

4.0 Berechnung *isothermer* Idealreaktoren

4.0.1 Einführung

- differentielle Stoffmengenbilanzen *jeder* Spezies *i* der Reaktionsmasse
- differentielle Wärmebilanz (\rightarrow Kap. TC II - 2)
- differentielle Impulsbilanz
Ökonomische Bilanz (Geldbilanz): als Vergleich bzw. Analogie
optimales Design : größter Gewinn pro Zeiteinheit

Akkumulations- rate von Geld (> 0 oder < 0)	=	Geldrate infolge Einnahmen (> 0)	+	Geldrate infolge Betrieb (< 0)	+	Geldrate infolge Produktion (< 0)
---	---	--	---	--	---	---

- *effektive Reaktionsgeschwindigkeiten* r_{eff}

$r_{\text{eff}} = f(\text{chemische Kinetik, physikalische Transportphänomene})$

\hookrightarrow Mikrokinetik \hookrightarrow Makrokinetik
 (\rightarrow Kap. 3) (\rightarrow Kap. TC II - 1)

- *Skalen (scales)*

- Skala der mittleren freien *Weglänge* von *Molekülen* (z. B. Porendiffusion (z. B. *Knudsen-* und *Ficksche* Diffusion) in einem porösen Katalysator - Pellet)
- Skala eines *Wirbels* oder der *Dispersion* in heterogenen Systemen (z.B. Katalysator - Partikel oder eine Gasblase)
- Skala des *Reaktors* als ganzes; Integration klein - skaliger Phänomene über den gesamten Reaktor; makroskopische Mischung

- *Beziehungen* zwischen *Umsatz* und *Konzentrationen* bei sich *ändernder Dichte* ρ der Reaktionsmasse (M) infolge chemischer Reaktion

$$c_i(t)/c_{i,0} = \rho(t)/\rho_0(1 - U_i(t))$$

$\rho(t)$: Dichte des Reaktionsgemisches beim Umsatz $U_i > 0$

ρ_0 : (Anfangs-) Dichte des Reaktionsgemisches *vor* der Reaktion (wenn $U_i = 0$)

$c_{i,0}$: Konzentration des Reaktanden *i* *vor* Beginn der Reaktion

$c_i(t)$: Konzentration der Komponente *i* zur Zeit *t* beim Umsatz $U_i(t)$

Herleitung:

Massenerhaltung : $m = m_0$ (m : Gesamtmasse des Reaktionsgemisches)

$$c_i \equiv \frac{n_i}{V} = n_i \frac{\rho}{m} \quad \hookrightarrow \quad \rho \equiv m/V$$

$$c_{i,0} \equiv \frac{n_{i,0}}{V_0} = n_{i,0} \frac{\rho_0}{m_0} \quad \hookrightarrow \quad \rho_0 \equiv m_0/V_0$$

n_i : Stoffmenge der Reaktanden *i*

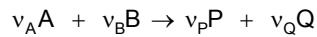
V : Gesamtvolumen der Reaktionsmasse

$$U_i \equiv 1 - n_i/n_{i,0}$$

\Rightarrow

$$\frac{c_i}{c_{i,0}} = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{m_0}{m} \frac{n_i}{n_{i,0}} = \frac{\rho}{\rho_0} (1 - U_i)$$

$\longleftarrow m_0 \equiv m$



$$\frac{n_{A,0} U_A}{v_A} = \frac{n_{B,0} U_B}{v_B}$$

$$n_i \equiv \frac{m_i}{\tilde{M}_i}$$

\tilde{M}_i : molare Masse von i

$$p_i V = n_i \tilde{R} T \Rightarrow$$

$$p_i = (n_i / V) \tilde{R} T = c_i \tilde{R} T$$

\tilde{R} : universelle Gaskonstante
 $n_i \equiv n_{i,0} + v_i \lambda V$ (\rightarrow Gl.(2.1.11a))

\Rightarrow

$$c_A = \rho / \rho_0 c_{A,0} (1 - U_A)$$

$$c_B = \rho / \rho_0 \left(c_{B,0} - c_{A,0} \frac{v_B}{v_A} U_A \right)$$

$$c_P = \rho / \rho_0 \left(c_{P,0} + c_{A,0} \frac{v_P}{v_A} U_A \right)$$

worin gilt: $\rho = f(U_A)$

z.B.

$$\rho = \rho_0 (1 + \varepsilon U_A)$$

mit

$$\varepsilon^*(U_A) \equiv \frac{\rho(U_A = 1) - \rho(U_A = 0)}{\rho(U_A = 0)}$$

$\varepsilon^*(U_A)$: *Ausdehnungszahl* bei Dichteänderung der Reaktionsmasse infolge chemischer Reaktion mit dem Umsatz U_A

■ Reaktionsgeschwindigkeit (RG) bei Änderung der Dichte ρ der Reaktionsmasse infolge chemischer Reaktion

$$r_{i,p} = \frac{dc_i}{dt} - \frac{c_i}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad \text{für } \rho \neq \text{const}$$

Herleitung:

$$r_p \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{V(t)} \frac{dn_i(t)}{dt} \Rightarrow r_{i,p} \equiv \frac{1}{V(t)} \frac{dn_i(t)}{dt}$$

