispersionsmodell *vorzuziehen*.

5.4.3 Mehrparametrische Modelle

Bei komplexen Strömungsformen, wie z.B.:

- großräumige Rückströmungen
- Kurzschlussströmungen
- Tot(wasser)zonen

wird das Verweilzeitverhalten *realer* Reaktoren durch *Ersatzschaltungen*

(Modellschaltungen) *idealer* Reaktormodelle nachgebildet. Es treten dann stets *mehrere* Modellparameter auf:

$D_{ax} \rightarrow 0$ idealer PFTR

$0 < D_{ax} < \infty$ realer Reaktor

$D_{ax} \rightarrow \infty$ idealer CSTR

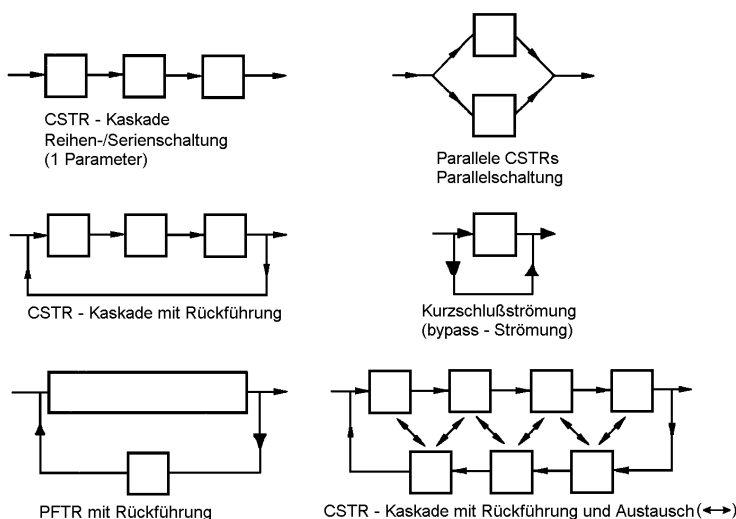


Abb. 5.32 Mehrparametrische Modelle mit *idealen* Reaktoren als Elemente / Bausteine für *reale* Reaktoren

■ Zweistrangmodell

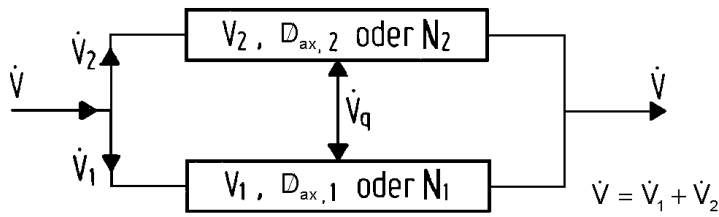


Abb. 5.33 Zweistrangmodell:
Simulation durch
Dispersionsmodell
(D_{ax}) oder
Zellenmodell (N)

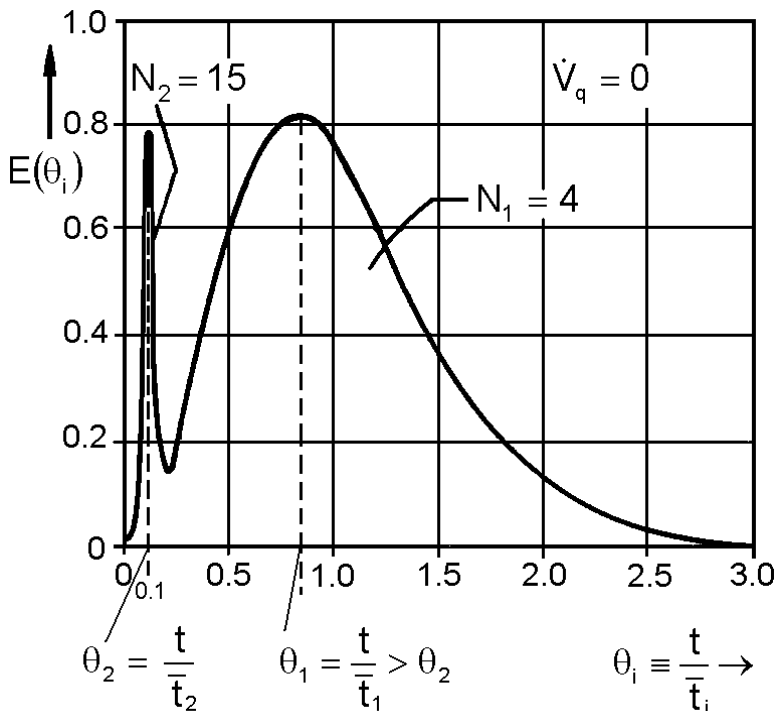
maximal 5 Parameter : V_1, V_2

\dot{V}_q : Austauschstrom

$D_{ax,1}$ oder N_1 \rightarrow wenn axiale Dispersion mit
 $D_{ax,2}$ oder N_2 \rightarrow Zellenmodell simuliert wird

Eigenschaften:

- Simulation des Verweilzeitverhaltens zwischen PFTR und CSTR
- Simulation von Bypass- oder Totwassercharakteristik
- Rückvermischung in den einzelnen Strängen durch *Dispersionsmodell* (D_{ax}) oder *Zellenmodell* (N)



gegeben:

$N_1 = 4$ (breitere Verteilung)
 $N_2 = 15$ (schmale Verteilung)

$$\frac{V_2 / \dot{V}_2}{V_1 / \dot{V}_1} = \frac{\bar{t}_2}{\bar{t}_1} = 10$$

$$\dot{V}_1 / \dot{V} = 1/20$$

\Rightarrow

z.B. $\dot{V}_2 = 19\dot{V}_1$
 $V_2 = 190V_1$

Abb. 5.34 Verweilzeitspektrum entsprechend dem Zweistrangmodell mit $\dot{V}_q=0$
(Zellenmodell)

■ Serienschaltung von PFTR und CSTR

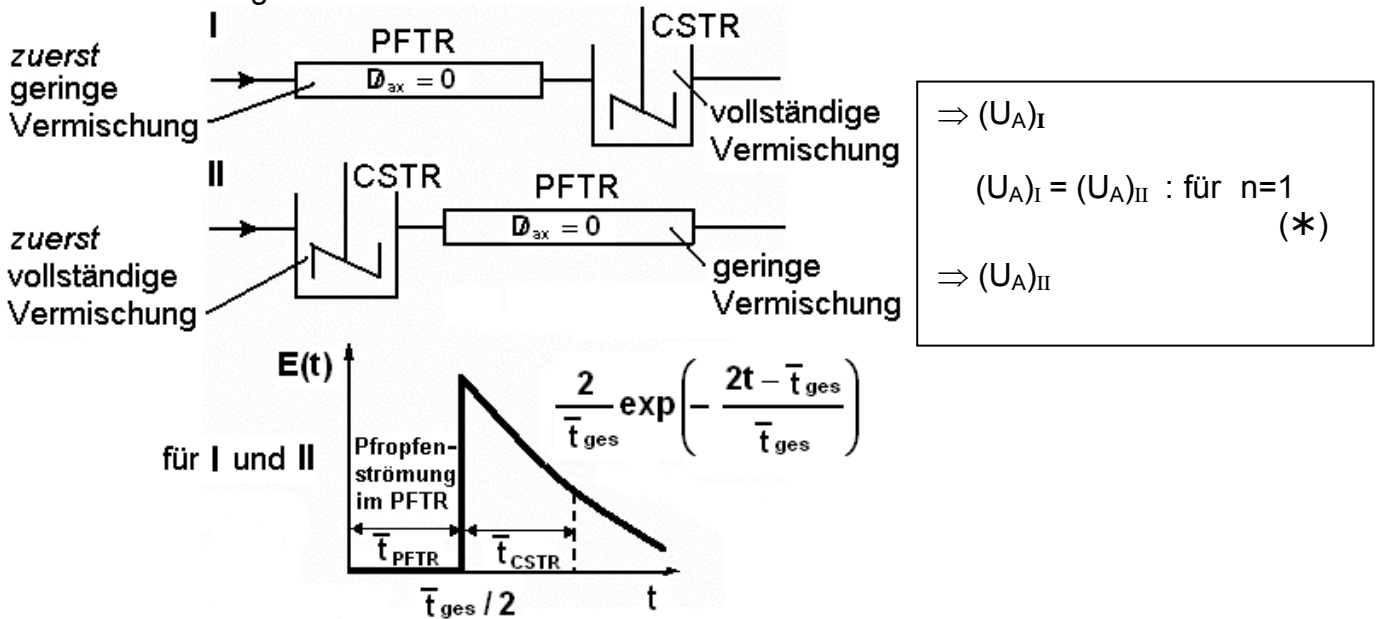


Abb. 5.35 Serienschaltung von PFTR und CSTR für $V = V_{CSTR} \equiv V_{ges} / 2$ und

$\bar{t}_{PFTR} = \bar{t}_{CSTR} \equiv \bar{t}_{ges} / 2$, mit $\bar{t} \equiv \bar{t}_{PFTR} + \bar{t}_{CSTR}$ und

$V_{ges} = V_{PFTR} + V_{CSTR}$; (*) Erklärung am Ende von Kap. 5.5.3.3

Für eine beliebige Reihenfolge (d.h. I oder II) von PFTR und CSTR erhält man für die Gesamt - Verweilzeitdichtefunktion $E_{ges}(t)$ bei Serienschaltung (*Faltungsintegral*):

$$E_{ges}(t)dt = \int_0^t E_{CSTR}(t_{CSTR}) E_{PFTR}(t) dt_{PFTR} dt \tag{5.4.7a}$$

↳ nach Gl. (5.3.2d)

oder für $\rho_M = \text{const.}$ und der Gesamt - Raumzeit von \bar{t} ($\equiv \bar{t}_{ges}$):

$$E_{ges}(t) = \frac{2}{\bar{t}} \exp\left(-\frac{2t - \bar{t}}{\bar{t}}\right) \text{ für } t \geq \bar{t} / 2 \tag{5.4.7b}$$

Es lässt sich zeigen, dass sich der Umsatz $U \equiv U_A$ für eine Reaktion der Ordnung $n = 1$ *unabhängig* von der Reaktorordnung ergibt, zu:

$$U(Da_1) = 1 - \frac{\exp(-Da_1 / 2)}{1 + Da_1 / 2} \tag{5.4.8a}$$

mit $Da_1 \equiv k\bar{t}$ (5.4.8b)

Bei Reaktionen mit *nicht* - linearer Kinetik ($n \neq 1$) hängt der Umsatz U zusätzlich von der Reaktorordnung ab (\rightarrow Kap. 5.5.3.3), d.h. es gilt $(U_A)_I > (U_A)_{II}$.

5.4.4 Modell für Rührkesselreaktoren

■ Modell von Cholette und Cloutier (1959)

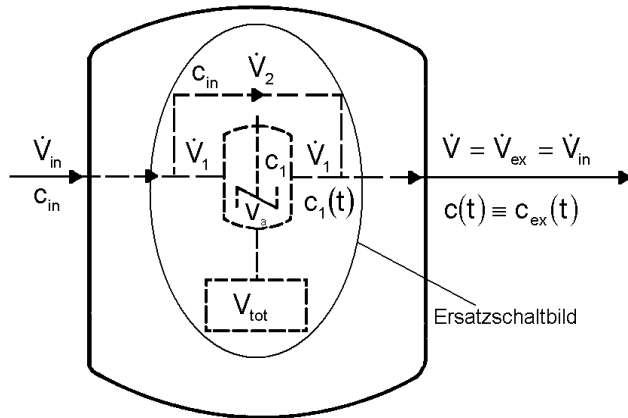


Abb. 5.36 Modell bzw. *Ersatzschaltbild* für einen *realen* Rührkesselreaktor mit Totzone und Kurzschlussströmung nach Cholette

Das Modell enthält Parameter für:

- Kurzschlussströmung \dot{V}_2
- aktive Zone (d.h. gut durchmischter Bereich in der Umgebung des Rührers) V_a
- Totzone (Zone *stagnierender* Flüssigkeit) V_{tot}

Es kann gezeigt werden, dass sich die Verweilzeit - *Summenkurve* $F(\theta)$ dieses *realen* Reaktors berechnen lässt nach:

$$F(\theta) = 1 - \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{in}} \exp\left(-\frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{in}} \frac{V}{V_a} \theta\right) \quad (\rightarrow \text{Abb. 5.37 a}) \quad (5.4.9a)$$

Das Verweilzeitenspektrum $E(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta}$ ergibt sich zu:

$$E(\theta) = \left(\frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{in}}\right)^2 \frac{V}{V_a} \exp\left(-\frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{in}} \frac{V}{V_a} \theta\right) + \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_{in}} \delta(\theta) \quad (\rightarrow \text{Abb. 5.37 b}) \quad (5.4.9b)$$

Herleitung von Gl. (5.4.9a):

Die Stoffmengenbilanz für die Konzentration $c_T \equiv c$ eines Tracers in einem realen CSTR lautet entsprechend Gl. (5.3.2a):

$$\frac{dc(t)}{dt} = \underbrace{\frac{c_1(t)}{\bar{t}_a}}_{\text{Ablauf}} + \underbrace{\frac{c_{in}}{\bar{t}_a}}_{\text{Zulauf}} \quad (5.4.10a)$$

$$c(t) \neq c_1(t) \quad : \text{ wenn instationär}$$

$$c(t) = c_1(t) \quad : \text{ wenn stationär}$$

nach Integration von Gl. (5.4.10a) folgt mit

$$\bar{t}_a \equiv \frac{V_a}{\dot{V}_1} \quad (5.4.10b)$$

$$\frac{c_1(t)}{c_{in}} = 1 - \exp\left(-\frac{\dot{V}_1}{V_a} t\right) \quad (5.4.10c)$$

Außerdem gilt :

$$\dot{V}_{in} = \dot{V}_1 + \dot{V}_2 \quad (5.4.11a)$$

und

$$V = V_a + V_{tot} \tag{5.4.11b}$$

Aus Gl. (5.4.11a) folgt für die *Komponentenbilanz* des Tracers:

$$\dot{V}_{in}c(t) = \dot{V}_1c_1(t) + \dot{V}_2c_{in} \tag{5.4.11c}$$

für $F(t) \equiv \frac{c(t)}{c_{in}}$ folgt aus den Gln. (5.4.10c) und (5.4.11c):

$$F(t) = \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{in}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\dot{V}_1}{V_a} t\right) \right] + \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_{in}} \tag{5.4.11d}$$

oder mit Gl. (5.4.11a) sowie mit $\tau \equiv \frac{V}{\dot{V}_{in}}$ und $\theta \equiv \frac{t}{\tau}$:

$$F(\theta) = 1 - \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{in}} \exp\left(-\frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{in}} \frac{V}{V_a} \theta\right) \quad (\rightarrow \text{Abb. 5.37a}) \tag{5.4.11e} \triangleq (5.4.9a)$$

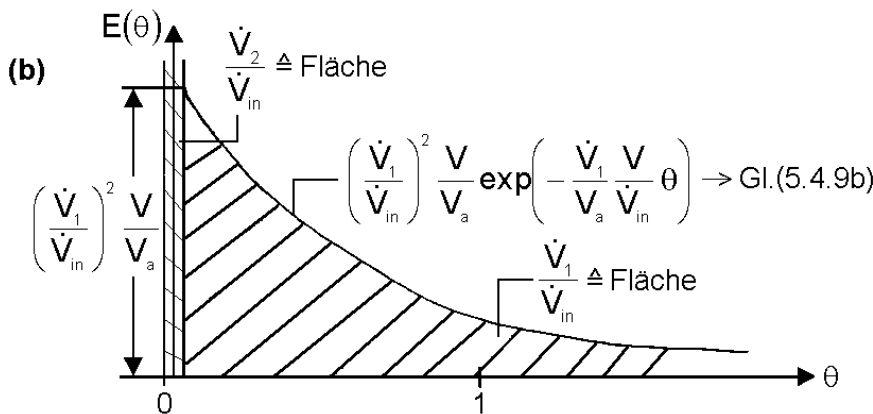
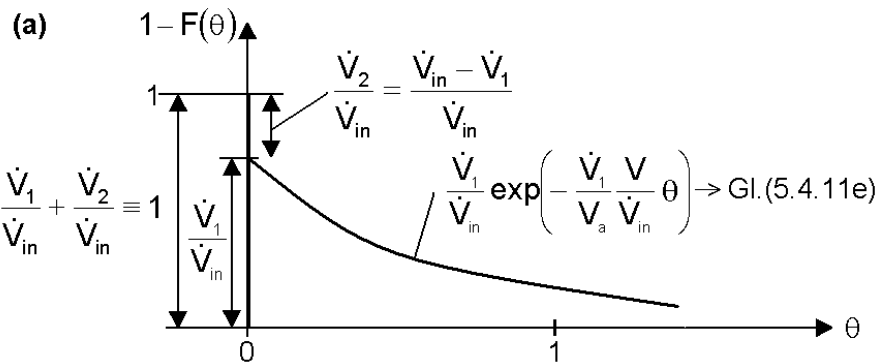
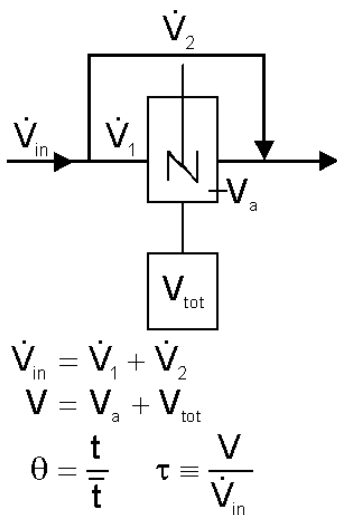


Abb. 5.37 mixed flow bzw. *realer* CSTR (V_a) mit Totzone (V_{tot}), mit bypass (\dot{V}_2)

- (a) Verweilzeit - Summenkurve $F(\theta)$
- (b) Verweilzeitsspektrum $E(\theta)$

Die 3 Parameter \dot{V}_2, V_a und V_{tot} (s. Abb. 5.36) lassen sich durch Messung von $F(\theta)$ (Gl. (5.4.11e)) zusammen mit den Beziehungen Gln. (5.4.11a und b), oder *grafisch* mit Geradengleichung

$\ln[1 - F(\theta)] = \ln \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{in}} - \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{in}} \frac{V}{V_a} \theta$ entsprechend Gl. (5.4.9a), aus Steigung und Ordinatenabschnitt, ermitteln.