$\longleftarrow v_i r_p \equiv r_{i,p}$

$$\text{mit } c_i \equiv \frac{n_i(t)}{V(t)} = \frac{n_i}{m}$$

$$\rho(t) \equiv \frac{m}{V(t)}$$

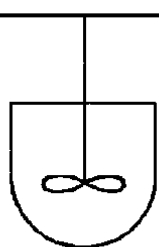
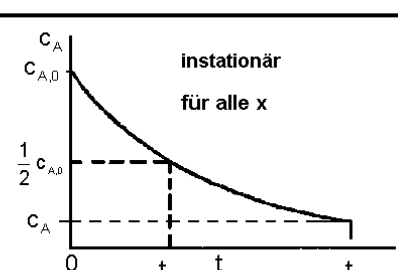
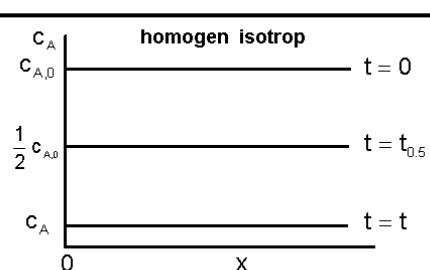
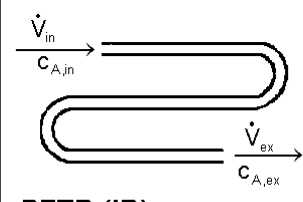
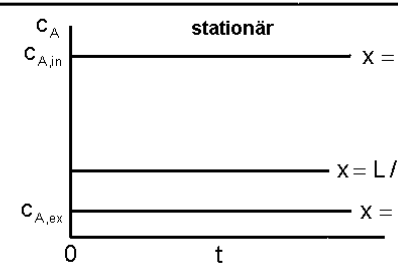
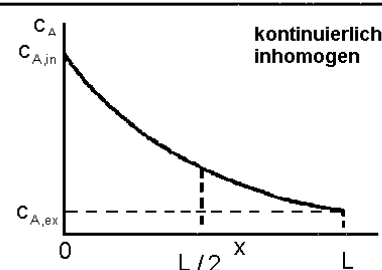
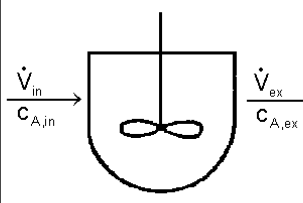
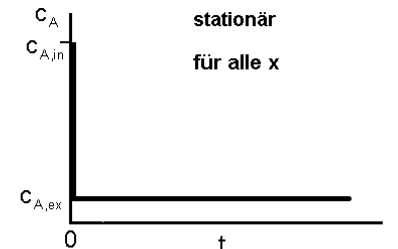
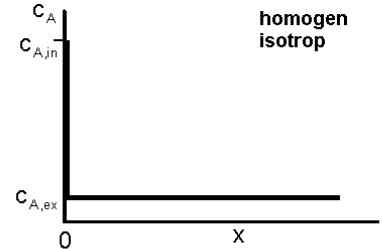
$$\Rightarrow r_{i,p} = \frac{\rho}{m} \frac{d(mc_i/\rho)}{dt} = \rho \frac{d(c_i/\rho)}{dt} \quad \Rightarrow \text{mit Produktregel}$$

$\nearrow m \neq f(t)$: Gesamtmasse

$$r_{i,p} = \frac{dc_i}{dt} - \frac{c_i}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$$

allein für $\rho \neq f(t) = \text{const.}$ gilt: $r_i = \frac{dc_i}{dt}$

4.0.2 Grundtypen von *Ideal*reaktoren

Reaktionsführung		Konzentrationsverlauf zeitlich	Konzentrationsprofil örtlich
Diskontinuierlich	 <p>BR</p>	 <p>instationär für alle x</p>	 <p>homogen isotrop</p>
	 <p>PFTR (IR)</p>	 <p>stationär</p>	 <p>kontinuierlich inhomogen</p>
Kontinuierlich	 <p>CSTR</p>	 <p>stationär für alle x</p>	 <p>homogen isotrop</p>

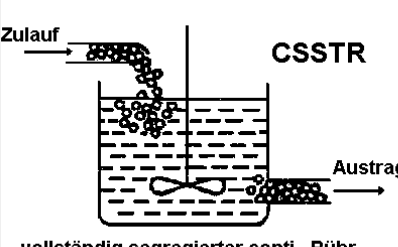
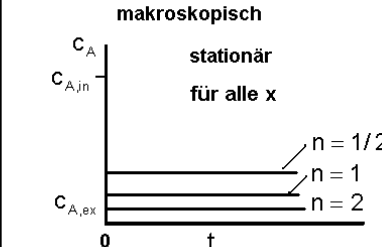
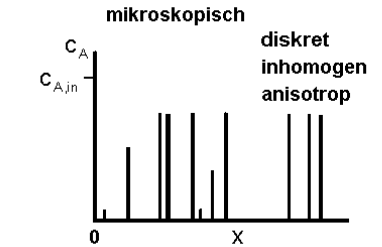
 <p>CSSTR vollständig segregierter conti - Rührkesselreaktor</p>	 <p>makroskopisch stationär für alle x</p>	 <p>mikroskopisch diskret inhomogen anisotrop</p>
--	---	--

Abb. 4.1 Konzentrationsverläufe $c_A(t)$ und Konzentrationsprofile $c_A(x)$ in den unterschiedlichen *Ideal*reaktoren sowie im realen CSSTR (Continuous Segregated Stirred Tank Reactor); L: Länge des PFTRs, $t_{0.5}$: Halbwertszeit

von den Idealreaktoren leiten sich ab:

- *Semibatch - Reaktor* (SBR) : aus BR
- *Kaskade* aus CSTRs : aus CSTRs
- *Kreislaufreaktor* (RR) : aus PFTR

4.0.3 Differentielle Stoffmengenbilanzen

Zur Aufstellung von differentiellen *Stoffmengenbilanzen* (*Bilanzgleichungen* für die Stoffmenge n_i) wird ein (differentielles) *Kontrollvolumen* $dV=dx dy dz$ als thermodynamisches System definiert. Dieses Kontrollvolumen dV wird als Teil des *Kontinuums* betrachtet, d.h. dessen Eigenschaften unabhängig von der makroskopischen Ausdehnung sind; allerdings müssen die untersuchten Abmessungen bei *Flüssigkeiten* groß gegenüber den *zwischenmolekularen Abständen*, bei *Gasen* groß gegenüber der *mittleren freien Weglänge* sein. Das Kontrollvolumen wird von einer realen oder gedachten *Kontrollfläche* umschlossen, so dass durch den dadurch gebildeten *Bilanzraum* die *makro-* und *mikroskopischen* Stoffmengenströme hindurch treten können. Die makroskopischen bzw. mikroskopischen *Nettoströme* eines Fluids bzw. von Molekülen durch das Volumenelement dV ergibt sich als *Differenz* der *austretenden* von den *eintretenden Stoffmengenströmen*.

Ergebnisse und *Bedeutung* der Formulierung von Stoffmengenbilanzen:

- Berechnung der *Konzentrationsfelder* $c_i(x, y, z, t)$ der Spezies i eines reagierenden Fluids in einem chemischen Reaktor
- Basis zur Berechnung insbes. von Reaktionszeiten, Raumzeiten, Reaktorvolumina, Umsätze sowie Verweilzeiten

differentielle Stoffmengenbilanzen für jede Reaktionskomponente i

zeitliche Änderung der Stoffmenge der Komponente i im Bilanzraum (Speicherraum)	=	Zufluss – Abfluss infolge Strömung der Komponente i bezogen auf den Bilanzraum	+	Zufluss – Abfluss der Komponente i infolge Leitung (effektive Dispersion, Diffusion) bezogen auf den Bilanzraum	+	zeitliche Änderung der Stoffmenge infolge chemischer Reaktion innerhalb des Bilanzraumes	+	Stoffaustauschstrom mit anderen Phasen bezogen auf den Bilanzraum
<i>Akkumulation</i>		<i>konvektiver Term</i>		<i>konduktiver Term</i>		<i>Reaktions- / Produktionsterm</i>		<i>Stoffaustauschterm</i>

(4.0.1)

Für ein differentielles Volumenelement (als Bilanzraum) $dV = dx dy dz$ lässt sich Gl. (4.0.1) vektorieell formulieren (für conti – Betrieb; bei *Chargenbetrieb* wird \dot{n} durch n und \dot{V} durch V ersetzt) [*Damköhler* - Gleichungen]:

für $\dot{V} = \text{const.}$, bzw. $\varepsilon = 0$ [s. Gl. (4.1.5a)] :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \vec{u}) + \text{div}(D_{\text{eff}} \text{grad } c_i) + \sum_j v_{ij} r_j + b A / V \Delta c_i \quad [\text{mol}/(\text{s m}^3)] \quad (4.0.2a)$$

für $\dot{V} \neq \text{const.}$, bzw. $\varepsilon \neq 0$ [s. Gl. (4.1.5a)] :

$$\frac{\partial \dot{n}_i}{\partial t} = -\text{div}(\dot{n}_i \vec{u}) + \text{div}(D_{\text{eff}} \text{grad } \dot{n}_i) + \dot{V} \sum_j v_{ij} r_j + b A / V \Delta \dot{n}_i \quad [\text{mol}/\text{s}^2] \quad (4.0.2b)$$

für DGL (4.0.2a) gilt eindimensional (in x -Richtung, $\vec{u} = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$):

für $\dot{V} = \text{const.}$, bzw. für $\varepsilon = 0$:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \underbrace{-\frac{\partial}{\partial x}(c_i u)}_{\dot{n}_{i,\text{conv},V}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}(D_{\text{eff}} \frac{\partial c_i}{\partial x})}_{\dot{n}_{i,D,V}} + \underbrace{\sum_j v_{ij} r_j}_R + \underbrace{+b A/V \Delta c_i}_{\dot{n}_{i,e,V}} \quad (4.0.2c)$$

für $\dot{V} \neq \text{const.}$, bzw. für $\varepsilon \neq 0$:

$$\frac{\partial \dot{n}_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(\dot{n}_i u) + \frac{\partial}{\partial x}(D_{\text{eff}} \frac{\partial \dot{n}_i}{\partial x}) + \dot{V} \sum_j v_{ij} r_j + b A/V \Delta \dot{n}_i \quad (4.0.2d)$$

$$b \equiv \underbrace{\beta}_{\text{Stoffübergangs-}} \text{ oder } b \equiv \underbrace{k_c}_{\text{Stoffdurchgangs-}}$$

Index e (Gl. 4.0.2c) : Austausch (exchange)

Im *Spezialfall idealer* Reaktoren gilt: $\dot{n}_{i,D,V} = 0$, $\dot{n}_{i,e,V} = 0$. Für ideale *isotherme* Reaktoren muss die differentielle *Energie-* bzw. *Wärmebilanz* (\rightarrow TCII, Kap.2.4) *nicht* berücksichtigt werden.

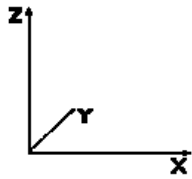
4.0.3.1 Gradient, Divergenz, Laplace - Operator

Gradient: grad S

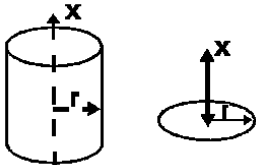
$\underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{Vektor}} \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{Skalar}}$

S: Skalar
(z.B. n_i, c_i, T)

kartesische Koordinaten

$$\nabla = S \equiv \text{grad}(S) \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x}(S) \\ \frac{\partial}{\partial y}(S) \\ \frac{\partial}{\partial z}(S) \end{pmatrix} \quad \nabla = \text{Vektor} \quad (4.0.3a)$$


Zylinder - Koordinaten

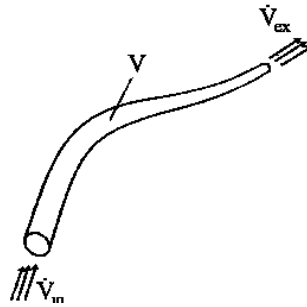
$$\nabla S \equiv \text{grad}(S) \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r}(S) \\ \frac{\partial}{\partial x}(S) \end{pmatrix} \quad (4.0.3b)$$


Kugel - Koordinaten

$$\nabla S \equiv \text{grad}(S) = \left(\frac{\partial}{\partial r}(S) \right) \quad (4.0.3c)$$


Divergenz: $\underbrace{\text{div}}_{\text{Vektor}} \underbrace{\vec{u}}_{\text{Vektor}}$

$$\underbrace{\text{div } \vec{u}}_{[s^{-1}]} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\dot{V}_{\text{ex}} - \dot{V}_{\text{in}}}{V}$$



kartesische Koordinaten

$$\vec{u} \equiv \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad : \text{Vektor}$$

∇ Nabla-Operator } Vektor

$$\underbrace{\nabla}_{\text{Vektor}} \underbrace{\vec{u}}_{\text{Vektor}} \equiv \underbrace{\text{div } \vec{u}}_{\text{Skalar}} = \frac{\partial}{\partial x}(u) + \frac{\partial}{\partial y}(v) + \frac{\partial}{\partial z}(w) \quad (4.0.3d)$$

Zylinder - Koordinaten

$$\nabla \vec{u} \equiv \underbrace{\text{div } \vec{u}}_{\text{Skalar}} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r u_r) + \frac{\partial}{\partial x}(u) \quad (4.0.3e)$$