5.4.5 Einfache Kompartiment - Modelle

- Typische *mehrparametrische* Modelle bei denen der reale Reaktor approximiert wird durch:
 - unterschiedliche Bereiche, wie Pfropfenströmung, Pfropfenströmung mit Dispersion, vermischte Zone, Totzone
 - unterschiedliche Verknüpfung der Einzelelemente, wie über: bypass, Rückführung, Kreuzstrom
- Physikalische Tracer Methode:
 - die Kompartiment - Modelle erzeugen äußerst sensitive und individuelle Antwortkurven
⇒
 - Charakterisierung und Diagnose *unbekannter* Strömungen in den Reaktoren, die zwischen der Pfropfenströmung und der (total) gemischten Strömung liegen
⇒
 - durch Vergleich der gemessenen $E(t)$ - Kurve eines realen Reaktors mit den theoretischen Kurven verschiedener Kompartiment - Modelle kann das optimale Modell für den betreffenden realen Reaktor und damit dessen „Strömungszustand“, (es ist *nicht* der laminare oder turbulente Strömungszustand gemeint, sondern der *Mischungszustand*), festgestellt werden
- als Eingangsfunktion (→ Kap. 5.1.2.) wird eine *Pulsfunktion* (z.B. $\delta(t)$) verwendet in dem innerhalb der Zeitdauer $\Delta t < 10^{-2} \bar{t}$ stoßartig die Masse m [kg] an Tracersubstanz in den Zulauf des realen Reaktors eingeführt wird. Als Antwort wird das Verweilzeitspektrum $E(t)$ erhalten. Bei bekanntem m_T an Tracersubstanz kann aus der Fläche (z.B. $\int E dt$) die Massenbilanz geprüft werden.

V	$[m^3]$: Gesamtvolumen
V_p	$[m^3]$: Volumen des plug flow Bereichs (ohne und mit axialer Dispersion) im Reaktor
V_m	$[m^3]$: Volumen des mixed flow Bereichs im Reaktor
V_{tot}	$[m^3]$: Volumen der Tot- bzw. <i>Stagnationszone</i> im Reaktor
\dot{V}	$[m^3 / s]$: Gesamt - Volumenstrom / - Durchfluss
\dot{V}_a, V_a	$[m^3 / s]$: aktiver Volumenstrom, d.h. Volumenstrom durch V_p und / oder V_m ; aktives Volumen
\dot{V}_b, V_b	$[m^3 / s]$: Volumenstrom, Volumen des bypass
\dot{V}_{ro}	$[m^3 / s]$: rückgeführter bzw. (Kreislauf-) Volumenstrom
$R \equiv \frac{\dot{V}_{ro}}{\dot{V}}$	$[-]$: Kreislaufverhältnis
t	$[s]$: Zeit
\bar{t}	$[s]$: mittlere Verweilzeit
$\dot{V}_{in} = \dot{V}_{ex} = \dot{V}$	$[m^3 / s]$: im Idealfall erfüllt infolge physikalischer Tracermethode ($\rho = \text{const.}$)
$1-F(t)$	$[-]$: Bruchteil an Tracermolekülen, die sich zur Zeit t noch im Reaktor befinden

In den Abb. 5.38 bis Abb. 5.55 wird das Verweilzeitverhalten idealer und realer Reaktoren diskutiert, wobei *Ersatzschaltbilder* herangezogen werden.

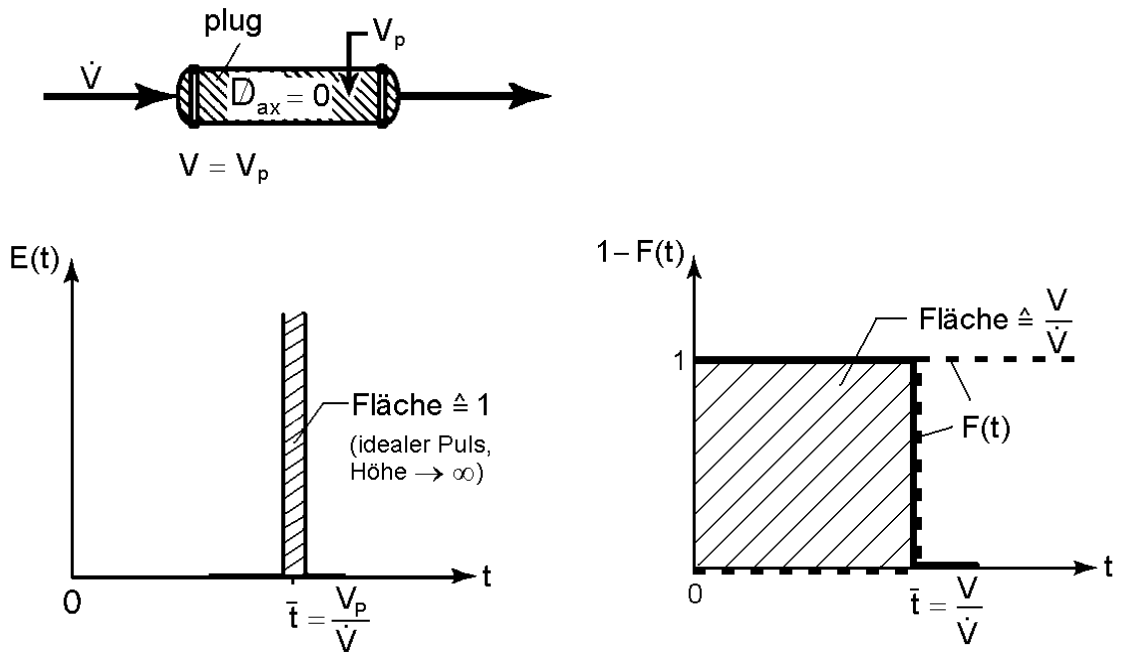


Abb. 5.38 plug flow bzw. *idealer* Rohrreaktor (PFTR), d.h. *ohne* axiale Dispersion, *ohne* Totzone

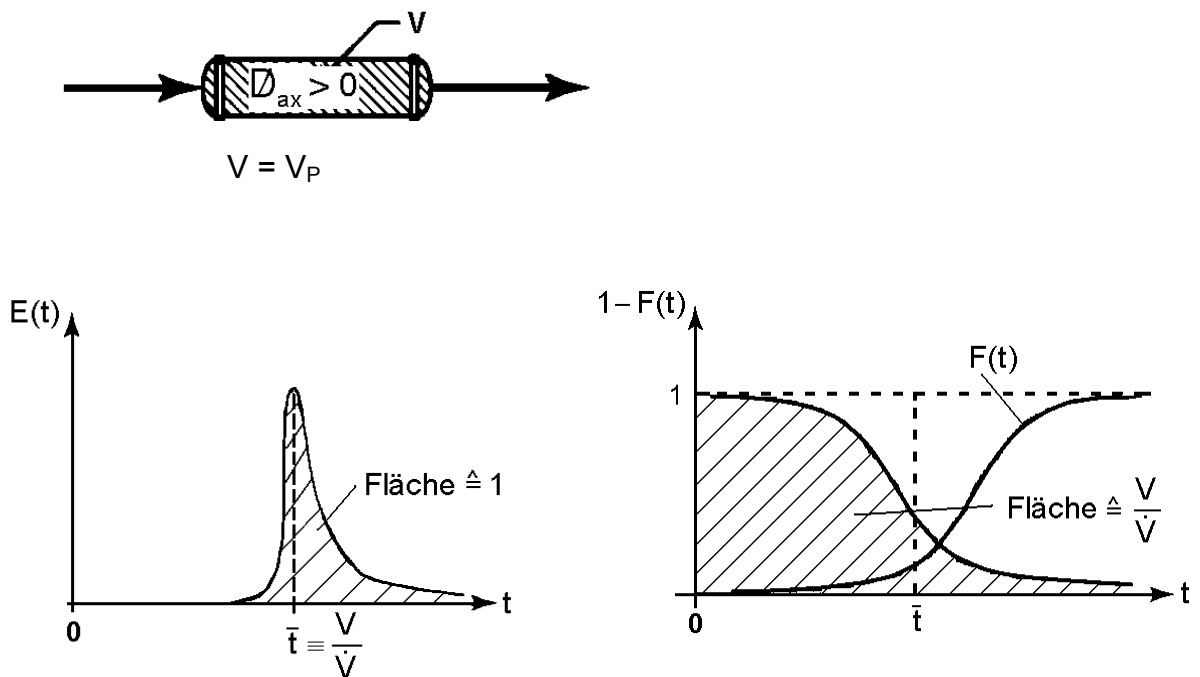


Abb. 5.39 Reale Strömung bzw. *realer* Rohrreaktor (TR) *mit* axialer Dispersion, (*Verbreiterung*) *ohne* Totzone (*keine* Verschiebung)

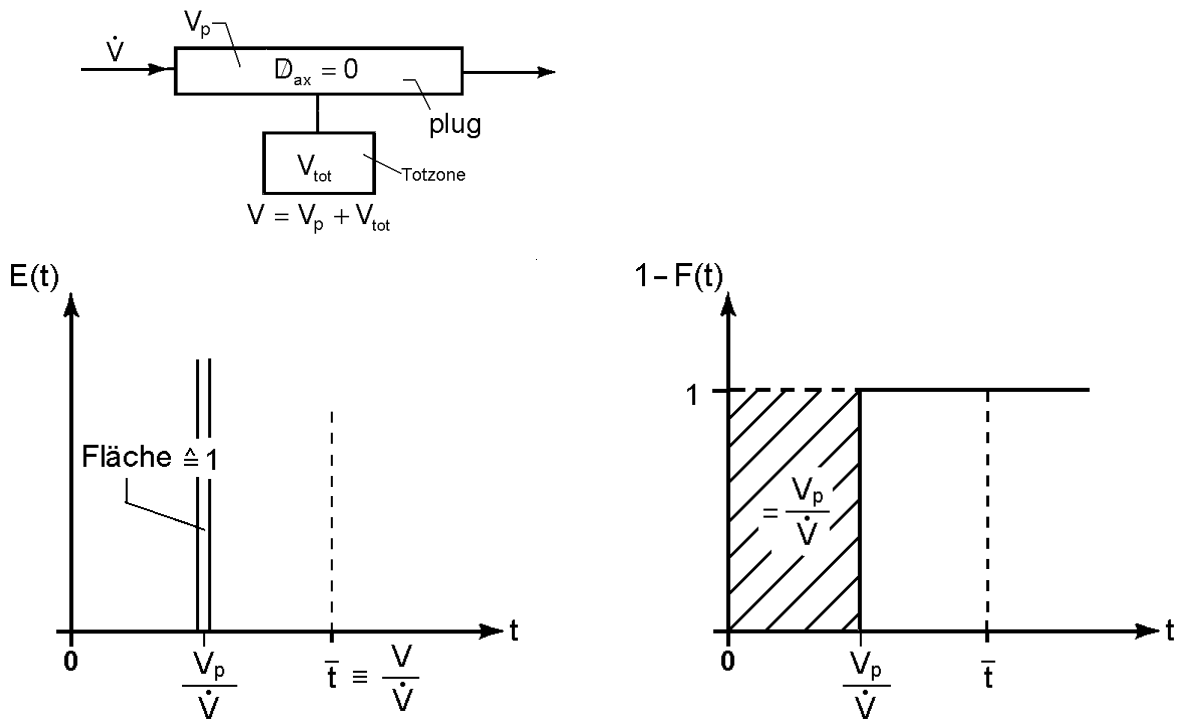


Abb. 5.40 plug flow bzw. PFTR ohne axiale Dispersion (keine Verbreiterung), mit Totzone (Verschiebung relativ zu \bar{t})

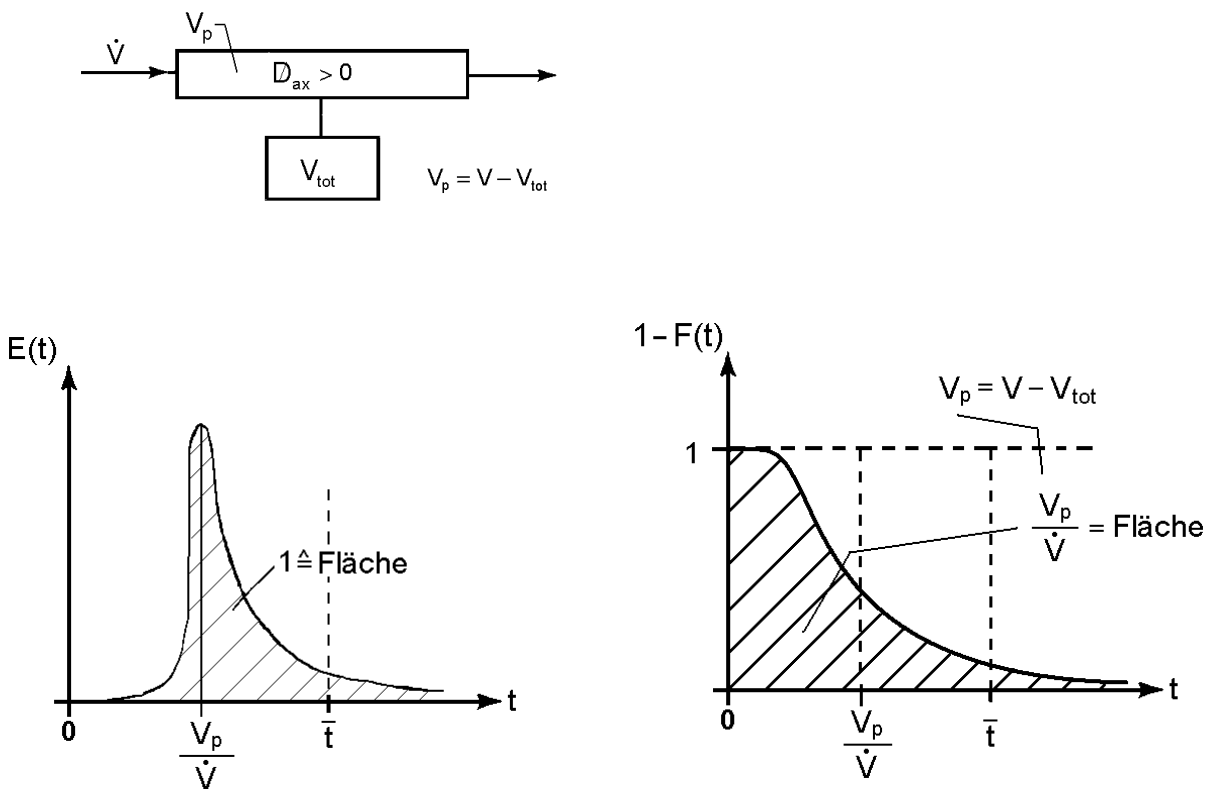


Abb. 5.41 Reale Strömung bzw. TR mit axialer Dispersion (Verbreiterung), mit Totzone (Verschiebung)

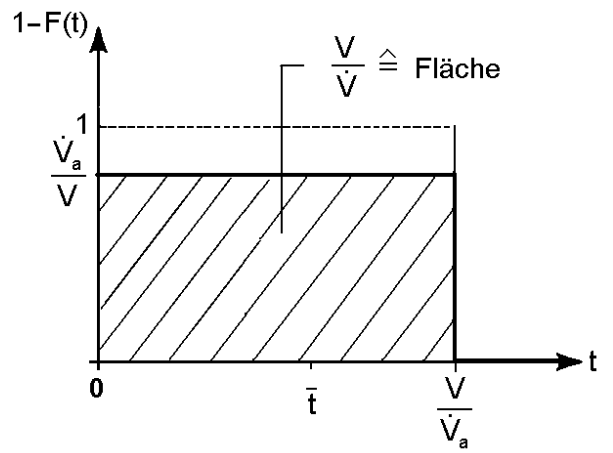
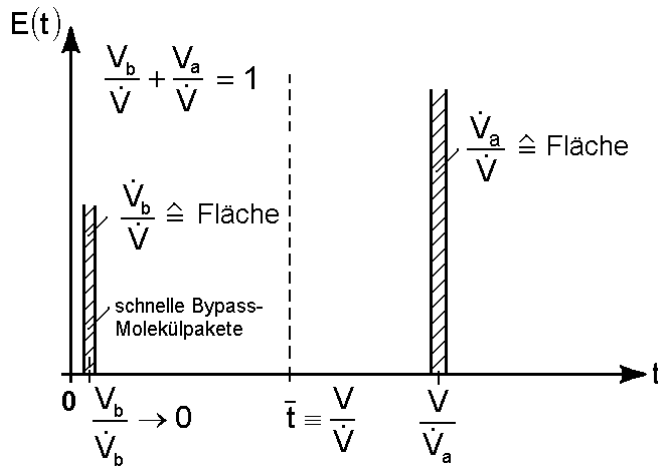
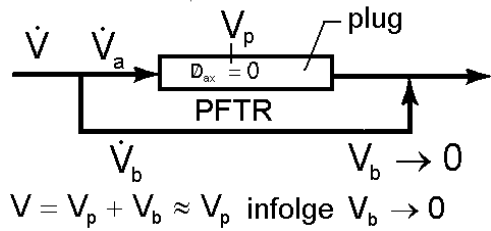


Abb. 5.42 plug flow bzw. PFTR mit bypass Strömung $V_b \neq 0$, ohne axiale Dispersion, ohne Totzone

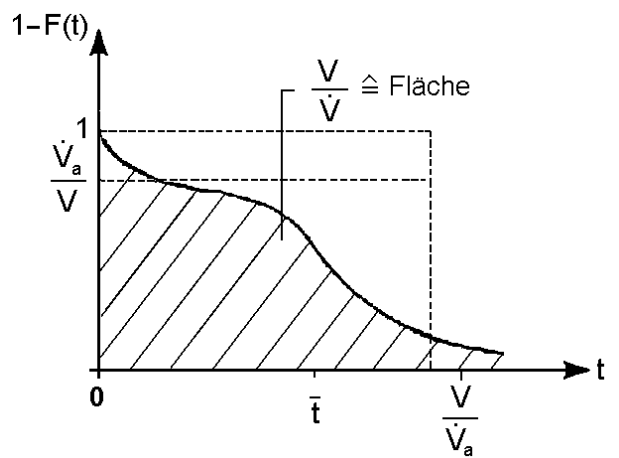
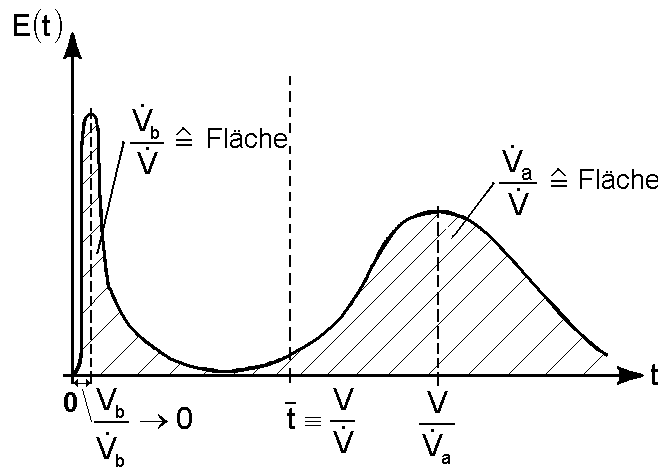
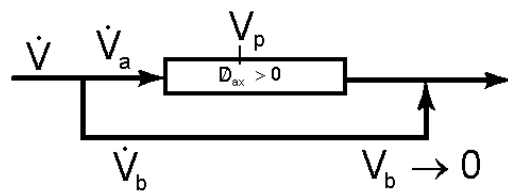


Abb. 5.43 Reale Strömung bzw. TR mit bypass, mit axialer Dispersion, ohne Totzone

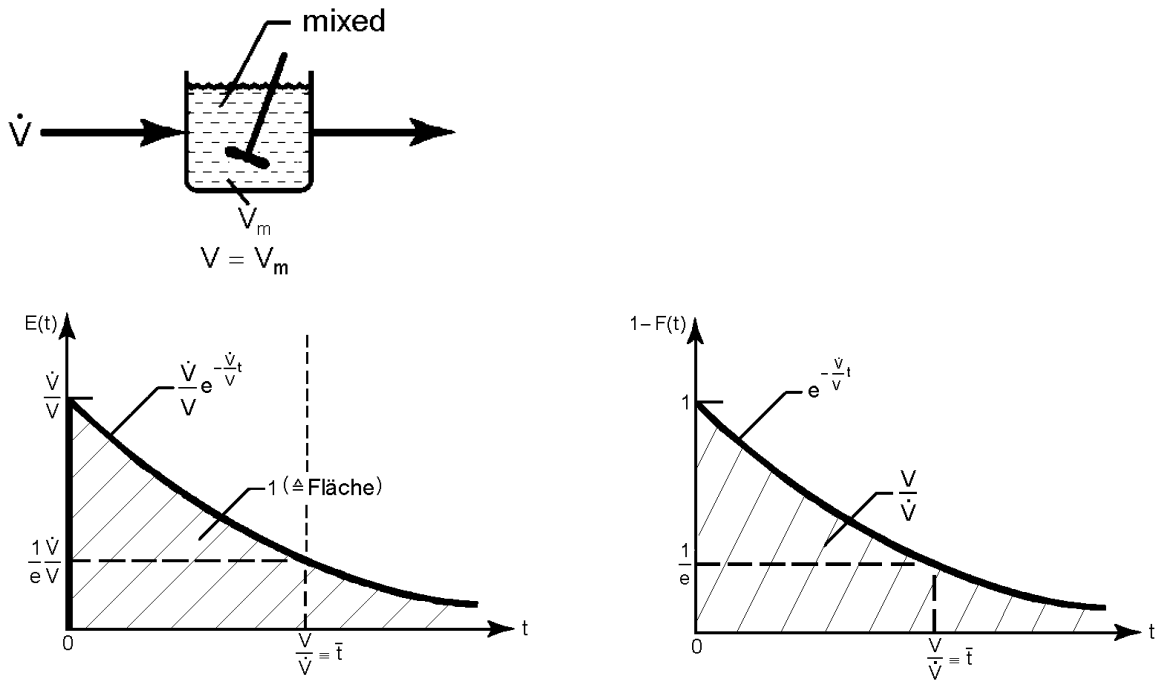


Abb. 5.44 mixed flow bzw. CSTR, ohne Totzone, ohne bypass

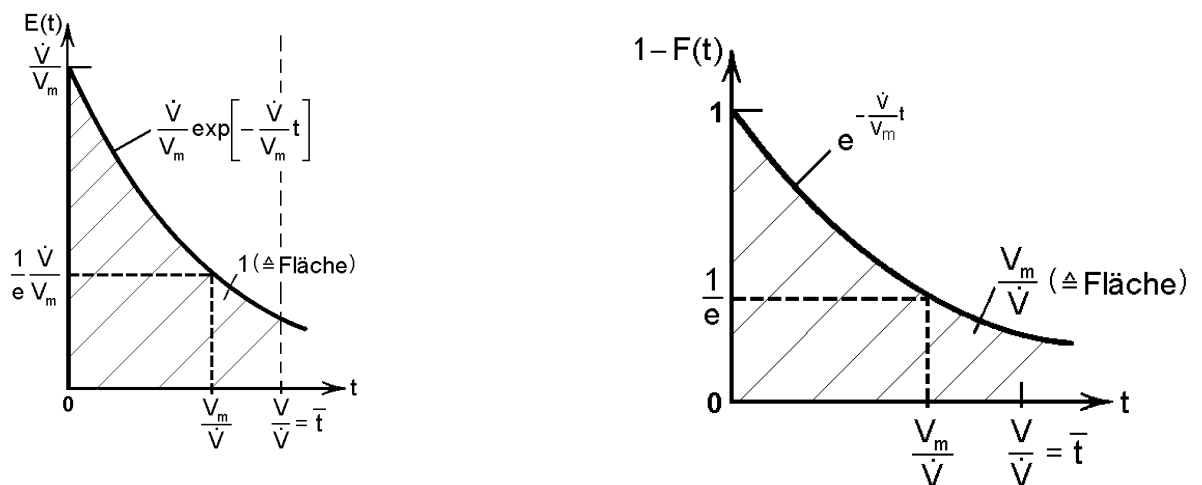
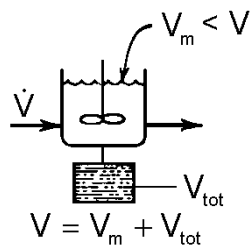


Abb. 5.45 mixed flow bzw. CSSTR, mit Totzone, ohne bypass

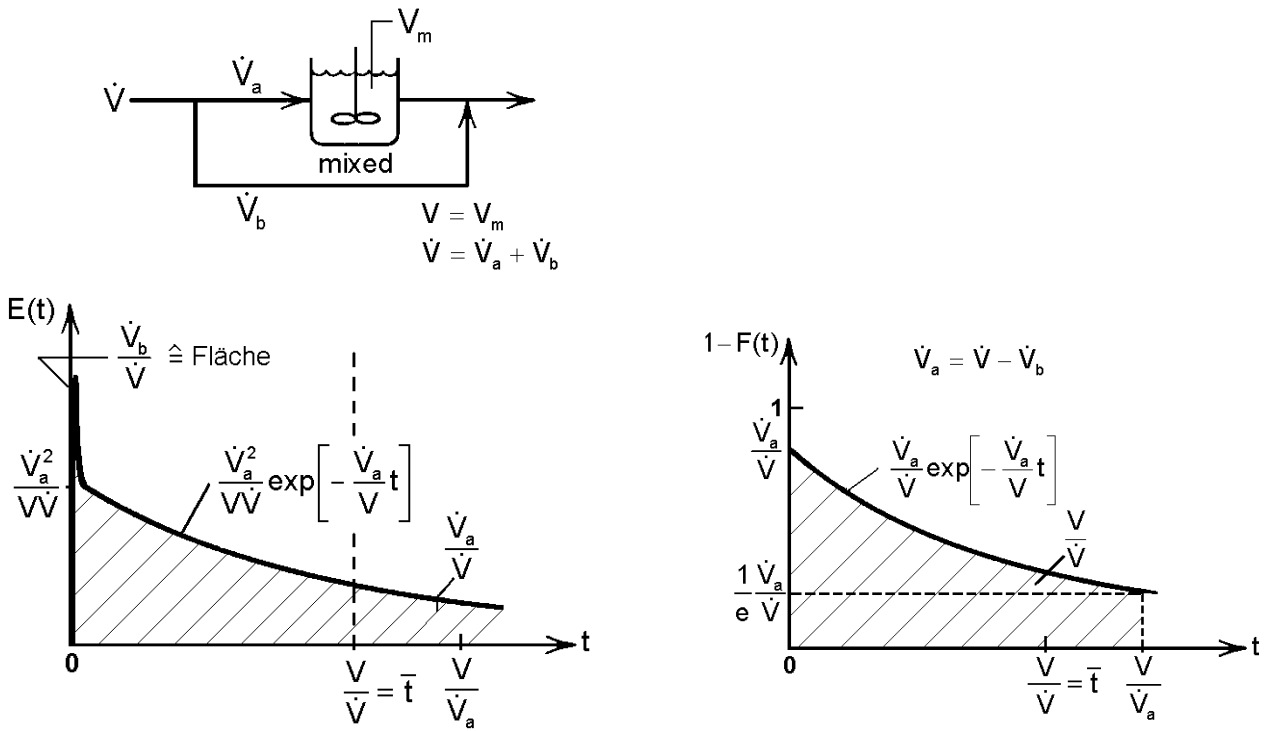


Abb. 5.46 mixed flow bzw. CSSTR, ohne Totzone, mit bypass

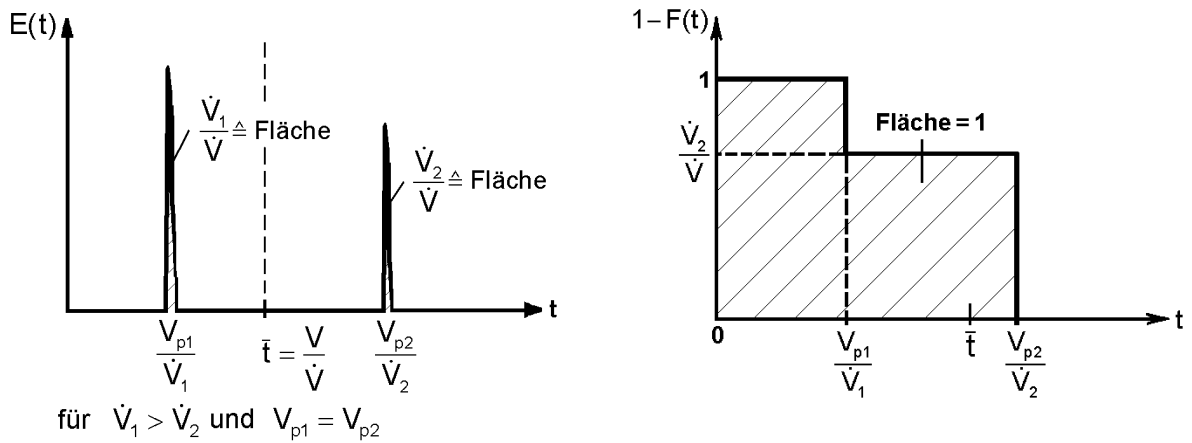
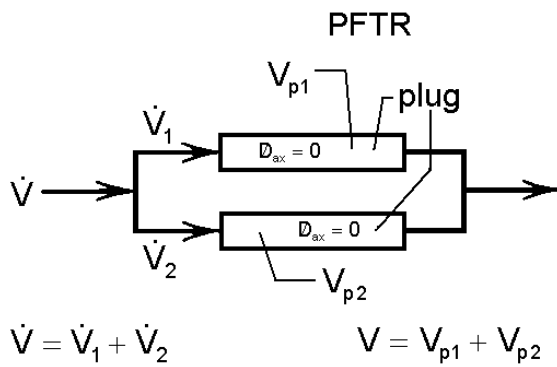


Abb. 5.47 plug flow bzw. PFTR, Parallelschaltung

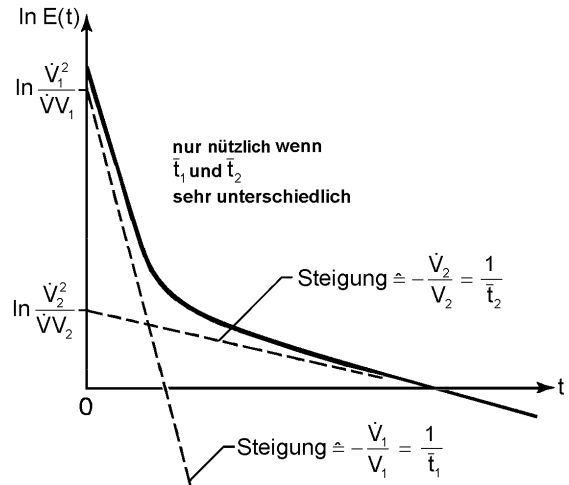
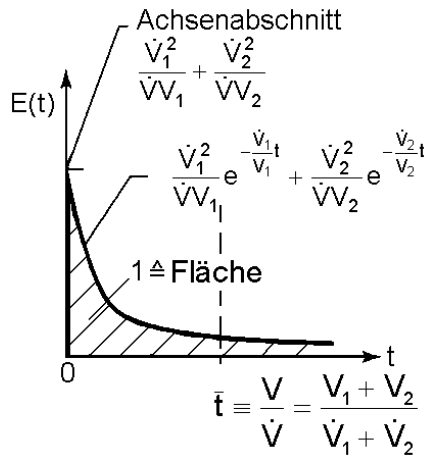
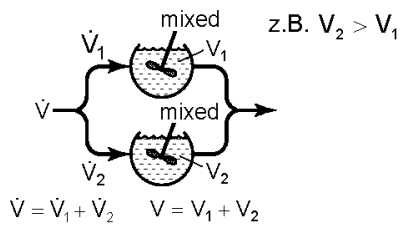


Abb. 5.48 mixed flow bzw. CSTR, Parallelschaltung

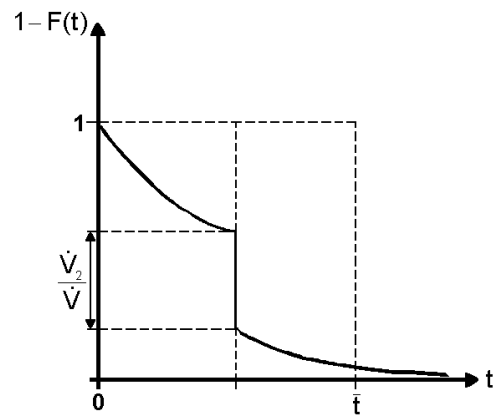
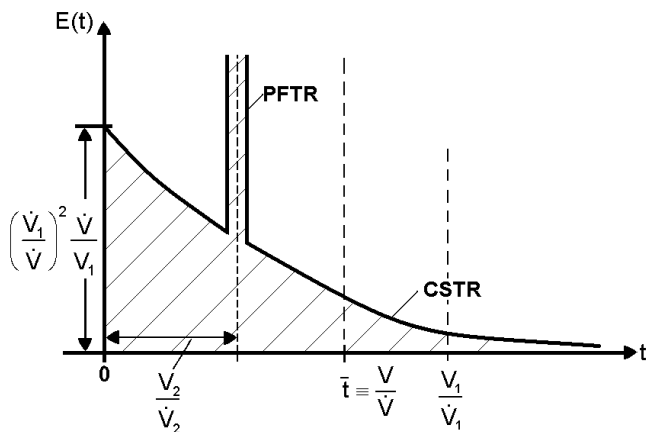
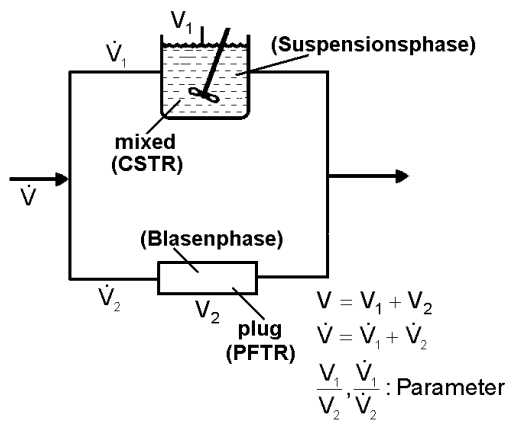


Abb 5.49 mixed flow bzw CSTR in Parallelschaltung mit plug flow bzw. PFTR (z.B. Zwei - Parameter - Modell eines Wirbelschichtreaktors) z.B. für $\dot{V}_2 > \dot{V}_1$ und $V_1 = V_2$

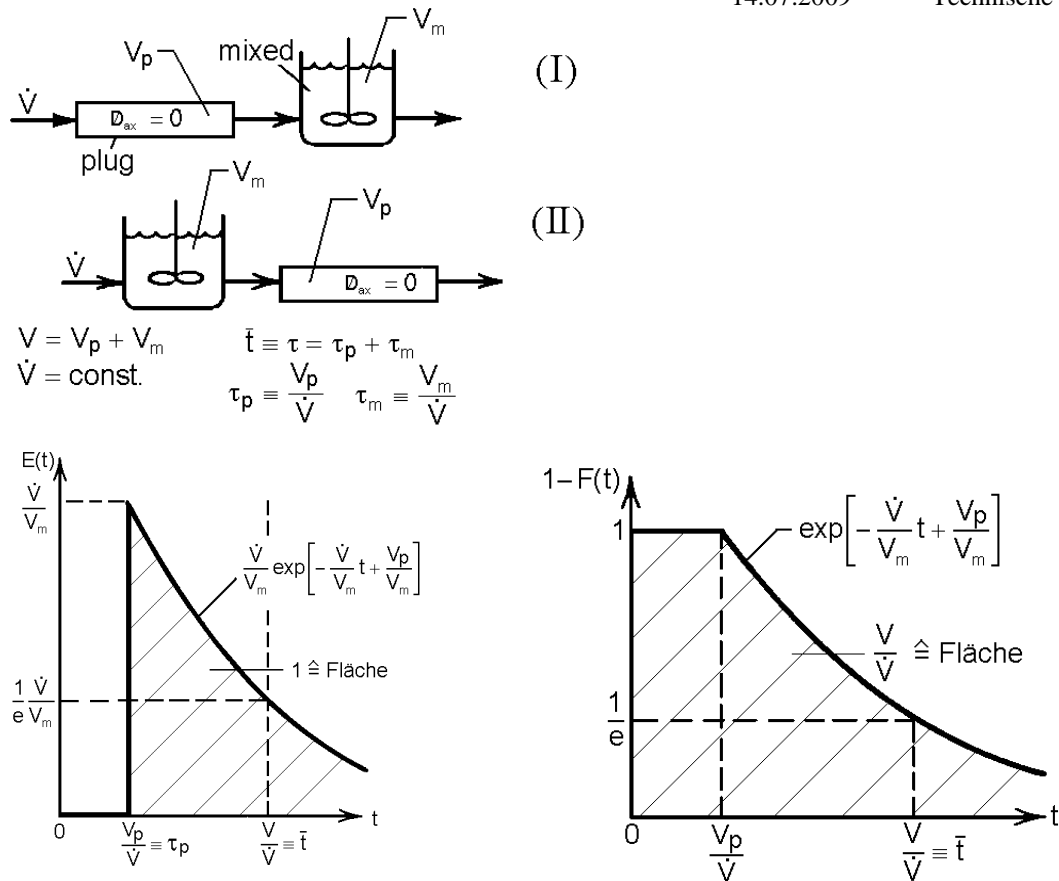


Abb. 5.50 plug flow bzw. PFTR und mixed flow bzw. CSTR: Serienschaltung: gilt für I und II