Kugel - Koordinaten

$$\nabla \vec{u} \equiv \underbrace{\text{div } \vec{u}}_{\text{Skalar}} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 u_r) \quad (4.0.3f)$$

Laplace - Operator Δ

Δ Laplace - Operator : Skalar

∇ Nabla - Operator : Vektor

$$\nabla \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

$$\Delta \equiv \nabla \nabla \equiv \text{div grad} \quad (4.0.3g)$$

$$\underbrace{\text{div}}_{\text{Vektor}} \underbrace{\vec{u}}_{\text{Vektor}} = \underbrace{\Delta \vec{u}}_{\text{Skalarprodukt}}$$

$$\underbrace{\text{grad } \vec{u}}_{\text{Vektorgradient}} = \underbrace{\nabla \cdot \vec{u}}_{\text{dyadisches Produkt}}$$

$$\underbrace{\text{grad } u}_{\text{Vektor}} = \underbrace{\nabla u}_{\text{Skalar}} \quad \text{Vektor}$$

kartesische Koordinaten:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.0.3h)$$

Zylinder - Koordinaten $\left(\frac{\partial}{\partial \varphi} = 0 \right)$:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (4.0.3i)$$

Kugel - Koordinaten $\left(\frac{\partial}{\partial \varphi} = 0; \frac{\partial}{\partial \theta} = 0 \right)$:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (4.0.3j)$$

4.0.4 Stationärer Nichtgleichgewichtszustand im CSTR und CTR

Ein *Nichtgleichgewichtszustand* ist *weit* entfernt ($a > 0$) vom *chemischen* Gleichgewicht. Hier liegt kein „*detailliertes*“ Gleichgewicht vor, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit r_{hin} der *Hin*reaktion gleich der Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{rück}}$ der *Rück*reaktion ist, d. h. $r_{\text{hin}} = r_{\text{rück}}$ gilt und bei dem die Gleichgewichtskonzentrationen $c_{i,\text{gl}}$ durch die *MWG-Konstante* K bestimmt sind. Im *Nichtgleichgewichtszustand* gilt dagegen $r_{\text{hin}} \neq r_{\text{rück}}$, wobei der Abstand a vom Gleichgewicht sehr groß ist, so dass das chemische System nicht mehr versucht, das thermodynamische Gleichgewicht wieder herzustellen, wie dies nur für Reaktionen in der *Nähe* des Gleichgewichts der Fall ist. (Gültigkeit des *Braun - Le Chatelier* Prinzip bzw. Prinzip des kleinsten Zwanges nur in der *Nähe* des Gleichgewichts).

Derartige *Nichtgleichgewichtszustände* treten auf, wenn *nichtlineare* chemische Reaktionen, z. B. Autokatalyse, Kettenverzweigungsreaktionen (z. B. in allen Verbrennungsprozessen), Polymerisationsreaktionen, schnelle diffusionskontrollierte Reaktionen in *offenen* Systemen ablaufen, die in ständigem Austausch über Impuls-, Stoffmengen- und Energieströme mit der Umgebung stehen.

Offene Systeme sind z. B. experimentell realisiert im homogenen CSTR oder inhomogenen CTR [Continuously operated Tank Reactor, ohne Rühren].

Der *Abstand* a vom chemischen Gleichgewicht lässt sich durch die *Raumzeit* τ regulieren:

τ *groß* : $a \rightarrow 0$, d. h. das System befindet sich in der *Nähe* des chemischen Gleichgewichts. Es stellt sich ein gleichgewichtsähnliches Verhalten mit *detailliertem* Gleichgewicht (s. oben) zwischen den Reaktanden ein. Es wird ein *homogener stationärer* Gleichgewichtszustand erreicht, mit konstanten Gleichgewichtskonzentrationen $dc_{i,\text{gl}}/dt = 0$ bzw. $c_{i,\text{gl}} = \text{const.}$, $a \rightarrow 0$, die durch die *MWG-Konstante* $K(p,T)$ bestimmt sind. In Systemen mit $a \rightarrow 0$ können sich *statische* Gleichgewichtsstrukturen, z. B. *Kristallgitter* ausbilden.

τ *klein* : $a > 0$, d. h. das System befindet sich fern vom chemischen Gleichgewicht, Es kann sich in einem *offenen* System ein stationärer *Nichtgleichgewichtszustand* (s. oben) ausbilden, der charakterisiert ist durch: $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$, bzw. $c_i = \text{const.} \neq c_{i,\text{gl}}$
 $a > 0, i = A, B, \dots, P, Q.$

Bei Verkleinerung der Raumzeit τ in einem CSTR oder CTR können *nichtlineare* Reaktionssysteme plötzlich (spontan) *dissipative* (supramolekulare, kohärente, organisierte) Strukturen ausbilden.

Dissipative Strukturen (z. B. Einsetzen und Entwicklung von *Turbulenz* bei der Umströmung von Körpern) sind sehr vielfältig und kommen weit verbreitet in *Natur* und *Technik* vor.

- **Nichtlineare Dynamik** : *interdisziplinäres* Forschungsgebiet, das zur Beschreibung insbesondere der folgenden komplexen Phänomene dient:
 - Bildung dissipativer Strukturen (s. oben)
 - Bifurkation und Symmetriebrechung bei Auftreten von periodischen, quasiperiodischen, nichtperiodischen Oszillationen
 - Selbstorganisationsphänomene
 - Sensitive Abhängigkeit von Anfangsbedingungen, Parametern und Störungen
 - Auftreten von deterministischem Chaos
- *theoretische* Konzepte
 - I. Prigogine : Teilgebiet der irreversiblen Thermodynamik (1961); Nobelpreis (1977) für Chemie
 - H. Haken : Synergetik (1971)
 - F. W. Schneider : Teilgebiet der *chemischen Reaktionstechnik* mit nichtlinearer u. a. Kinetik (1996)
- weiterführende Darstellung
 - A. Schönbacher : Technische Chemie im Spannungsfeld von Naturwissenschaft und Technik – Das *kohärente* Verhalten von *Molekül - Ensembles*, Antrittsvorlesung Campus Essen, 15.10.2003