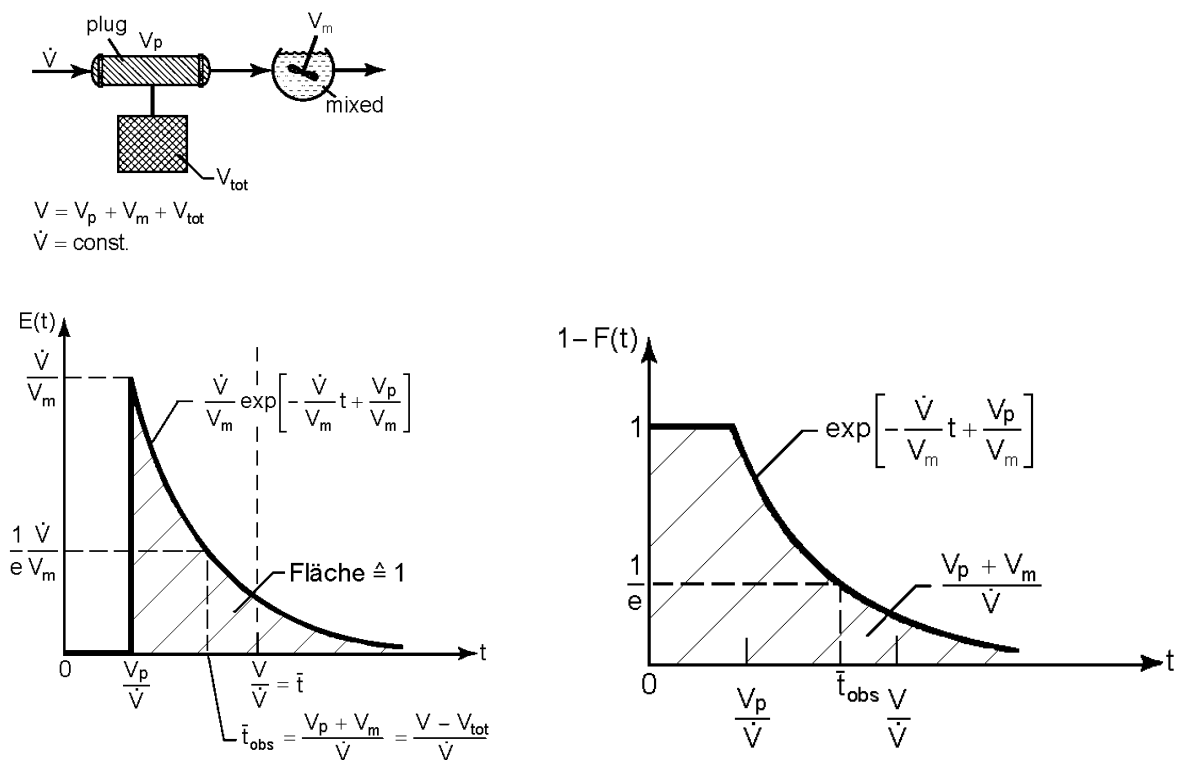
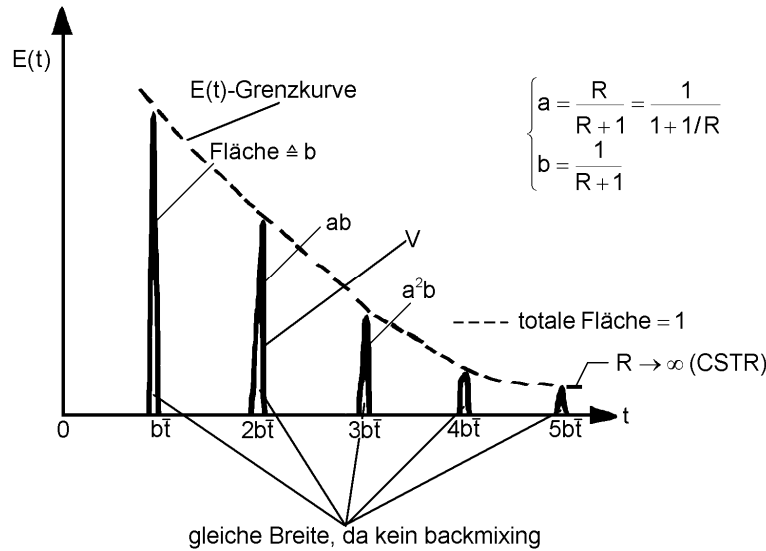
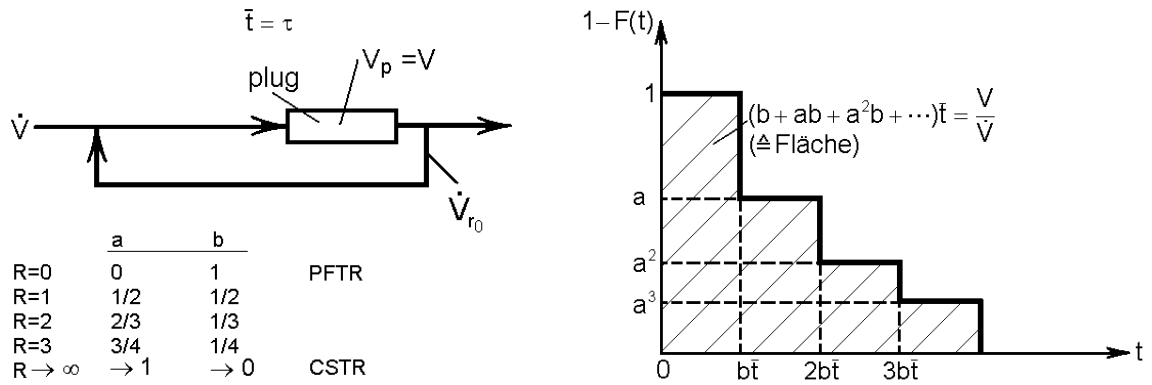


Abb. 5.51 plug flow bzw. PFTR mit Totzone und mixed flow bzw. CSTR: Serienschaltung \bar{t}_{obs} : gemessene (wenn V_{tot} vorliegt), mittlere Verweilzeit



Farbstoffpuls wandert – zeitlich nach größerem \bar{t} versetzt – durch Rohrreaktor

Abb 5.52 plug flow bzw. PFTR, ohne Totzone, ohne Dispersion mit Rückführung (Kreislauf)

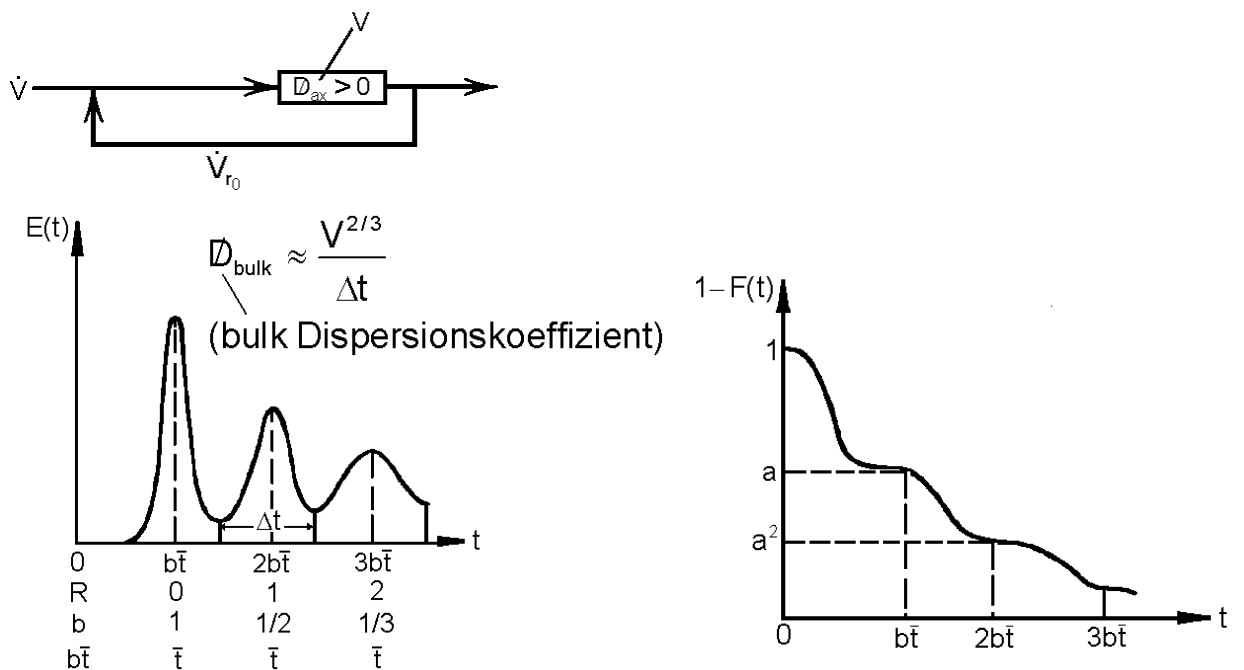


Abb. 5.53 Reale Strömung bzw. realer TR, ohne Totzone, mit axialer Dispersion, mit Rückführung

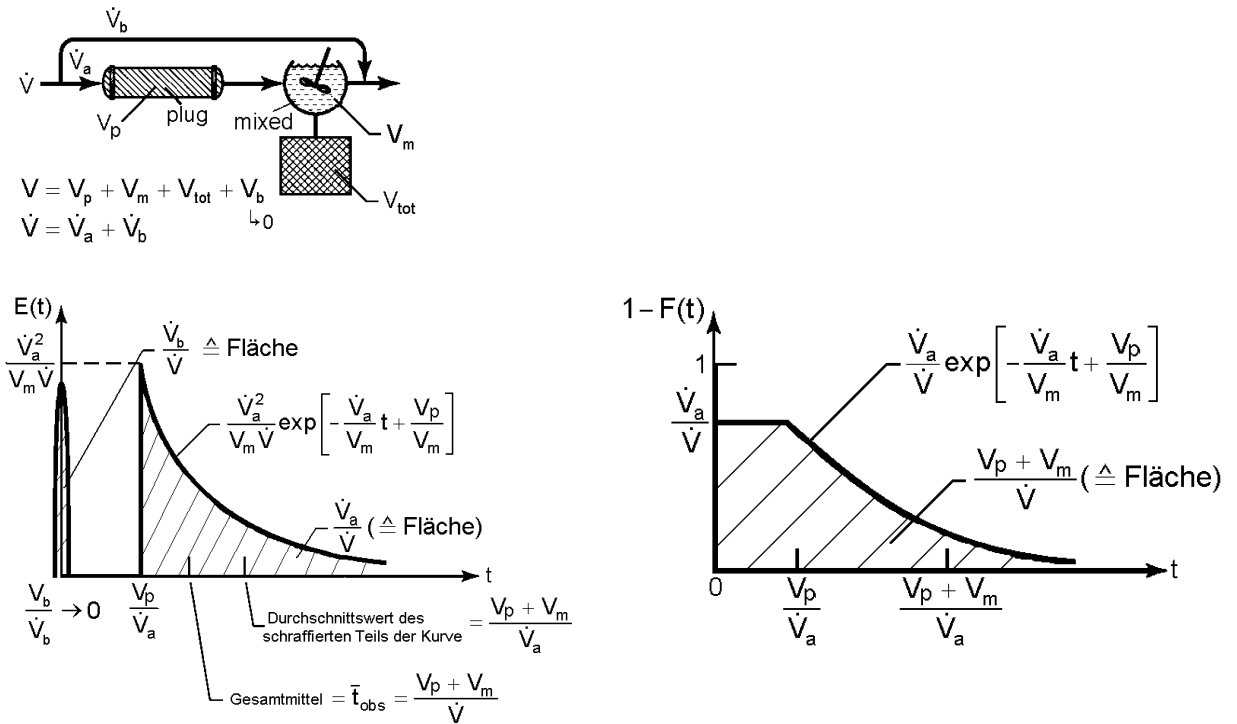


Abb. 5.54 plug flow bzw. PFTR und mixed flow bzw. CSTR mit Totzone, mit bypass, ohne Dispersion in Serienschaltung

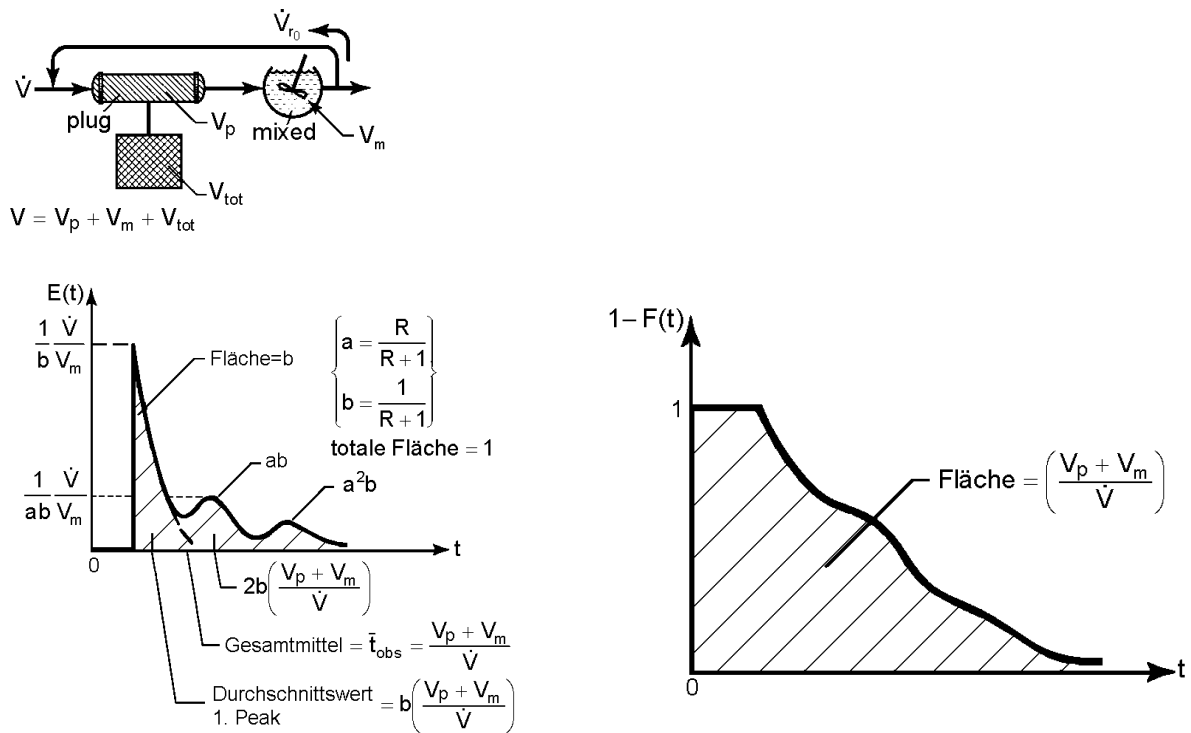


Abb. 5.55 plug flow bzw. PFTR mit Totzone, ohne bypass, mit Dispersion in Serienschaltung mit mixed flow bzw. CSTR, mit Rückführung

5.4.6 Modellansätze für axiale Dispersionskoeffizienten in Rohrreaktoren

■ Leerrohre (Rohrreaktoren ohne Füllkörper)

die Abweichung von einer einheitlichen Verweilzeit $t = \bar{t} = \text{const.}$ des Fluids in einem *realen* Leerrohr kann folgende Ursachen haben:

- radiales Geschwindigkeitsprofil $u(r)$:
im laminaren Strömungsbereich und im Übergangsbereich zu turbulenter Strömung
- molekulare Diffusion:
insbes. im laminaren Strömungsbereich wichtig
- turbulente Vermischung infolge Wirbelbildung und Geschwindigkeitsschwankungen:
bei turbulenter Strömung

■ Anwendung des Dispersionsmodells (→ Kap. 5.4.1)

- *laminare* Strömung des Fluids (Reaktionsmasse):

nach *Taylor* (1954) und *Aris* (1956) gilt für den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} :

$$D_{ax} = D + \frac{\bar{u}_0 d_R^2}{192 D} \quad \text{für } 1 < Re < 2000 : \text{ laminarer Strömungszustand} \quad (5.4.12a)$$

\bar{u}_0 : Leerrohrgeschwindigkeit des Fluids ($\equiv \dot{V} / S$); S : Querschnittsfläche des Reaktors

(→ $\hat{=}$ Gl. (5.4.2d))

der Zusammenhang Gl. (5.4.12a) lässt sich als (dimensionslose) *Kennzahlgleichung* darstellen:

$$\frac{D_{ax}}{\bar{u}_0 d_R} = \frac{1}{Re Sc} + \frac{Re Sc}{192} \quad \text{für } 1 < Re < 2000 \quad \text{und} \quad 0.23 < Sc < 1000 \quad (5.4.12b)$$

mit

$$\frac{D_{ax}}{\bar{u}_0 d_R} : \text{ axiale Dispersionsintensität} \quad (5.4.12c)$$

$$Re \equiv \frac{\bar{u}_0 d_R}{\nu} \quad , \quad d_R : \text{ Rohrdurchmesser} \quad : \text{ Reynolds - Zahl} \quad (5.4.12d)$$

$$Sc \equiv \frac{\nu}{D} \quad \nu : \text{ kinematische Viskosität} \quad : \text{ Schmidt - Zahl} \quad (5.4.12e)$$

$$\frac{D_{ax}}{\bar{u}_0 d_R} = f(Re, Sc) \quad : \text{ grafische Darstellung in Abb. 5.56 nach Gl. (5.4.12b)}$$

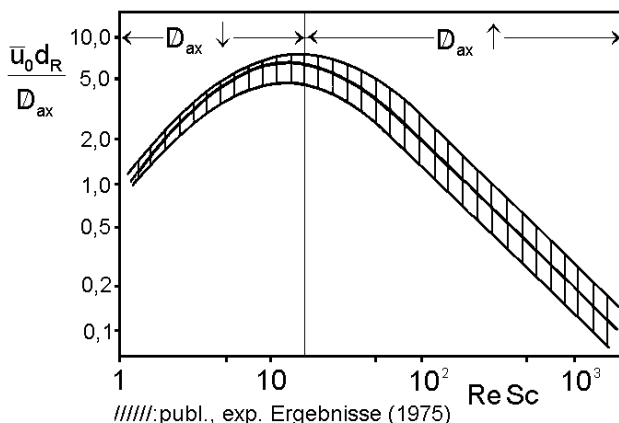


Abb. 5.56 axiale Dispersion in realen Leerrohren bei *laminarer* Strömung

- Bemerkungen zur Abb. 5.56:

Mit zunehmender Re - Zahl fällt $\frac{\bar{u}_0 d_R}{D_{ax}}$ nach Durchlaufen eines Maximums stark, d.h. die axiale Dispersion

nimmt stark zu: $D_{ax} \uparrow \uparrow$

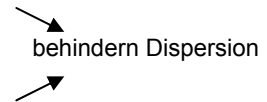
→ im Unterschied zum turbulenten Strömungsbereich (→ Abb. 5.59) ist die Dispersion bei *laminarer* Strömung im Rohrreaktor *nicht* mehr zu vernachlässigen

→ bei *langsamen* Reaktionen $r_R \ll r_{D_{ax}}$ ($r_{D_{ax}}$ = Dispersionsgeschwindigkeit, r_R : Reaktionsgeschwindigkeit)

(z.B. Flüssigphasenreaktionen und Reaktionen in zähen Fluiden, wie z.B. Polymerisationsreaktionen in kondensierten Phasen) kann ein laminar durchströmter Rohrreaktor *nicht* mehr eingesetzt werden (infolge zu breiter Verweilzeitkurve aufgrund der axialen Dispersion bzw. der relativ großen $r_{D_{ax}}$)

→ in solchen Fällen (r_R klein) wird das Verweilzeitverhalten verbessert durch:

▲ *spezielle Einbauten* (z.B. statische Mischer)



▲ (in einfachen Fällen) *Füllkörper* (→ Festbettreaktoren)

Der *Einfluss von Füllkörpern* (Partikel) in Rohrreaktoren (Festbettreaktoren) besteht

darin, dass mit zunehmender Re - Zahl R_P die Dispersionsintensität $\frac{\bar{u}_0 d_P}{D_{ax}}$ *nicht mehr*

abfällt, d.h. D_{ax} nimmt *nicht* mehr zu (wie in Abb. 5.56), sondern ähnlich wie im turbulenten Strömungsbereich (→ Abb. 5.59) entweder ansteigt (→ Abb. 5.57) oder konstant bleibt (→ Abb. 5.58):

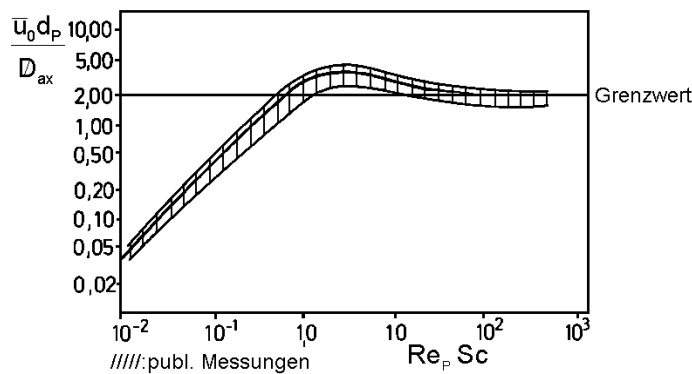


Abb. 5.57 axiale Dispersion in *Festbettreaktoren* bei *laminarer* Gasströmung

Diese Messungen (→ Abb. 5.57) lassen sich mit folgender *Kennzahlengleichung* (Wen, Fan, 1975) beschreiben:

$$\frac{D_{ax}}{\bar{u}_0 d_P} = \frac{0.3}{Re_P Sc} + \frac{0.5}{1 + \frac{3.8}{Re_P Sc}} \quad \text{für Gasströmung} \quad (5.4.12f)$$

im Bereich $0.008 < Re_P < 400$ und $0.28 < Sc < 2.2$

worin bedeuten:

$\frac{D_{ax}}{\bar{u}_0 d_P}$: axiale Dispersionsintensität (5.4.12g)

d_P : Partikeldurchmesser

\bar{u}_0 : mittlere Leerrohrgeschwindigkeit

$Re_P \equiv \frac{\bar{u}_0 d_P}{\nu}$: Partikel - Reynolds - Zahl (5.4.12h)

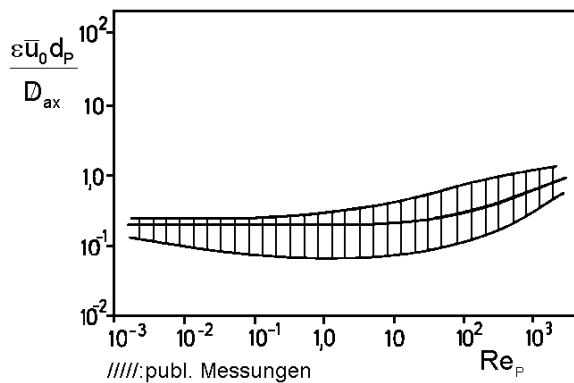


Abb. 5.58 axiale Dispersion in
Festbettreaktoren bei
laminarer Flüssigkeitsströmung

Für Flüssigkeitsströmungen (Abb. 5.58) wurde die folgende *Kennzahlgleichung* aufgestellt:

$$\frac{\varepsilon \bar{u}_0 d_p}{D_{ax}} = 0.2 + 0.011 \text{Re}_p^{0.48} \quad (5.4.12i)$$

$\varepsilon \equiv \frac{\text{Volumen zwischen den Partikeln}}{\text{Gesamtvolumen}}$: Leerraumanteil des Festbettes

$$\text{für } \text{Re}_p > 1 \quad : \quad 0.5 < \frac{\bar{u}_0 d_p}{D_{ax}} < 2$$

- voll ausgebildete turbulente Strömung des Fluids:
nach Taylor (1954) gilt:

$$D_{ax} \sim \frac{\sqrt{w_R}}{2} \bar{u}_0 d_R \quad (5.4.13a)$$

w_R : Widerstandszahl (Reibungskoeffizient) für Rohre

für glatte Rohre gilt nach Blasius (1913):

$$w_R \sim \text{Re}^{-1/4} \quad \text{für } 3 \cdot 10^3 < \text{Re} < 10^5 \quad (5.4.13b)$$

Aus Gln. (5.4.12c), (5.4.13a, b) folgt:

$$\frac{\bar{u}_0 d_R}{D_{ax}} \sim \text{Re}^{1/8} \quad (5.4.13c)$$

Ausgehend von Gl. (5.4.13c) hat Wen (1975) eine empirische Beziehung (*Kennzahlgleichung*) aufgestellt, die bereits den Umschlagsbereich laminar - turbulent einschließt, d.h. bereits ab $\text{Re} \gtrsim 2000$, also auch im Übergangsbereich gültig ist:

$$\frac{D_{ax}}{\bar{u}_0 d_R} = \frac{3 \cdot 10^7}{\text{Re}^{2.1}} + \frac{1.35}{\text{Re}^{1/8}} \quad \text{für } \text{Re} \gtrsim 2000 \quad (5.4.13d)$$

$\frac{\bar{u}_0 d_R}{D_{ax}} = f(\text{Re})$ nach Gl. (5.4.13d) ist in Abb. 5.59 grafisch dargestellt:

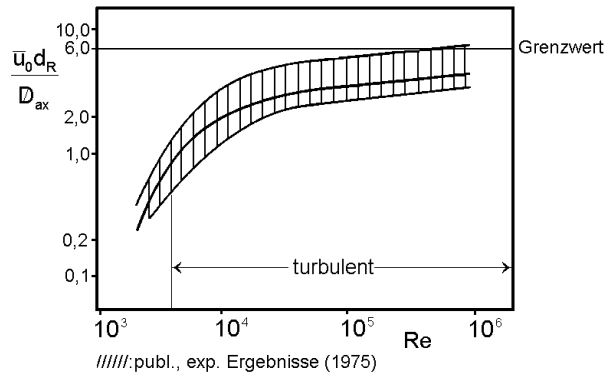


Abb. 5.59 axiale Dispersion in realen Leerrohren bei *turbulenter* Strömung

- Bemerkungen zu Abb. 5.59:

mit zunehmender Re - Zahl steigt $\frac{\bar{u}_0 d_R}{D_{ax}}$ an, d.h. die axiale Dispersion *nimmt ab* bis zu einem

experimentellen Grenzwert von $\left(\frac{\bar{u}_0 d_R}{D_{ax}}\right)_{\max} \approx 6$, d.h. $D_{ax, \min}$

- die *Reaktordispersionskennzahl* $\frac{D_{ax}}{\bar{u}_0 L}$ lässt sich mit der *Dispersionsintensität* $\frac{D_{ax}}{\bar{u}_0 d_R}$ umformen zu:

$$\frac{\bar{u}_0 L}{D_{ax}} \frac{d_R}{d_R} = \frac{\bar{u}_0 d_R}{D_{ax}} \frac{L}{d_R} \quad (5.4.14)$$

⇒ ist L / d_R *ausreichend groß* ist auch $\left(\frac{\bar{u}_0 d_R}{D_{ax}}\right) \frac{L}{d_R}$ groß, d.h. D_{ax} entsprechend klein

⇒ bei Wahl eines *ausreichend großen* Verhältnisses L / d_R ("schlanke" Reaktoren) ist – im *turbulenten* Strömungsbereich – die axiale Dispersion weitgehend zu vernachlässigen

⇒ wenn $\frac{\bar{u}_0 d_R}{D_{ax}} (L / d_R) > 10^2$ bzw. $\frac{D_{ax}}{\bar{u}_0 L} < 10^{-2}$ vorliegt, kann für die Reaktorauslegung eines *realen* Reaktors häufig ein PFTR verwendet werden

5.5 Einfluss von $E(t)$ bzw. $F(t)$ auf den Umsatz (bzw. Leistung) in realen Reaktoren

Es lässt sich zeigen, dass Umsatz und Selektivität bzw. Reaktorleistung – bei gleicher *mittlerer* Verweilzeit – *zusätzlich* abhängen von:

- der Verweilzeit - *Verteilung* $E(t)$
 - der *Qualität der Vermischung*, d.h. dem Grad der *Segregation* bzw. ob ein *Makro-* oder *Mikrofluid* vorliegt
 - dem *Zeitpunkt (earliness)* bzw. *Schnelligkeit* der Vermischung
- ⇒ je größer die Vermischung (D_{ax} groß) in einem Reaktor umso mehr entspricht sein Verhalten dem eines CSTRs (U klein) (→ Kap. 5.4.1)
- ⇒ bei Reaktionen mit $n > 1$ und $\bar{t} = \text{const.}$ wird Reaktorleistung $L \sim U$ abnehmen, wenn Dispersion zunimmt

5.5.1 Reaktionen der Ordnungen $n = 1, n = 2$

Wenn $r \sim c_A^1 c_B^1$, d.h. $f(c_A, c_B)$ *linear*, dann ist zur Berechnung von $U \equiv U_A$ und $S \equiv S_{A,P}$ in einem *realen* Reaktor allein die Kenntnis der Verweilzeit - *Verteilung* $E(t)$ zusätzlich erforderlich:

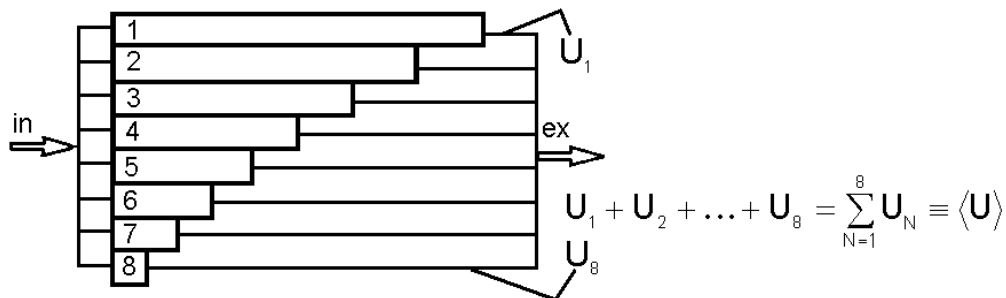


Abb. 5.61 Modellierung der Verweilzeit - Verteilung eines *realen* Reaktors (Ersatzschaltbild) durch z.B. $N = 8$ parallele PFTRs zur Berechnung des mittleren (integrierten) Umsatzes $\langle U \rangle \equiv 1 - \langle c_{ex}(t) \rangle / c_{in}$

Der reale Reaktor wird durch eine Anzahl N (z.B. $N = 8$) parallel geschalteter PFTR unterschiedlicher Länge L (entspricht unterschiedlicher Verweilzeit t) *modelliert* durch die die Reaktionsmasse mit jeweils konstanter Strömungsgeschwindigkeit geführt wird. In jedem einzelnen PFTR wird sich der Umsatz U_N einstellen, je nach Länge L_N bzw. Verweilzeit t_N . Am jeweiligem Austritt der Reaktoren werden die einzelnen Ströme mit unterschiedlichen Verweilzeiten t_1, t_2, \dots, t_8 vereinigt: es resultiert ein *mittlerer* Umsatz $\langle U \rangle$

bzw. eine *mittlere* Reaktandenkonzentration $\langle U \rangle$:

$$\langle U \rangle = \int_{t=0}^{\infty} U(t)E(t)dt \quad \text{bzw.} \quad \langle c_{ex}(t) \rangle = \int_0^{\infty} c_{ex}(t)E(t)dt \quad (5.5.1a)$$

oder mit $E(t) = \frac{dF(t)}{dt}$ nach Gl. (5.2.1a)

$$\langle U \rangle = \int_{F=0}^1 U(t)dF(t) \quad (5.5.1b)$$

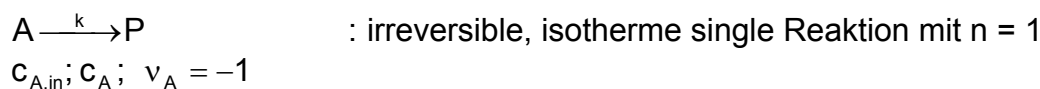
- $U(t)$: Umsatz der Schlüsselkomponente A in Abhängigkeit der Reaktionszeit t , berechnet aus instationärer Stoffmengenbilanz für den BR
- $E(t)$: Verweilzeitspektrum nach Gl. (5.1.1a) des betreffenden (z.B. realen) Reaktors
- $F(t)$: Verweilzeit - Summenkurve nach Gl. (5.2.1a) des betreffenden Reaktors
- $c_{ex}(t)$: Stoffmengenkonzentration der Schlüsselkomponente A am Austritt des Reaktors zur Reaktionszeit t ; $c_A \equiv c$

Bemerkungen zu Gl. (5.5.1a, b)

- Es gilt das *Modell der vollständigen Segregation*: $Se = 1$ (\rightarrow Kap. 5.5.3.2 und 5.5.3.3), d.h. es liegt ein *Makrofluid* vor
 - es liegt eine Vermischung im Bereich von Molekülanhäufungen vor
 - die Fluidelemente strömen unabhängig voneinander durch den Reaktor
 - isothermer Reaktor, Betriebstemperatur ist vorgegeben
- Das Segregationsmodell liefert genaue Ergebnisse wenn:
 - tatsächlich *vollständige Segregation* ($Se = 1$, *Makrofluid*) vorliegt
 - bei beliebigem Segregationsgrad ($Se < 1$) isotherme Reaktionen mit $n = 1$ vorliegen (*)
- Für *single* Reaktionen mit $n < 3$ ebenfalls anwendbar, wenn gewisse Fehler (i. A. $< 20\%$) toleriert werden
- Für *komplexe* Reaktionen mit *nichtlinearer* Reaktionskinetik i. A. nur anwendbar, wenn *vollständige Segregation* ($Se = 1$, *Makrofluid*) angenommen werden kann
- Die Auswertung erfolgt meist numerisch.

■ ideale Reaktoren

In einem chemisch reagierenden *Makrofluid* kann jede Molekülanhäufung bzw. jedes Fluidelement als ein *BR* betrachtet werden.



aus instationärer Stoffmengenbilanz folgt mit $Da_1 = \frac{tkc_{A,0}}{c_{A,0}} = kt$ für den *BR*

aus Tab. 4.6, TC-I:

$$\Rightarrow U_{A,BR} \equiv U_{BR} \equiv U(t) = 1 - \exp(-Da_1) \quad \text{oder}$$

$$U(t) = 1 - e^{-kt} \quad (5.5.2)$$

Gl. (5.5.2) in Gl. (5.5.1a) liefert für $\langle U \rangle$:

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} [1 - e^{-kt}]_{BR} E(t) dt \quad \text{für } n = 1 \quad (5.5.3a)$$

Aus Gl. (5.5.3a) folgt:

- für einen PFTR ($\bar{t} = \tau_{PFTR}$, infolge $V_M = \text{const.}$) mit $E(t)$ nach:

$$E(t) = \delta(t - \tau_{PFTR}) \quad (5.3.3a)$$

$$\langle U \rangle(\tau_{PFTR}) = \int_{t=0}^{\infty} [1 - e^{-kt}] \delta(t - \tau_{PFTR}) dt = 1 - e^{-k\tau_{PFTR}} \quad (*) \quad (5.5.3b)$$

Gl. (5.5.3b) stimmt mit der aus einer stationären Stoffmengenbilanz erhaltenen Beziehung für ein *Mikrofluid* exakt überein (\rightarrow Tab. 4.6)

- für einen CSTR mit $E(t)$ nach:

$$E(t) = \frac{1}{\tau_{CSTR}} e^{-\frac{t}{\tau_{CSTR}}} \quad (5.3.2d)$$

$$\langle U(\tau_{CSTR}) \rangle = \int_{t=0}^{\infty} [1 - e^{-kt}] \frac{1}{\tau_{CSTR}} e^{-\frac{t}{\tau_{CSTR}}} dt = \frac{k\tau_{CSTR}}{1 + k\tau_{CSTR}} \quad (*) \quad (5.5.3c)$$

Gl. (5.5.3c) stimmt mit der aus einer stationären Stoffmengenbilanz erhaltenen Beziehung für ein *Mikrofluid* exakt überein (\rightarrow Tab. 4.6)

■ *reale* Reaktoren

- wenn $E(t)$ bzw. $F(t)$ bekannt, dann ist $\langle U \rangle$ nach Gl. (5.5.1a,b) zu berechnen
- wenn $E(t)$ bzw. $F(t)$ *nicht* bekannt, dann wird wie folgt vorgegangen:

für die Dimensionierung *realer Rohrreaktoren* (TR) geht man von der *Damköhler*-Gleichung aus, die sich vom *Dispersionsmodell* Gl. (5.4.1a) durch Hinzufügen des Reaktionsterms ($v_A r$) unterscheidet, wenn jetzt $c_T \equiv c_A$ gilt:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\bar{u} \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + (-v_A) r \quad (5.5.4a)$$

Es lässt sich zeigen, dass im *stationären* Fall $\left(\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0 \right)$,

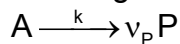
mit $c_A \equiv c_{A,in}(1-U)$, $\bar{t}_{TR} \equiv \frac{L}{\bar{u}}$, $\frac{\bar{u}L}{D_{ax}}$, $r \equiv r_0 \Phi(U)$ sowie mit

$Da_1 \equiv \frac{(-v_A) \bar{t}_{TR} r_0}{c_{A,in}}$ die DGL (5.5.4a) *dimensionslos* gemacht werden kann und als

dimensionslose Damköhler-Gleichung bezeichnet wird:

$$\boxed{\frac{L D_{ax}}{\bar{u}} \frac{d^2 U}{dx^2} - L \frac{dU}{dx} + Da_1 \Phi(U) = 0} \quad (\text{dimensionslose Damköhler-Gleichung}) \quad (5.5.4b)$$

- *Analytische* Lösung der DGL (5.5.4b) für eine irreversible single Reaktion der Ordnungen $n = 1$ und $n = 2$



$$v_A = -1; r_0 = k c_{A,in} \quad (\text{für } n = 1)$$

$$\Rightarrow Da_1 = k \bar{t}_{STR}$$

sowie für die Randbedingungen eines beidseitig geschlossenen Systems (\rightarrow closed / closed, (\rightarrow Kap. 5.4.1))

- *Randbedingungen* nach *Danckwerts* (1953):

1. Randbedingung:

$x = 0$ (*Reaktoreintritt*) : es tritt ein Konzentrationssprung auf, der durch den Dispersionsstrom $-D_{ax} \frac{dc_A}{dx}$ bei ausgebildetem Konzentrationsprofil bestimmt wird

$$\bar{u} c_A(x \rightarrow -\infty) = \bar{u} c_A(x = 0) - D_{ax} \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{x=0} \quad (5.5.4c)$$