4.0.5 Reaktionszeit, Raumzeit, Reaktorbetriebszeit, Betriebszeit, Einlaufzeit, Verweilzeit, *Damköhler - Zahl*

- Reaktionszeit (Reaktionsdauer) $t_R \equiv t$, reaction time
 - die Zeit (t) die erforderlich ist einen bestimmten (z.B. vorgegebenen) Umsatz U_A zu erreichen
→ Berechnung von $t = t_{BR}$ für BR
 - die Zeit t innerhalb der die Reaktanden und Begleitstoffe am Reaktionsort chemisch reagieren
- *Raumzeit (mittlere hydrodynamische (fluiddynamische) Verweilzeit) τ*
 - die Zeit τ , die erforderlich ist um das konstante Volumen $V = \text{const.}$ der Reaktionsmasse mit dem Volumenstrom \dot{V}_{in} (i. A. bezogen auf die Bedingungen am Eintritt (in) des *kontinuierlichen* Reaktors) in den Reaktor einzuspeisen bzw. durch den Reaktor durchzusetzen:

$$\tau \equiv \frac{V}{\dot{V}_{in}} = \frac{\rho_{in} V}{\dot{m}_{in}} \quad [s] \quad , \text{ mit } V = \text{const. und } \dot{V} \equiv \dot{V}_{in} \quad (4.0.4a)$$

$$p_{in} = \frac{\dot{m}_{in}}{\dot{V}_{in}}$$

$$\text{S.V. (space velocity, Raumgeschwindigkeit)} \equiv \frac{1}{\tau} \quad [1/s] \quad (4.0.4b)$$

↳ in der Biotechnologie: Verdünnungsgeschwindigkeit (dilution rate)
 ↳ Kapitel 2.1

- die Zeit τ innerhalb der das Volumen V (Gemischvolumen) der Reaktionsmasse dem Reaktor mit dem Volumenstrom \dot{V}_{in} zuläuft
 → Berechnung von τ für kontinuierliche Reaktoren
 - **Reaktorbetriebszeit**
 Es ist die Zeit, die insgesamt für die Durchführung des Prozesses vom Füllen des Reaktors, Aufheizen bis zum Abkühlen, Entleeren und eventuell Reinigen erforderlich ist; Summe aus Reaktionszeit t und Totzeit t_{tot}
 - **Betriebszeit**
 Die Betriebszeit wird auch als *Katalysatorstandzeit* bezeichnet und umfasst die Lebensdauer des Katalysators bei kontinuierlich durchströmten Festbettreaktoren, sowie zusätzlich die Zeit vom Einbau des frischen bis zum Ausbau des desaktivierten Katalysators
 - **Einlaufzeit t_E**
 die Zeit t_E bis ein conti-Reaktor stationär ($dc_i/dt = 0$) arbeitet, d.h. wenn die Reaktionsmasse ihre chemische Zusammensetzung zeitlich nicht mehr ändert:
 $t_E \approx 5 \tau$ (4.0.4c)

■ **mittlere Verweilzeit** $\bar{t} = V/\dot{V}$ (→ Kap. 5.01)

■ **Damköhler - Zahl Da_i**

$$Da_i \equiv \frac{\text{Stoffmengenstrom infolge Reaktion}}{\text{Stoffmengenstrom infolge Strömung (Konvektion)}} \equiv \frac{\dot{n}_R}{\dot{n}_{conv}} \equiv \frac{t_c}{\tau_R}$$

$$= \frac{(-v_A)r_0 V_R}{c_A^* \dot{V}} = \frac{(-v_A)r_0}{c_A^* / t_c} = \frac{(-v_A)r_0 t_c}{c_A^*} \quad (4.0.4d)$$

$c_A^* \equiv c_{A,0}$: für BR; SBR [s. Gl. (4.5.5a)]; $c_A^* \equiv c_{A,in}$: für CSTR, PFTR, RR (conti - Reaktoren)

τ_R : Zeitkonstante (Relaxationszeit) der Reaktion; $\tau_R \equiv \dot{n}_{A,0} / ((-v_A)r_0 \dot{V})$

t_c : charakteristische Zeit

für BR : $t_c = t_{BR}$ (*Reaktionszeit*)

für SBR : $t_c = t_d$ (*Dosierzeit*)

für CSTR : $t_c = \bar{t}_{CSTR}$ (mittlere *Verweilzeit* ($\varepsilon \neq 0$) oder Raumzeit τ_{CSTR} für $\varepsilon = 0$)

für PFTR : $t_c \equiv \bar{t}_{PFTR}$ (mittlere *Verweilzeit* ($\varepsilon \neq 0$) oder Raumzeit τ_{PFTR} für $\varepsilon = 0$)

für RR : $t_c \equiv \bar{t}_{RR}$ (mittlere *Verweilzeit* ($\varepsilon \neq 0$) oder Raumzeit τ_{RR} für $\varepsilon = 0$)

mit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit $r_0 \equiv r(t=0)$; ε : Ausdehnungszahl [s. Gl. (4.1.5)]

4.1 Ideal durchmischter Batch - Reaktor (BR)

4.1.1 Charakterisierung

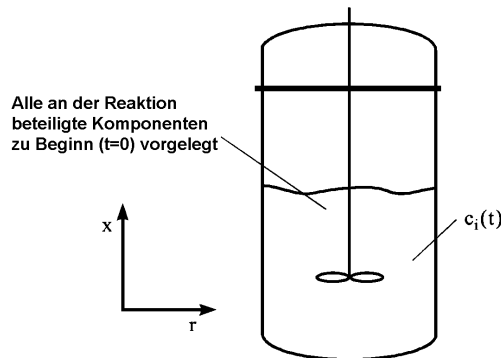


Abb. 4.2 *Batch* - Reaktor (BR); *Chargenkessel* absatzweise betriebener, idealer (Rühr-) Kessel (AIK) bzw. diskontinuierlich betriebener, idealer (Rühr-) Kessel (DIK)

- *Einphasen* -Reaktor
- *vollständige* und *momentane* Vermischung (gilt *nicht* für Anfahrphase) der Reaktanden mit der gesamten Reaktionsmasse

$$\Rightarrow \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \text{keine Konzentrationsgradienten}$$

\Rightarrow homogen ($\neq f(x)$), isotrop ($\neq f(\text{Richtung})$)