$c_A(x \rightarrow -\infty)$: Konzentration im anströmenden Frischgas außerhalb des Reaktors, d.h. bei $x \rightarrow -\infty$

$c_A(x = 0)$: Konzentration an Edukt A im Eintrittsquerschnitt ($x = 0$) des Reaktors

2. Randbedingung

 $x = L$ (Reaktoraustritt)

$$\left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{x=L} = 0 \quad (5.5.4d)$$

nach Austritt der Reaktionsmasse bei $x = L$ aus dem Reaktor bleibt $c_A = \text{const.}$, da keine Reaktion mehr stattfindet

Nach *Wehner / Wilhelm* (1956) ergibt sich als Lösung der DGL (5.5.4b) für den Umsatz $U_A(Da_1, D_{ax})$, gültig für $n = 1$ und $n = 2$:

$$1 - U_A(Da_1, D_{ax}) = \frac{4b \exp(\bar{u}L / (2D_{ax}))}{(1+b)^2 \exp(b\bar{u}L / (2D_{ax})) - (1-b)^2 \exp(-b\bar{u}L / (2D_{ax}))} \quad (5.5.5a)$$

mit

$$1 - U_A \equiv \frac{c_A}{c_{A,in}} \quad : \text{Restanteil}$$

$$b \equiv \sqrt{1 + 4Da_1 \frac{D_{ax}}{\bar{u}L}} \quad (5.5.5b)$$

$$\text{mit } Da_1 = k \bar{t}_{STR} \quad \text{für } n = 1$$

$$Da_1 = k \bar{t}_{STR} c_{A,in} \quad \text{für } n = 2$$

- Bemerkungen zu Gln. (5.5.5a, b):

▲ der Umsatz U_A hängt also bei konstanter Da_1 -Zahl stark von der Reaktordispersionszahl, d.h. von der axialen Dispersion (D_{ax}) ab, die das Verweilzeitspektrum $E(\theta, D_{ax})$ (\rightarrow Abb. 5.28) eines realen Reaktors bestimmt

▲ Grenzfälle von Gln. (5.5.5a, b), (\rightarrow Abb. 5.62, 5.63):

($D_{ax} \rightarrow 0$) : keine Dispersion, maximaler Umsatz bei $Da_1 = \text{const.}$
 \Rightarrow Reaktorleistung entspricht der eines PFTR

($D_{ax} \rightarrow \infty$) : vollständige Dispersion, minimaler Umsatz für $Da_1 = \text{const.}$
 \Rightarrow Reaktorleistung entspricht der eines CSTR

\Rightarrow Dispersion *erniedrigt* also die Umsätze bzw. die Reaktorleistung

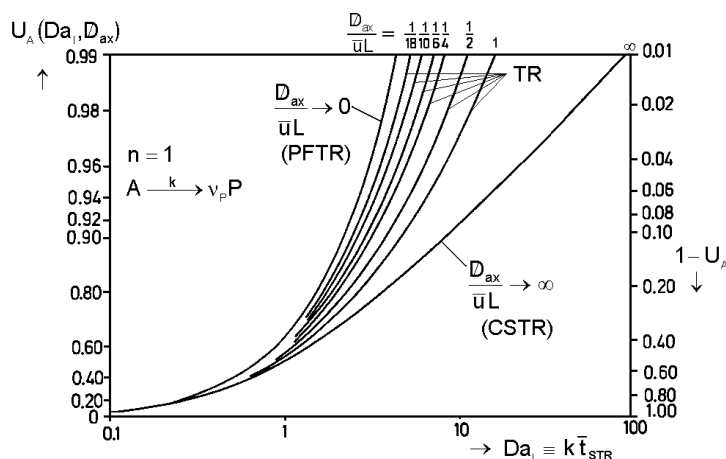
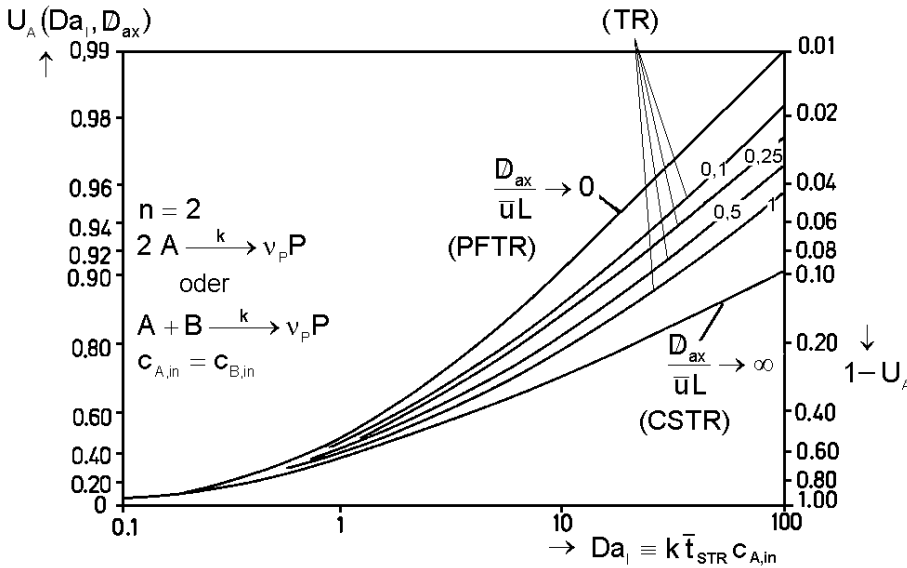


Abb. 5.62 Umsatz U_A in Abhängigkeit von *Damköhler*-Zahl Da_1 für verschiedene Reaktor-Dispersionszahlen $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L}$ für single Reaktion mit $n = 1$ in *realen* Rohrreaktoren (TR) nach Gl. (5.5.5a); bei *vollständiger* Segregation ($Se = 1$) der Reaktionsmasse (*Makrofluid*)



Kurven bei $n = 2$ verlaufen viel flacher als bei $n = 1$

Abb. 5.63 Umsatz U_A in Abhängigkeit von *Damköhler* - Zahl Da_I für verschiedene Reaktor - Dispersionszahlen $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L}$ für single Reaktion mit $n = 2$ in *realen* Rohrreaktoren (TR) nach Gl. (5.5.5a); bei *vollständiger* Segregation ($Se = 1$) der Reaktionsmasse (*Makrofluid*)

▲ für $\frac{D_{ax}}{\bar{u}L} < 10^{-2}$, d.h.

für kleine Abweichungen vom idealen PFTR - Verhalten werden die Verweilzeit - Verteilungskurven symmetrisch und Gln. (5.5.5a, b) vereinfachen sich zu:

nach *Levenspiel* (1999) für $n = 1$:

$$1 - U_A(Da_I, D_{ax}) = \exp \left[-Da_I + Da_I^2 \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \right] \quad (5.5.6a)$$

nach *Hugo* (1982) erhält man als *geschlossene* Lösung von Gl. (5.5.4b) für jede Kinetik $\Phi(U)$:

$$\frac{\int_0^U \frac{dU}{\Phi(U)}}{1 + \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \ln \Phi(U)} = Da_I \quad (5.5.6b)$$

der Nenner in Gl. (5.5.6b) stellt die *Abweichung* vom (idealen) PFTR dar

▲ für $D_{ax} / (\bar{u}L) > 10^{-2}$

bei gleichen Reaktorvolumina, d.h. $(Da_I)_{TR} = (Da_I)_{PFTR} \equiv Da_I$

$$\frac{(c_A)_{STR}}{(c_A)_{PFTR}} = \exp \left[Da_I^2 \frac{D_{ax}}{\bar{u}L} \right] \quad (5.5.6c)$$

$(c_A)_{STR}$: Konzentration am Reaktoraustritt an Edukt im TR (realer, z.B. segregierter ($Se < 1$, *Makrofluid*))
 Rohrreaktor)

$(c_A)_{PFTR}$: Konzentration im PFTR

▲ wesentliche Abweichungen vom PFTR immer dann, wenn

(→ Abb. 5.62, 5.63):

$\tau_R \ll \tau$ ($\tau_R \sim 1/k$: Zeitkonstante der Reaktion),

d.h. bei schnellen Reaktionen, wenn Da_I groß bzw. wenn sehr hohe Umsätze U_A gefordert werden

5.5.2 Reaktionen mit nicht - linearer Kinetik

Wenn $r \sim f(c_A, c_B, \dots)$ mit $f(c_A, c_B, \dots)$ *nicht* linear

dann ist zur Berechnung von U_A und $S_{P,A}$ bzw. der Leistung L_R eines realen Reaktors die zusätzliche Kenntnis von $E(t)$ allein *nicht* mehr ausreichend:

$U_A, S_{P,A}$ bzw. L_R hängen außerdem ab von: $E(t)$, Fluiddynamik (z.B. *Reaktorordnung*)
Segregation, Schnelligkeit der Vermischung

Fluiddynamik : mehrparametrische Modelle bezüglich realem Rührkesselreaktor
(→ Kap. 5.4.4.) und realem TR (→ Kap. 5.4.6)

⇒ die Reaktorauslegung erfolgt dann über eine *Stoffmengenbilanz*, die solche *fluidmechanische Modelle berücksichtigt*

■ Beispiel: *Serienschaltung* von CSTR und PFTR (s. auch Kap. 5.4.3)

- für beide Anordnungen (PFTR / CSTR und CSTR / PFTR) ergibt sich die gleiche Verweilzeit - Verteilung $E(t)$ nach Gl. (5.4.7b)
- für beide Anordnungen ergibt sich für chemische Reaktionen der Ordnung $n = 1$ der gleiche Umsatz $U_A(Da_I)$ nach Gl. (5.4.8a) (*)
- für eine irreversible single Reaktion mit $n = 2$ unterscheiden sich die Umsätze:



$$r = k_2 c_A^2 ; Da_I = k_2 \tau c_{A,in} ; \tau \equiv \tau_{PFTR} + \tau_{CSTR}$$

es lässt sich zeigen, dass für die *Anordnung I* (PFTR / CSTR) gilt:

$$1 - [U_A(Da_I)]_I \equiv \frac{c_A}{c_{A,in}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{2 Da_I}{(1 + Da_I/2)}}}{Da_I} : \text{ Mikrofluid (s. Kap. 5.5.3.3)} \quad (5.5.7a)$$

sowie für die *Anordnung II* (CSTR / PFTR) :

$$1 - [U_A(Da_I)]_{II} \equiv \frac{c_A}{c_{A,in}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2 Da_I}}{Da_I + Da_I/2(-1 + \sqrt{1 + 2 Da_I})} : \text{ Mikrofluid (s. Kap. 5.5.3.3)} \quad (5.5.7b)$$

$$n > 1 \quad (\rightarrow \text{Abb. 5.64}) \quad : (U_A)_I > (U_A)_{II}$$

$$n < 1 \quad : (U_A)_I < (U_A)_{II}$$

Ursache der verschiedenen Umsätze: der *Zeitpunkt (earliness)* der Vermischung ist unterschiedlich (→ Kap. 5.5.3.3).

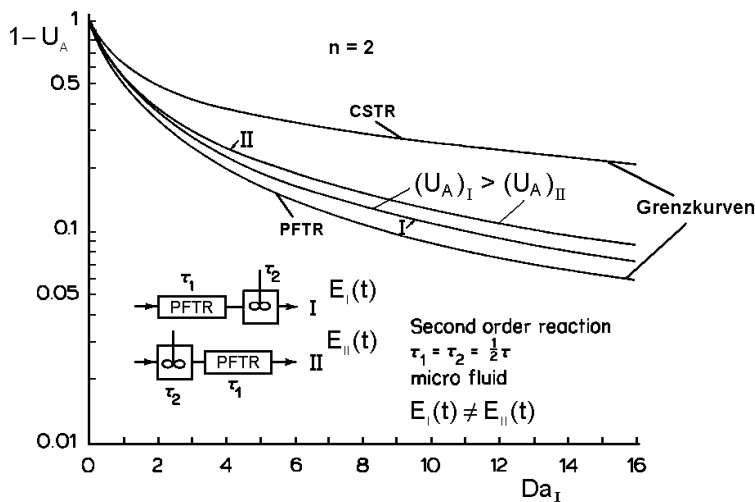


Abb. 5.64 Umsätze U_A bei der Serienschaltung von PFTR und CSTR für eine Reaktion mit $n = 2$ entsprechend den Gln. (5.5.7a und b): Fluid ist *Mikrofluid* Einfluss der *earliness* der Vermischung (\rightarrow Kap. 5.5.3.3)

5.5.3. Makro- und Mikrovermischung sowie earliness

5.5.3.1. Grundbegriffe und Bedeutung

■ *Homogenes* Reaktionsgemisch / Tracerfluid

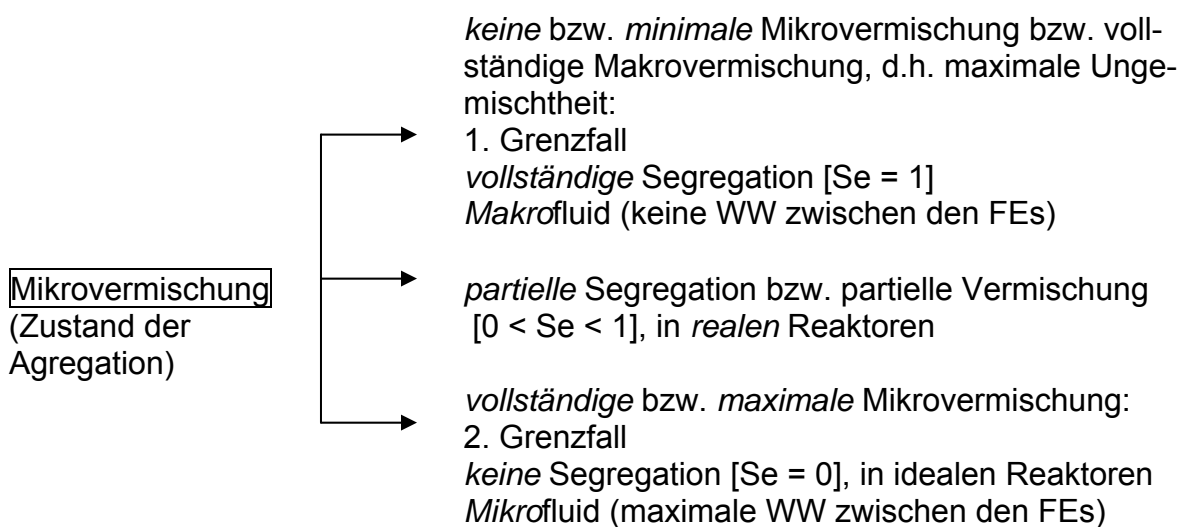
- es existieren *keine* Konzentrationsdifferenzen Δc_i und *keine* Temperaturdifferenzen ΔT sowie *keine* Temperaturgradienten $\text{grad } T$ sowie *keine* Konzentrationsgradienten $\text{grad } c_i$ sowie *keine* makroskopischen zeitlichen Konzentrations- oder Temperaturschwankungen
 \Rightarrow es gibt weder die Möglichkeit noch Notwendigkeit von Stoff- und Wärmetransportvorgängen

■ *inhomogenes* Reaktionsgemisch oder Tracerfluid

- in einem *technischen* Reaktor treten i. A. *örtliche* und *zeitliche Inhomogenitäten* innerhalb einer Phase auf, die bedingt sein können durch:
 - eine ungenügende *molekulare* Vermischung der Reaktionskomponenten *vor* bzw. *beim Eintritt* in den Reaktor
 \Rightarrow durch eine ausreichende *Vormischung* der Reaktandenströme können die hierdurch verursachten örtlichen Inhomogenitäten vermieden werden
 - Vorliegen eines *Makrofluids* als Reaktionsmasse oder als Tracerfluid (\rightarrow Kap. 5.5.3.2)
 - eine unterschiedliche *Selbstvermischung* des Reaktionsgemisches oder Tracerfluids abhängig von der Führung der Stoffmengenströme
- *quantitative* Beschreibung von Inhomogenitäten:
 - in realen Reaktoren kann die „Mischgüte“, die i. A. schwierig zu beschreiben ist, meist nicht mit einem Parameter modelliert werden. Es ist zu berücksichtigen, dass in technischen Dimensionen drei unterschiedliche Skalen auftreten (\rightarrow Kap. 4.0.1);
 - Konzept nach *Danckwerts* (1953):
 - ▲ Segregationsabstand b_S :
 mittlerer Abstand b_S zwischen zwei Punkten, zwischen denen ein maximales Δc_i besteht; b_S kann als Maß für die Größe von Turbulenzballen aufgefasst werden
 - ▲ Segregationsintensität I_S ;
 - Segregationsgrad Se nach *Danckwerts* (1958):
 $Se = 1$: für vollständige Segregation
 $Se \rightarrow 0$: bei zunehmender Mikrovermischung bzw. abnehmender Segregation

Segregationsgrad Se ergibt sich aus der Altersverteilung (\rightarrow Kap. 5.1) der Moleküle bzw. aus dem *Zeitpunkt (earliness) der Vermischung*.

- Zur Berechnung des Umsatzes, der Selektivität bzw. Leistung in kontinuierlichen Reaktoren sind die folgenden *drei* Einflüsse von großer Bedeutung:
 - (1) die *Makrovermischung*, Vermischung im Bereich der nicht wechselwirkenden Fluidelemente (FE):
 charakterisiert durch die *Verweilzeitspektren*, d.h. wie lange haben sich die *Fluidelemente* (FE) der Reaktionsmasse bzw. des Tracerfluids im Reaktor aufgehalten
 - (2) die *Mikrovermischung*:
 - charakterisiert durch die Wechselwirkung (WW) zwischen den FEs, d.h. wo und in welcher Umgebung befinden sich die FEs
 - Eine Modellierung ist nur mit Hilfe *fluidynamischer* Modelle möglich
 - Es lassen sich zwei *Grenzfälle* unterscheiden:



- Mikrovermischung ist noch komplizierter, wenn die:
 - ▲ Edukte im Zulauf nur unvollkommen vermischt sind
 - ▲ Edukte *kein* stöchiometrisches Einsatzverhältnis ($\lambda_E \neq 1$) aufweisen
- Methode der *reaktiven* Strömungsmarkierung nach *Gestrich, Kerber* (1969): zur Ermittlung des tatsächlichen Grades der Mikrovermischung durch: Umsatzmessungen für Reaktionen mit $n \neq 1$ und exakt bekannter Reaktionskinetik
- (3) die „Schnelligkeit“ („earliness“) bzw. der Zeitpunkt der Vermischung der Reaktionsmasse bzw. des Tracerfluids

5.5.3.2. Vollständige und partielle Segregation sowie maximale Mikrovermischung

- Vollständige Segregation (1. Grenzfall)
 - *phänomenologisch* charakterisiert durch:
 - *maximale Ungemischtheit*, d.h. *minimale* Mikrovermischung: unvollständige Vermischung auf Mikroebene
 - Ausbildung von *Molekülanhäufungen* (Inhomogenitäten im molekularen Bereich) die aus ca. 10^{10} bis 10^{12} Molekülen bestehen:
 - ▲ Fluidelemente (FE) der Länge l_{FE}
 - ▲ Volumenelemente
 - ▲ kohärente Strukturen, organisierte Strukturen, Pakete

- ▲ dissipative Strukturen bzw. Nichtgleichgewichts - Strukturen: fern vom Gleichgewicht (→ Thermodynamik irreversibler Prozesse)
- ▲ Klumpen, Tropfen, Schlieren
- ▲ (Turbulenz)-Ballen
- $d_{\text{molekül}} \ll l_{\text{FE}} < d_{\text{Reaktor}}$
- Inhalt der FE wird nicht mit der Umgebung ausgetauscht:
 - ▲ keine WW zwischen FE
 - ▲ jedes FE kann als *Mikro* - BR betrachtet werden
- Makrofluid
- *quantitative* Zusammenhänge
 - in einphasigen Systemen hängt das Ausmaß der Segregation ab von *drei charakteristischen Zeitkonstanten*:
 - ▲ τ_R : *Relaxationszeit* (Zeitkonstante) der chemischen Reaktion $\left[\tau_R \equiv \frac{\dot{n}_{A,0}}{(-v_A)r_0\dot{V}} \right]$
 - ▲ t_D : *Mikromischzeit* im Reaktor, die die Ausgleichsvorgänge infolge *molekularer* Diffusion *zwischen* den FEs beschreibt
 - ▲ τ : *Raumzeit* (hydrodynamische Verweilzeit)
 - $t_D \gg \tau_R$ (bzw. $r_R \gg \dot{n}_{D,V}$): stofftransportbestimmte relativ *schnelle* Reaktionen die infolge Reaktion hervorgerufenen Konzentrations*inhomogenitäten* können sich nicht genügend schnell ausgleichen
⇒ Ausbildung von FE unterschiedlicher Zusammensetzung
 - $\tau \ll t_D$:
keine ideale Vermischung der Reaktionsmasse möglich, wenn z.B. Stoffströme getrennt in den Reaktor geführt werden
 - Ausgleichsvorgänge zwischen FEs:
 - ▲ bestimmt insbesondere durch *molekulare* Diffusion wenn $l_{\text{FE}} \approx l_K$ vorliegt:
nach der Turbulenztheorie von *Kolmogoroff* (1941) ist:

$$l_K = \left(\frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (5.5.8a)$$

ε $\left[\frac{\text{W}}{\text{kg}} \right]$: Dissipationsenergie pro s und kg

ν $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$: kinematische Viskosität des Fluids

l_K [m] : microscale (Mikro - bzw. *Kolmogoroff* - Längenmaß), d.h. charakteristische Abmessung der kleinsten Mikrowirbel bzw. der kleinsten FE ; wenn l erreicht ist, dann erfolgt Dissipation, d.h. Übergang in Wärmeenergie

- ▲ die *Mikromischzeit* (Mikromischungs - Parameter) t_D berechnet sich nach:

$$t_D = \frac{l_K^2}{D} \quad (5.5.8b)$$

D $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$: molekularer Diffusionskoeffizient

	$t_D \ll \tau_R$ (langsame Reaktionen)	$t_D \approx \tau_R$	$t_D \gg \tau_R$ (schnelle Reaktion)
$t_D \ll \tau$	Mikrofluid	partielle Segreg.	vollständige Segreg.
$t_D \approx \tau$	partielle Segregation ($0 < Se < 1$)	partielle Segreg.	vollständige Segreg.
$t_D \gg \tau$	vollständige Segregation ($Se = 1$)	vollständige Segreg.	vollständige Segreg.

▲ *Beispiel:* industrieller Rührkesselreaktor

$$\varepsilon = 1 \text{ W / kg}$$

$$v = 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s} \text{ (wässrige Lösung)}$$

$$D = 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$$

mit Gln. (5.5.8a und b) folgt:

$$\Rightarrow l_K = 32 \text{ } \mu\text{m} \quad \text{und}$$

$t_D \approx 1 \text{ s}$ (ist relativ kurz) \Rightarrow Segregation tritt nur auf bei relativ *schnellen* Reaktionen, d.h. für $\tau_R < t_D$

\Rightarrow in *höher viskosen* Fluiden (z.B. Polymerisationen, biologische Systeme)

ist t_D *sehr viel größer*, d.h. $\tau_R \ll t_D$ ist bereits erfüllt, wenn τ_R *relativ groß* ist bzw. Auftreten von Segregation bereits bei relativ *langsamen* Reaktionen

- *Beispiele für Makrofluide*
 - heterogene Systeme, wie z.B. Suspensionen, Emulsionen, in denen die chemische Reaktion in einer Partikel oder in einem Tröpfchen abläuft; τ_R klein
 - *hochviskose* Fluide (z.B. Polymerisationen, biologische Systeme); τ_R relativ groß
 - Fluide in denen Ionen- und Radikalreaktionen ablaufen; τ_R klein
 - *Flammen* [Niedertemperatur - Plasma]; τ_R klein
- *minimale Mikrovermischung* (vollständige Segregation) in CSSTRs

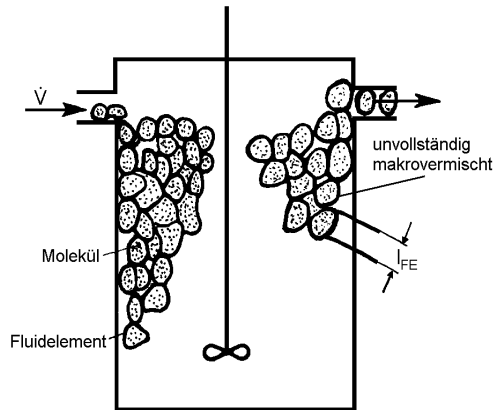


Abb.5.65 CSSTR bei *vollständiger* Segregation (Klumpenbildung, Molekülverbände) am *Ein-* und *Austritt* des Reaktors; *Makrofluid*

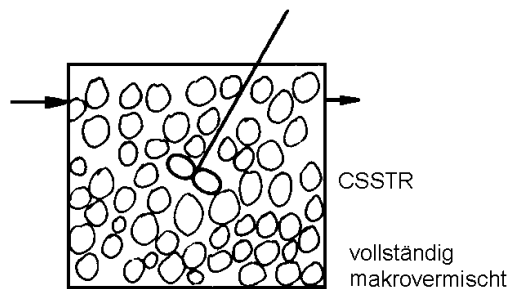


Abb. 5.66 (CSSTR) bei *vollständiger* Segregation im Bereich der *gesamten* Reaktionsmasse ($Se = 1$); *Makrofluid*

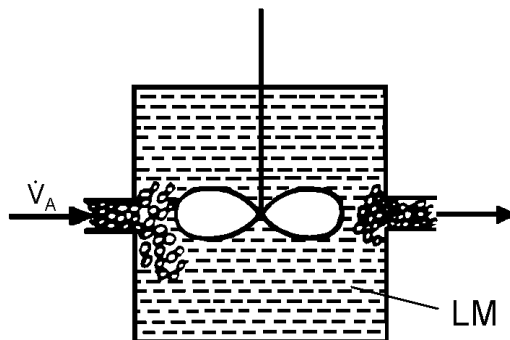


Abb. 5.67 CSSTR mit Lösemittel (LM) und *einem* Eduktstrom \dot{V}_A ; *Makrofluid*

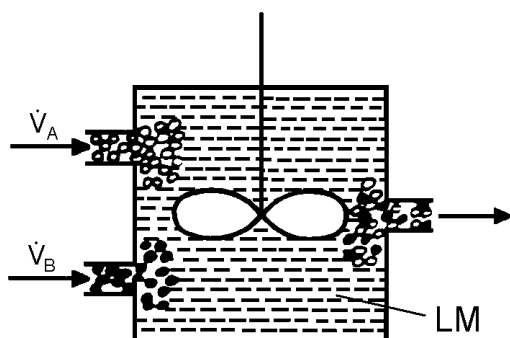


Abb. 5.68 CSSTR mit Lösemittel (LM) und *zwei* Eduktströmen \dot{V}_A, \dot{V}_B ; *Makrofluid*

- Konzentrationsprofile im CSTR (→ Abb. 4.1)

■ *partielle Segregation* (Villermaux, 1983)

in einphasigen Systemen kommt es zu einem *partiellen* Austausch zwischen den FEs, abhängig von der:

- Turbulenz im Reaktor
- Viskosität und molekulare Diffusion im Fluid

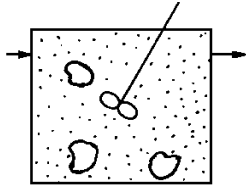


Abb. 5.69 *partiell* segregierter CSSTR (*realer* Reaktor), $[0 < Se < 1]$, *partiell makrovermischt*

■ maximale Mikrovermischung (2. Grenzfall)

- *phänomenologisch* charakterisiert durch:

- maximale Vermischung bis in den molekularen Bereich hinein
- größtmögliche WW zwischen den FEs, die mit einer gegebenen Verweilzeitverteilung verträglich ist

⇒ wenn zusätzlich vollständige *Makrovermischung* vorliegt, dann bedeutet dies gleichmäßige Vermischung bis in den molekularen Bereich im gesamten Reaktorvolumen (z.B. wie in einem CSTR möglich), s. Tab. 5.2

- Mikrofluid
- *quantitative* Zusammenhänge
 - $\tau_R \gg t_D$ (langsame Reaktion) bzw. $r_R \ll \dot{n}_{D,V}$: *reaktionskinetisch* bestimmte, relativ *langsame* Reaktionssysteme

nur im ideal gemischten Reaktor (z.B. CSTR) gilt:

$\dot{n}_{D,V} \rightarrow \infty$: d.h. Vermischung ist momentan; außerdem werden alle Konzentrationsgradienten momentan ausgeglichen, d.h. alle $\text{grad } c_i$ -Terme (außer infolge *molekularer* Schwankungen) sind gleich Null

- *Beispiele* für Mikrofluide
 - niederviskose Flüssigkeiten
 - Gase (ausgenommen Flammen)
- maximale Mikrovermischung in CSTRs

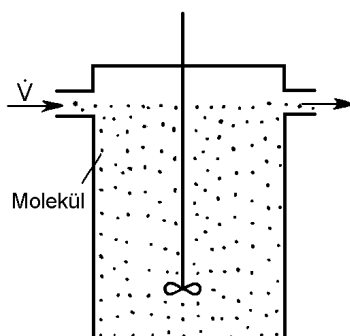


Abb. 5.70 CSTR bei *maximaler (Mikro-) Vermischung*, *keine* Segregation ($Se = 0$) bzw. *keine Makrovermischung*, idealer Reaktor

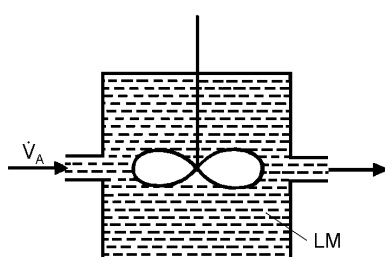


Abb. 5.71 CSTR bei *maximaler (Mikro-) Vermischung* mit *einem* Eduktstrom \dot{V}_A

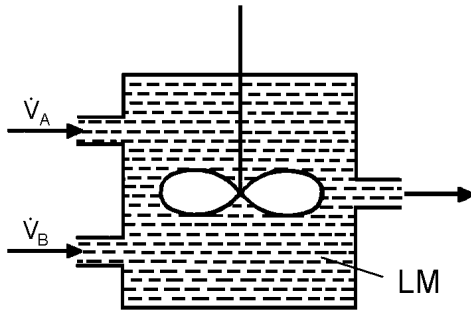


Abb. 5.72 CSTR bei *maximaler (Mikro-) Vermischung* mit *zwei Eduktströmen*
 \dot{V}_A, \dot{V}_B

■ **Ideale Reaktoren als Grenzfälle der Vermischung**

		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Makrovermischung</div>	
		keine	vollständige

		PFTR	CSTR
Mikrofluid	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Mikrovermischung</div>	→ vollständige Mikrovermischung (keine Segregation, $Se = 0$)	
Makrofluid		→ keine Mikrovermischung (totale Segregation, $Se = 1$)	
		STR	CSSTR

Tab. 5.2 *Ideale Reaktoren als Grenzfälle der Vermischung in den realen Reaktoren STR, CSSTR*

5.5.3.3 Einfluss von Makrovermischung, Segregation und earliness der Vermischung auf den Umsatz bzw. Leistung des Reaktors

■ **Einfluss der Makrovermischung (Verweilzeitverteilung)**

- Bei den meisten isothermen *Gleichgewichtsreaktionen* gilt (s. auch Abb. 4.11):

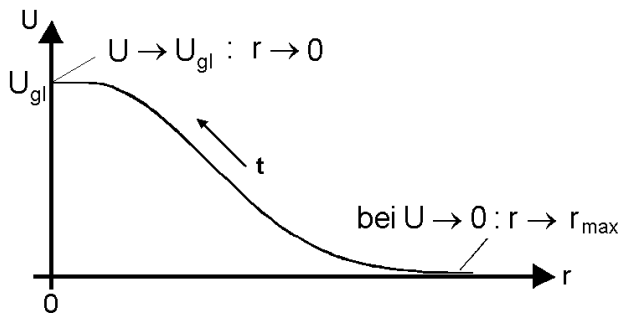


Abb. 5.73 *Abhängigkeit des Umsatzes U von der Reaktionsgeschwindigkeit r bei reversiblen Reaktionen; wenn $U \uparrow \equiv U_A \uparrow$, dann gilt $r \downarrow$.*

Edukte, die eine Verweilzeit $t < \bar{t}$ haben bewirken eine *Erniedrigung* des Umsatzes $U \Rightarrow r \uparrow$
 Edukte, die eine Verweilzeit $t > \bar{t}$ haben bewirken eine *Erhöhung* des Umsatzes $U \Rightarrow r \downarrow$

} bei *reversiblen* Reaktionen

⇒ die Umsatz - Erniedrigung infolge von Molekül-Paketen mit $t < \bar{t}$ wird i. A. *nicht* durch andere Molekül - Pakete mit $t > \bar{t}$ ausgeglichen
 ⇒ jedes Verweilzeit - Spektrum mit einer bestimmten Breite ungleich Null, d.h. jede Abweichung vom $E(t)$ des PFTR
 $[E(t) = \delta(t - \bar{t})]$ führt i. A. zu einem *geringeren* Umsatz als beim Vorliegen *idealer* plug flow Strömung

- Einfluss der *Vormischung* der Edukte
 - Vormischung : Vermischung der Edukte *vor* der Reaktion, d.h. es liegt ein vorgemischter Zulaufstrom vor
 - $n < 1$: Vormischung *erhöht* Umsatz
 - $n = 1$: Vormischung *ohne* Einfluss auf Umsatz ($U \neq f(c_i)$) (*)
 - $n > 1$: Vormischung *erniedrigt* Umsatz
- die Verweilzeit - Verteilung $E(t)$ geht in die Berechnung des Umsatzes $\langle U \rangle$ nach Gl. (5.5.10) ein.

Bemerkungen:

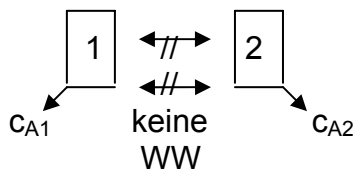
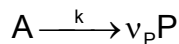
- allein für Reaktionen der Ordnung $n = 1$ wird der Umsatz (→ Abb. 5.75) (bezüglich Vermischung) nicht von der Segregation beeinflusst
- bei Reaktionen mit $n \neq 1$: der Umsatz wird *zusätzlich*, d.h. bei einer bestimmten Verweilzeit - Verteilung $E(t)$ durch die *Mikrovermischung* [d.h. es liegt eine Makro- oder Mikrofluid vor] und die *earliness* beeinflusst

■ Einfluss der Segregation

- Auswirkungen auf die RG r

In einem reagierenden Fluid werden zwei benachbarte, gleich große Volumen- bzw. Fluidelemente 1 und 2 betrachtet.

Es soll eine irreversible Reaktion der Ordnung n ablaufen:



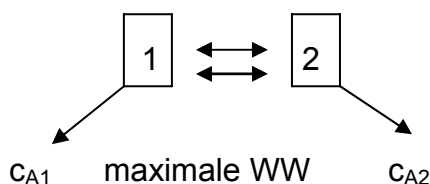
vollständige Segregation (*Makrofluid*)

$$c_{A1}, c_{A2} \Rightarrow r_{Se1} = \frac{kc_{A1}^n}{2} \quad \text{und} \quad r_{Se2} = \frac{kc_{A2}^n}{2}$$

c_{A1}, c_{A2} : Konzentration des Eduktes A in den beiden Volumenelementen

$$\Rightarrow r_{Se} = r_{Se1} + r_{Se2} = \frac{kc_{A1}^n + kc_{A2}^n}{2} \quad (5.5.9a)$$

r_{Se} : RG bei vollständiger Segregation



vollständige Mikrovermischung (*Mikrofluid*)

$$\bar{c}_A = \frac{c_{A1} + c_{A2}}{2} \Rightarrow r_{Mi} = k\bar{c}_A^n \quad \text{oder} \quad r_{Mi} = \frac{k(c_{A1} + c_{A2})^n}{2^n} \quad (5.5.9b)$$

r_{Mi} : RG bei vollständiger Mikrovermischung

aus Gln. (5.5.9a und b) folgt:

$$\frac{r_{Se}}{r_{Mi}} = \frac{(c_{A1}^n + c_{A2}^n)/2}{(c_{A1} + c_{A2})^n / 2^n} \quad : \quad \text{für irreversible Reaktionen} \quad (5.5.9c)$$

⇒

n	r_{Se} / r_{Mi}
1	1 (*)
> 1	> 1
< 1	< 1

- Auswirkungen auf den Umsatz am Beispiel eines CSTR mit der *breitesten* Verweilzeit-Verteilung E(t):

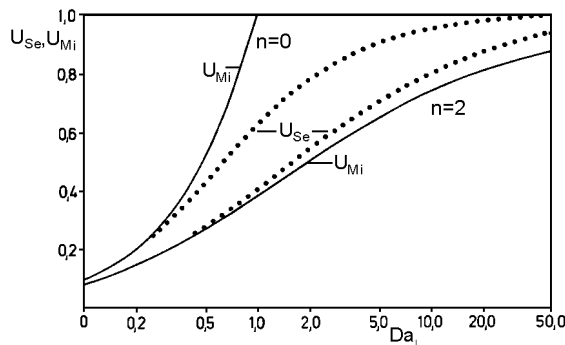


Abb. 5.74 Umsätze U_{Se} (Makrofluid) bei vollständiger Segregation (CSSTR) und U_{Mi} (Mikrofluid) bei vollständiger Mikrovermischung (CSTR) in Abhängigkeit von Da₁ für chemische Reaktionen mit n = 0 und n = 2