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \text{keine Temperaturgradienten}$$

- in den *Stoffmengenbilanzen* DGLs (4.0.2) ist allein der Reaktionsterm $\sum_j v_{ij} r_j$ zu berücksichtigen (neben dem Akkumulationsterm). DGL kann über das gesamte Reaktionsvolumen integriert werden
- es wird nur eine *single* - Reaktion ($j=1$) berücksichtigt, d.h. der Reaktionsterm ist $(-v_i)r$
- *instationär*
 $c_i(t), \quad \partial c_i / \partial t \neq 0$
- *isotherm*
 $T = \text{const}$; differentielle Wärmebilanz (DGL (2.4.1) - TC II) ist *nicht* zu berücksichtigen
- relativ *hohe* Eduktkonzentration $c_i \Rightarrow$ relativ *hohe* (End-) Umsätze U_A
- *geschlossenes System*:
es treten keine Netto - Stoffmengenströme auf, weder am Eintritt noch am Austritt des Batch - Reaktors : $-\frac{\partial}{\partial x}(n_i u) = 0$

4.1.2 Berechnung der Reaktionszeit t_{BR}

Die Stoffmengenbilanz DGL (4.0.2d) vereinfacht sich für den BR zu:

$i = A, \quad V \neq \text{const.}, \quad \dot{n} \Rightarrow n, \quad \dot{V} \Rightarrow V, \quad j = 1:$

$$\boxed{\frac{dn_A}{dt} = -(-v_A)Vr} \quad (4.1.1)$$

$$U_A \equiv 1 - \frac{n_A}{n_{A,0}} \Rightarrow \frac{dU_A}{dn_A} = -\frac{1}{n_{A,0}} \quad (4.1.2)$$

Gl. (4.1.2) in Gl. (4.1.1):

$$\int_0^{t_{BR}} dt = \frac{dn_A}{V v_A r} = n_{A,0} \int_{U_{A,0}}^{U_A} \frac{dU_A}{V r(-v_A)} \quad (4.1.3)$$

$$t_{BR}(U_A) = n_{A,0} \int_{U_{A,0}}^{U_A} \frac{dU_A}{V(-v_A)r(U_A)} \quad (4.1.4a)$$

$t_{R,BR} \equiv t_{BR}$: Reaktionszeit, die in einem BR mindestens erforderlich ist um den Umsatz U_A zu erreichen; je größer r um so kürzer ist $t_{R,BR}$; bei komplexen Reaktionen ist häufig numerische Integration erforderlich

Berücksichtigung von $V(U_A)$:

$$V(U_A) = V_0(1 + \varepsilon U_A) \quad : \quad \begin{array}{l} \text{Volumen } V(U_A) \text{ der Reaktionsmasse beim Umsatz } U_A \\ \text{Volumen } V_0 \text{ der Reaktionsmasse beim Umsatz } U_A = 0, \text{ im BR} \end{array} \quad (4.1.5a)$$

$$\dot{V}(U_A) = \dot{V}_{in}(1 + \varepsilon U_A) \quad \text{in Conti-Reaktoren } (\dot{V})$$

mit $\varepsilon \equiv \frac{V(U_A=1) - V(U_A=0)}{V(U_A=0)}$: *Ausdehnungszahl* bei *Volumenänderung* der Reaktion infolge chemischer Reaktion mit dem Umsatz U_A , im BR (4.1.5b)

$$\equiv \frac{\dot{V}(U_A=1) - \dot{V}(U_A=0)}{\dot{V}(U_A=0)} \quad \text{in Conti-Reaktoren}$$

für PVC : $\varepsilon = -0.35$
für PS : $\varepsilon = -0.14$

Gl. (4.1.5a) in Gl. (4.1.4a)

$$t_{BR} = n_{A,0} \int_{U_{A,0}}^{U_A} \frac{dU_A}{V_0(1 + \varepsilon U_A)(-v_A)r} \quad \text{oder} \quad (4.1.4b)$$

$$t_{BR}(U_A) = c_{A,0} \int_{U_{A,0}}^{U_A} \frac{dU_A}{(1 + \varepsilon U_A)(-v_A)r(U_A)} \quad (4.1.4c)$$

$$(1 + \varepsilon U_A) = V/V_0; \quad c_{A,0} \equiv \frac{n_{A,0}}{V_0}$$

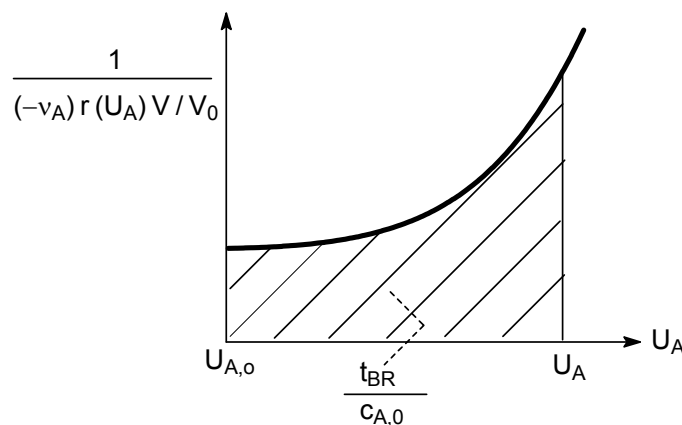


Abb. 4.3 Grafische Lösung des Integrals Gl. (4.1.4c) zur Ermittlung von t_{BR} , wenn $r(U_A)$ und ε experimentell bekannt sind.