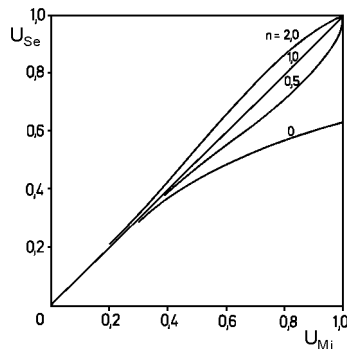


Abb. 5.75 Umsätze U_{Se}, U_{Mi} für Reaktionen mit n = 0, 0.5, 1.0 und 2.0 in einem CSTR (U_{Mi}) und CSSTR (U_{Se}); für ein Mikrofluid (U_{Mi}) und ein Makrofluid (U_{Se})

- Bemerkungen:

- ▲ U_{Se} = U_{Mi} für n = 1: Segregation hat keinen Einfluss
- ▲ relativ geringe Abweichungen |U_{Se} - U_{Mi}| für relativ *kleine* Da₁ und *kleine* Umsätze

▲

n	U _{Se} / U _{Mi}
0	≪ 1
0.5	< 1
1.0	1.0 (*)
2.0	> 1

- ▲ aus $r_{Se} / r_{Mi} > 1$ und $U_{Se} / U_{Mi} > 1$ [für n > 1] folgt $\frac{U_{Se}}{U_{Mi}} \frac{r_{Se}}{r_{Mi}} > 1$

oder $\frac{U_{Se}}{U_{Mi}} > \frac{r_{Mi}}{r_{Se}}$, s. Abb. 5.73

- Auswirkungen auf die Verteilungsfunktion der molaren Masse

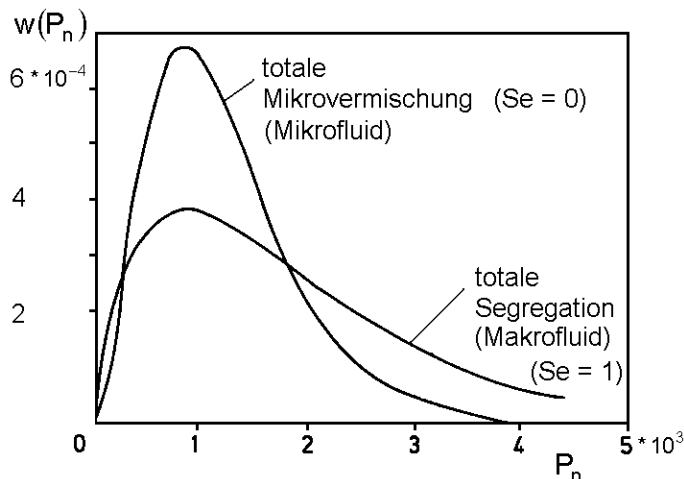


Abb. 5.76 Starke *Verbreiterung* der Verteilungsfunktion $w(P_n)$ durch den Einfluss der Segregation bei radikalischer Lösungspolymerisation von Styrol in einem CSTR bzw. CSSTR (P_n : Polymerisationsgrad)

- Berechnung des Umsatzes

- Allgemeines

- ▲ für den *Grenzfall* der *totalen* Segregation $Se = 1$ (*Makrofluid*) lässt sich der Einfluss der

- Segregation allein aus der Verweilzeit - Verteilung $E(t)$ und aus der Reaktionskinetik (exakt) berechnen (s. unten)

- ▲ die Berechnung des Einflusses eines *beliebigen* Segregationsgrades $Se < 1$ für eine *nicht*-lineare Kinetik ist allein möglich mit Hilfe von *fluidodynamischen* Modellen.

In der Praxis wird die Reaktorleistung jedoch häufig mit den Formeln für $Se = 1$ (*Makrofluid*) abgeschätzt: die dabei entstehenden Fehler werden umso größer je:

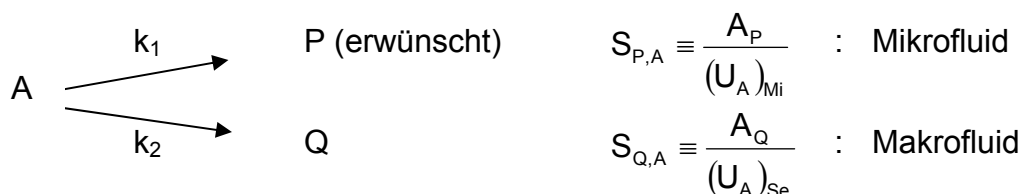
- ◆ mehr n von 1 abweicht
- ◆ größer U
- ◆ größer Da_1
- ◆ breiter $E(t)$, d.h. je größer die Abweichung vom PFTR - Verhalten ist

⇒ bei *single* Reaktionen sind diese Abweichungen i. A. nicht sehr groß (z.B. $\lesssim 20\%$)

Fehler bei Reaktionen mit $n < 3$)

Gravierende Abweichungen treten auf bei:

- *komplexen* Reaktionen, z.B. bei Autokatalysen oder Produktinhibierung; z.B. bei *Parallelreaktionen* kann die *Selektivität* $S_{i,A}$ durch Segregation deutlich beeinflusst werden:



es wird angenommen:

$$r_P = k_1 C_A \Rightarrow U_{Se} = U_{Mi} \text{ für } n = 1$$

$$r_Q = k_2 C_A^2 \Rightarrow \text{da } n = 2, \text{ ist } U_{Se} > U_{Mi} \text{ (} \rightarrow \text{ Abb. 5.75)}$$

⇒ bei Segregation ist die Selektivität $S_{Q,A}$ bezüglich der Bildung von Q *geringer* bzw. die Selektivität $S_{P,A}$ bezüglich der Bildung von P ist begünstigt ($S_{Q,A} < S_{P,A}$): für $\bar{t} \rightarrow \infty$, d.h. bei totaler Segregation ($Se = 1$) bildet sich sogar reines Produkt P

- ▲ die folgende Berechnungen gelten nur für *vorgemischte* Eduktströme
- bei *totaler* Segregation (Makrofluid) berechnet sich der mittlere Umsatz $\langle U \rangle$ für jede Reaktionskinetik allein aus der Verweilzeit - Verteilungskurve $E(t)$ bzw. der Verweilzeit - Summenkurve $F(t)$ nach den Gln. (5.5.1a und b):

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} U(t)E(t)dt \equiv U_{Se} \quad : \text{ Makrofluid} \quad (5.5.10a)$$

$$\langle c_{i,ex} \rangle = \int_0^{\infty} c_i(t)E(t)dt \quad (5.5.10b)$$

oder

$$\langle U \rangle = \int_0^1 U(t)dF(t) \equiv U_{Se} \quad : \text{ Makrofluid} \quad (5.5.10c)$$

$$\langle c_{i,ex} \rangle = \int_0^1 c_i(t)dF(t) \quad (5.5.10d)$$

▲ grafische Lösung von *Schönemann / Hofmann* (1952, 1955):

- ◆ wenn kein reaktionskinetisches Modell vorliegt
- ◆ Messung von $F(t)$ oder $E(t)$
- ◆ Messung von $U(t)$ bzw. $c_{i,ex}(t)$ in einem *batch* – Reaktor (BR)

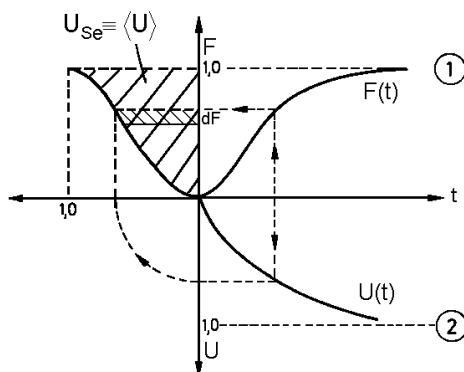
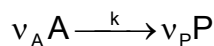


Abb. 5.77 Grafische Ermittlung des Umsatzes $\langle U \rangle = U_{Se}$ nach Gl. (5.5.10c), vollständige Segregation, wenn $F(t)$ und $U(t)$ experimentell vorliegen

▲ Berechnung von Umsätzen (U_{Mi}) bei max. Mikrovermischung (Mikrofluid) sowie bei Segregation (U_{Se}) (Makrofluid) für verschiedene Reaktionsordnungen n einer Reaktion



- $U \equiv U_{Mi}$: berechnet aus *Stoffmengenbilanz* (\rightarrow Kap. 4.0.3). Dort ist *totale Mikrovermischung* vorausgesetzt; d.h. Umsatz bei totaler Rückvermischung, ohne Segregation ($Se = 0$) : Mikrofluid
- $\langle U \rangle \equiv U_{Se}$: berechnet nach Gln. (5.5.10c und d) bei *totaler* Segregation ($Se = 1$) : Makrofluid

\rightarrow Tab. 5.3

Vermischung Formalkinetik	max. Mikrovermischung (Se = 0) oder totale Segregation (Se = 1) PFTR [U = U _{Mi} = U _{Se}] <i>Mikro- oder Makrofluid</i>	max. Mikrovermischung (keine Segregation, Se = 0) CSTR [U = U _{Mi}]; <i>Mikrofluid</i>	totale Segregation (Se = 1); <i>Makrofluid</i> CSSTR [U = U _{Se}]
	$\int_0^U \frac{dU}{\Phi(u)} = Da_1 \equiv \frac{(-v_A \tau r_0)}{c_{A,in}}$	$\frac{U}{\Phi(U)} = Da_1$	$\langle U \rangle = \int_0^\infty U(t)_{batch} E(t) dt$
alle n ≠ 1 Da ₁ ≡ (-v _a)kτc _{A,in} ⁿ⁻¹	$1 - U = [1 + (n - 1) Da_1]^{-\frac{1}{n}}$	$Da_1(1 - U)^n + (1 - U) = 1$	$1 - \langle U \rangle = \frac{1}{\tau} \int [1 + (n - 1) Da_1 t / \tau]^{-\frac{1}{n}} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt$
n = 0 Da ₁ ≡ (-v _A)kτ / c _{A,in}	U = Da ₁ für Da ₁ ≤ 1 U = 1 für Da ₁ > 1	U = Da ₁ für Da ₁ ≤ 1 U = 1 für Da ₁ > 1	$\langle U \rangle = Da_1 - Da_1 \exp\left(-\frac{1}{Da_1}\right)$
n = 0.5 Da ₁ ≡ (-v _A)kτ / c _{A,in} ^{1/2}	$U = 1 - \left(1 - \frac{1}{2} Da_1\right)^2$	$U = \frac{Da_1^2}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{Da_1^2} - 1} \right)$	$\langle U \rangle = Da_1 \left[1 - \frac{Da_1}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{2}{Da_1}\right) \right) \right]$ *
n = 1 Da ₁ ≡ (-v _A)kτ	U = 1 - exp(-Da ₁)	$U = \frac{Da_1}{1 + Da_1}$	$\langle U \rangle = \frac{Da_1}{1 + Da_1}$
n = 2 Da ₁ ≡ (-v _A)kτc _{A,in}	$U = \frac{Da_1}{1 + Da_1}$	$U = 1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4Da_1}}{2Da_1}$	$\langle U \rangle = 1 - ei\left(\frac{1}{Da_1}\right) \frac{1}{Da_1} \exp\left(\frac{1}{Da_1}\right)$ **

Tab. 5.3 Berechnungsformeln für *Umsätze* bei maximaler Mikrovermischung sowie bei totaler Segregation im PFTR und CSTR in Abhängigkeit für verschiedene Formalkinetiken (ρ = const.)

* : Integration von τ = 0 bis τ = $\frac{2}{(-v_A)k} \sqrt{c_{A,in}}$ (≙ Da₁ = 2)

** : ei(s) = $\int_s^\infty \frac{e^{-s}}{s} ds$: Integraleponentialfunktion (exponential Integral)

s	0	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	1.4	2.0	2.5	3.0	5.0	7.0
ei(s)	∞	4.0379	3.3547	2.4679	1.8229	1.2227	0.9057	0.5598	0.2194	0.1162	0.04890	0.02491	0.01305	0.00115	0.00012

Einfluss des Zeitpunktes (*earliness*) der Vermischung

Versuche haben ergeben, dass die Leistung eines Reaktors – für eine bestimmte Verweilzeit - Verteilung $E(t)$ – zusätzlich vom Zeitpunkt (*earliness*) der Vermischung von Reaktanden mit der Reaktionsmasse stark abhängen kann:

- nach dem Modell von *Zwietering* (1959) sind 2 Grenzfälle möglich:
 - Minimale Vermischung zum *spätest* möglichen Zeitpunkt (Makrofluid in einem CSTR)
 - Maximale Vermischung zum *frühest* möglichen Zeitpunkt (Mikrofluid in einem CSSTR)

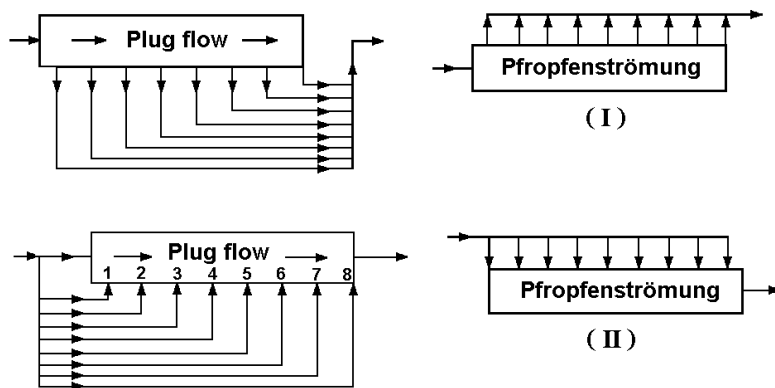


Abb. 5.78 Modell nach *Zwietering*:

I) *Minimale* Vermischung zum *spätest* möglichen Zeitpunkt (*Makrofluid*)

II) *Maximale* Vermischung zum *frühest* möglichen Zeitpunkt (*Mikrofluid*)

- I) alle Moleküle treten gleichzeitig in den Reaktor ein. Sie bleiben mit den benachbarten Molekülen gleichen Alters solange umgeben bis zum Zeitpunkt des Reaktoraustritts. Infolge des teilweise seitlichen Abzugs der Moleküle ist ihre Lebenserwartung sehr unterschiedlich. Die Moleküle, die eine verschieden lange Verweilzeit haben, werden erst am Austritt des Reaktors miteinander vermischt
 ⇒ Vermischung erfolgt so *spät* wie möglich
 ⇒ Vermischung ist *minimal*
- II) die in den Reaktor eintretenden Moleküle mischen sich sofort an ihren jeweiligen Eintrittsstellen 1, 2, ..., 8 mit Molekülen der Reaktionsmasse molekular. Benachbarte Moleküle im Reaktor haben daher eine recht unterschiedlich lange Verweilzeit t_i . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist jedoch – infolge der plug flow Strömung – für alle benachbarten Moleküle gleich
 ⇒ Vermischung ist maximal
- Berechnung von Umsätzen [das frühe oder späte Mischen ist hier allein durch die Reaktorordnung bedingt]
 - Fall I : (minimale) Vermischung so spät wie möglich
 Die Berechnung von U erfolgt nach den Gln. (5.5.10c, d) bzw. Gl (5.5.7a) für $n = 2$, d.h. mit $F(t)$ bzw. $E(t)$
 - Fall II : (maximale) Vermischung so früh wie möglich
 der eintretende Reaktandenstrom wird sofort mit der Gesamtmasse des Reaktorinhalts vermischt,
 ⇒ abhängig vom Reaktionsfortschritt ändern sich die Konzentrationsverhältnisse
 ⇒ U kann *nicht* mehr *allein* aus $E(t)$ und der Reaktionskinetik, sondern *zusätzlich* mit Hilfe von *fluiddynamischen* Modellen, berechnet werden

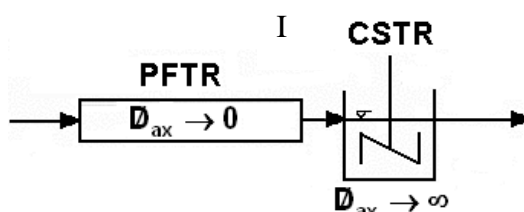


Abb. 5.79 Beispiel für *minimale* Vermischung, d.h. Vermischung so *spät* wie möglich : *Mikrofluid* (Fall I): für Reaktionen mit $n > 1$ bei einem Edukt

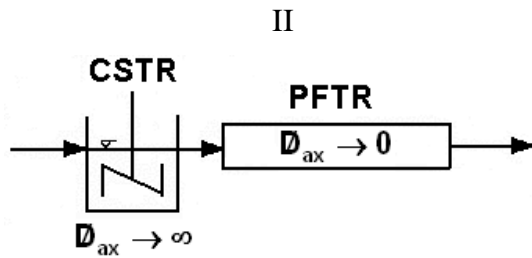


Abb. 5.80 Beispiel für maximale Vermischung, d.h. Vermischung so *früh* wie möglich (Fall II) : *Mikrofluid*

s. auch Abb. 5.64

⇒ die unterschiedlichen Umsätze von Fall I und II sind also durch die *earliness* bedingt, die in beiden Fällen sehr verschieden ist:

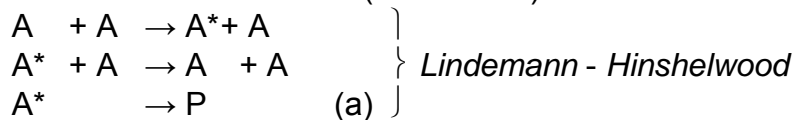
$(U_A)_I$	>	$(U_A)_{II}$
<i>minimale</i> Vermischung		<i>maximale</i> Vermischung
so <i>spät</i> wie möglich		so <i>früh</i> wie möglich
(→ Gl (5.5.7a)) für n = 2;		(→ Gl (5.5.7b)) für n = 2; <i>Mikrofluid</i>
<i>Makrofluid</i>		

für n = 1: $(U_A)_I = (U_A)_{II}$ [s. Abb. 5.35] , → Gl (5.4.8a,b) (*)

- *Erklärung* für den *Nichteinfluss* von Vermischungs- und Segregationsphänomenen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. den Umsatz, wenn eine chemische Reaktion der Ordnung n = 1 vorliegt (Diese Erklärung gilt für die mit (*) markierten Stellen).

- Bei (Gasphasen -) Reaktionen mit n = 1 tritt z.B. nach dem *Lindemann - Hinshelwood* - Mechanismus eine *unimolekulare* Schlüsselreaktion ($A^* \rightarrow P$) auf, die geschwindigkeitsbestimmend ist und in der das Edukt A zum Produkt P reagiert

- Reaktionsmechanismen (vereinfacht)



A^* : angeregter Zustand von Edukt A, in dem die Energie über *viele* Freiheitsgrade verteilt ist.

A' : angeregter Zustand von Edukt A, in welchem die Energie auf *einen* Freiheitsgrad konzentriert ist, der für die Reaktion entscheidend ist.

Folgerung: Reaktionen (a) und (b) sind *unabhängig* von einem *Stofftransporteinfluss* (s. Vorlesung *Makrokinetik*) (wie z.B. infolge einer Vermischung), da für Produktbildung P *kein* zweiter (herandiffundierender) Eduktpartner erforderlich ist.