Spezialfälle von Gl. (4.1.4c)

■ $V = V_0 = \text{const.}$, d.h. $\varepsilon = 0$, sowie mit $U_A = 1 - n_A / n_{A,0}$

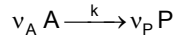
$$dU_A = - \frac{dn_A}{n_{A,0}} = - \frac{dc_A}{c_{A,0}}$$

daraus folgt:

$$t_{BR} = - \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(-v_A) r(c_A)} \quad (4.1.6a)$$

$$t_{BR} = c_{A,0} \int_0^{U_A} \frac{dU_A}{(-v_A) r(U_A)} \Rightarrow \frac{dt}{dU_A} = c_{A,0} \frac{1}{(-v_A) r(U_A)} \Rightarrow U_A(t) = \int_0^t \frac{(-v_A) r}{c_{A,0}} dt \quad (4.1.6b)$$

■ irreversible Reaktion 1. Ordnung ($n = 1$):



$$r(c_A) = k c_A \quad (4.1.7)$$

Gl. (4.1.7) in Gl. (4.1.6a)

$$t_{BR} = - \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(-v_A) k c_A} = \frac{1}{(-v_A) k} \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = \frac{1}{(-v_A) k} \ln \frac{1}{1 - U_A} \quad (4.1.6c)$$

• Berechnung von $t_{0.5}$

aus Gl. (4.1.6c) folgt:

$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = e^{-(-v_A) k t_{BR}} \quad (4.1.6d)$$

aus Gl. (4.1.6d) folgt für die sog. Halbwertszeit $t_{0.5}$:

für $t_{BR} \equiv t_{0.5}$ gilt $c_A / c_{A,0} = 0.5 \Rightarrow$

$$0.5 = e^{-(-v_A) k t_{0.5}} \Rightarrow$$

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{(-v_A) k} \quad (4.1.6e)$$

$$r(c_A) = k c_A^n \quad : \text{ irreversible Reaktion } n. \text{ Ordnung} \quad (4.1.8)$$

Analoge Beziehung für $c_A / c_{A,0}$ und $t_{0.5}$ nach den Gln. (4.1.6d, e) werden erhalten durch Einsetzen von Gl. (4.1.8) in Gl. (4.1.6a):

Reaction order n	Rate equation $r(c_A)$	Concentration-time relation $c_A/c_{A,0}$	Half value time	
			per unit of time $t_{0.5}$	dimensionless $k c_{A,0}^{n-1} t_{0.5}$
0	k	$1 - \frac{kt}{c_{A,0}}$	$\frac{c_{A,0}}{2k}$	0.5
0.5	$k\sqrt{c_A}$	$\left(1 - \frac{kt}{2\sqrt{c_{A,0}}}\right)^2$	$\frac{\sqrt{2c_{A,0}}}{k}(\sqrt{2}-1)$	$2 - \sqrt{2}$
1	kc_A	e^{-kt}	$\frac{\ln 2}{k}$	$\ln 2$
2	kc_A^2	$\frac{1}{1 + kc_{A,0}t}$	$\frac{1}{kc_{A,0}}$	1
n	kc_A^n	$\left[1 + k(n-1)c_{A,0}^{n-1}t\right]^{1/(1-n)}$	$\frac{2^{n-1}-1}{kc_{A,0}^{n-1}(n-1)}$	$\frac{2^{n-1}-1}{n-1}$

↓

$$\frac{c_A(t_{BR}^*)}{c_{A,0}} = 0, \text{ wenn } 1 + k(n-1)c_{A,0}^{n-1}t_{BR}^* = 0 \Rightarrow t_{BR}^* = \frac{1}{k(1-n)}c_{A,0}^{1-n}$$

Tab. 4.1 Berechnete Restanteile $c_A/c_{A,0}$ und Halbwertszeiten $t_{0.5}$ bzw. dimensionslose Halbwertszeiten $k c_{A,0}^{n-1} t_{0.5}$ für verschiedene Reaktionsordnungen (\rightarrow Gl. (4.1.6a)) für $A \xrightarrow{k} v_P P$ in einem BR, für $\varepsilon = 0$

Für die Reaktionszeit t ergibt sich aus Gl. (4.1.6a) mit Gl. (4.1.8) durch bestimmte Integration:

$$t_{BR} = \frac{-1}{(-v_A) k (1-n)} [c_A^{1-n} - c_{A,0}^{1-n}] \quad (4.1.6f)$$

für $n < 1$: nach der Reaktionszeit t_{BR}^* gilt $c_A(t_{BR}^*) = 0$, d.h. die Reaktion stoppt:

⇒ mit Gl. (4.1.6f) folgt hieraus:

$$t_{BR}^* \equiv \frac{1}{(-v_A) k (1-n)} c_{A,0}^{1-n}$$

- Berechnung von t_{BR} bei bekanntem Umsatz U erfolgt nach der allgemeinen Formel Gl. (4.1.12d) unter Verwendung von Tab. 4.2

4.1.3 Berechnung des Umsatzes U_{BR}

Es wird der Umsatz $U_{A,BR}$ (relativer Umsatz U nach Kap. 2.2) der *Unterschuss*-komponente A berechnet.

- Zur Berechnung von $U_{A,BR} \equiv U_{BR} \equiv U$ wird grundsätzlich von der Stoffmengenbilanz für den BR, Gl. (4.1.1) ausgegangen (für $i \equiv A$):

$$\frac{dn_A}{dt} = -(-v_A) V_{BR} r \quad (4.1.9)$$

mit Gl. (2.2.3a) gilt für $n_i = n_i(U)$

$$n_i(U) = n_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} n_{A,0} U \quad (4.1.10a)$$

aus Gl. (4.1.10a) folgt für $i \equiv A$:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{v_A}{|v_A|} n_{A,0} \frac{dU}{dt} \quad (4.1.10b)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r wird nach Gl. (3.1.28) formuliert als:

$$r(U) = r_0 \Phi(U) \quad (4.1.11)$$

die Gln. (4.1.11), (4.1.10b) werden in Gl. (4.1.9) mit $V_{BR}(U_A)$ nach Gl. (4.1.5a) eingesetzt:

⇒ mit $|v_A| = -v_A$ (da $v_A < 0$) und $c_{A,0} \equiv \frac{n_{A,0}}{V_0}$ folgt:

$$\int_0^U \frac{dU}{\Phi^*(U)} = \frac{(-v_A) r_0}{c_{A,0}} \int_0^{t_{BR}} dt_{BR} \quad , \text{ worin } \Phi^*(U) = (1 + \varepsilon U) \Phi(U) \text{ gilt} \quad (4.1.12a)$$

oder

$$\int_0^{U_{BR}} \frac{dU_{BR}}{\Phi^*(U_{BR})} = \frac{(-v_A) t_{BR} r_0}{c_{A,0}} \quad (4.1.12b)$$

worin definiert wird:

$$\frac{(-v_A) t_{BR}}{c_{A,0}} r_0 \equiv Da_1 \quad (4.1.12c)$$

damit folgt aus den Gln. (4.1.12b und 4.1.12c):

$$\int_0^{U_{BR}} \frac{dU_{BR}}{\Phi^*(U_{BR})} \equiv Da_1 \quad (4.1.12d)$$

- dieselben Beziehungen Gln. (4.1.12b, c, d) folgen aus Gl. (4.1.4c), wenn für r die Gl. (4.1.11) verwendet wird:

$$t_{BR} = c_{A,0} \int_0^U \frac{dU}{(1 + \varepsilon U_A)(-v_A) r_0 \Phi(U)} \quad (4.1.13a)$$

oder

$$\frac{(-v_A) t_{BR}}{c_{A,0}} r_0 \equiv Da_1 = \int_0^U \frac{dU}{\Phi^*(U)} \quad , \quad \text{für } U = U_{BR} . \quad (4.1.13b)$$

- Bemerkungen zu den Gln. (4.1.12d) bzw. Gl. (4.1.13b):

- Für eine beliebig vorgegebene Geschwindigkeitsgleichung, d.h. für bestimmte r_0 und $\Phi(U)$ lässt sich also der Umsatz $U = f(Da_1)$ berechnen:
 - ▲ In einfachen Fällen ist eine geschlossene Lösung des Integrals mit anschließender Auflösung nach U möglich → Tab. 4.2
Hierin wurden r_0 und $\Phi(U)$ mit den in Kap. 3.1.4.2 angegebenen Formeln ermittelt (→ Tab. 3.1)
für $\varepsilon = 0$ [s. Gl. (4.1.5a, b)] gilt $\Phi^*(U) = \Phi(U)$.
 - ▲ Bei komplizierteren Geschwindigkeitsgleichungen, d.h. wenn $\Phi(U)$ komplizierter, ist eine *numerische* Integration von Gl. (4.1.12d) erforderlich:
Heute stehen hierfür *Standard - Computer - Programme* zur Verfügung.
Andere mögliche Lösungsmethoden spielen daher keine Rolle mehr.
- ein Vergleich der Gln. (4.1.13b) und (4.2.7e) zeigt eine vollständige *Analogie* zwischen den Formeln für den BR und den PFTR:
 - ⇒ wenn in Da_1 anstelle der *Raumzeit* τ_{PFTR} [für $\varepsilon = 0$] oder der mittleren Verweilzeit \bar{t}_{PFTR} [für $\varepsilon \neq 0$] die *Reaktionszeit* t_{BR} verwendet wird, dann können alle Formeln des PFTR für den BR übernommen werden; es ist jedoch zu beachten, dass dann die folgenden *unterschiedlichen* Abhängigkeiten für den BR und PFTR gelten:
 - BR : $U_{BR}(t_{BR})$ bzw. $c_i(t_{BR})$ sowie $r(t_{BR})$
 - PFTR : $U_{PFTR}(\tau_{PFTR})$ bzw. $c_i(\tau_{PFTR})$ sowie $r(\tau_{PFTR})$ für $\varepsilon = 0$ bzw. als Funktionen von \bar{t}_{PFTR} für $\varepsilon \neq 0$
- Berechnungsformeln in Tab. 4.2 sind also gültig für den BR und den PFTR
- Bei *bekanntem* Umsatz U ist es möglich für eine beliebig vorgegebene (i.A. gemessene) Geschwindigkeitsgleichung $r = r_0 \Phi(U)$ aus Gln. (4.1.12d, c) die Reaktionszeit $t_{BR}(U_{BR})$ zu berechnen.
- s. Tab. 4.7

Nr.	Geschwindigkeitsgleichung	$\Phi(U)$	Lösung von $\int_0^U \frac{dU}{\Phi(U)} \equiv Da_1$	Bemerkungen
1	$r = k c_A^{-1}$	$(1-U)^{-1}$	$Da_1 = -2[(1-U)^2 - 1]$ $U = 1 - \sqrt{1 - 2 Da_1}$	
2	$r = k$	1	$U = Da_1$ für $Da_1 \leq 1$ und $U = 1$ für $Da_1 > 1$	
3	$r = k c_A^{1/2}$	$(1-U)^{1/2}$	$Da_1 = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-U}} - 1 \right)$ $U = 1 - \left(1 - \frac{1}{2} Da_1 \right)^2$	
4	$r = k c_A$	$(1-U)$	$Da_1 = \ln \frac{1}{1-U}$ $U = 1 - \exp(-Da_1)$	
5	$r = k c_A^2$	$(1-U)^2$	$Da_1 = \frac{U}{1-U}$ $U = \frac{Da_1}{1 + Da_1}$	
6	$r = k c_A^n$	$(1-U)^n$	$Da_1 = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(1-U)^{n-1}} - 1 \right]$ $U = 1 - \left[1 + (n-1) Da_1 \right]^{\frac{1}{n-1}}$	für alle $n \neq 1$ für $n=1$ siehe Nr. 4
7	$r = k c_A c_B$	$(1-U)(1-\lambda_E U)$	$Da_1 = \frac{1}{1-\lambda_E} \ln \frac{1-\lambda_E U}{1-U}$ $U = \frac{a-1}{a-\lambda_E}$ $a = \exp[(1-\lambda_E)Da]$	für alle $\lambda_E \neq 1$ für $\lambda_E = 1$ siehe Nr. 5
8	$r = \frac{k_1 k_3 c_A c_B c_{Kat}}{k_2 + k_3 c_B}$	$\frac{(1-U)(1-\lambda_E U)}{(1-a_4 \lambda_E U)}$	$Da_1 = \frac{1-\lambda_E a_4}{1-\lambda_E} \ln \frac{1-\lambda_E U}{1-U} - a_4 \ln(1-\lambda_E U)$ nicht nach U auflösbar	für alle $a_4 < 1$ für $a_4 = 1$ siehe Nr. 4
9	$r = k \frac{b(T) p_A}{1 + b(T) p_A}$	$\frac{1-U}{1-a_2 U}$	$Da_1 = (1-a_2) \ln \frac{1}{1-U} + a_2 U$ nicht nach U auflösbar	
10	$r = k_{in} c_A c_B - k_{iu} c_P$	$\left(1 - \frac{U}{U_{gl}}\right) (1 - \lambda_E U_{gl} U)$	$Da_1 = \frac{U}{1-\lambda_E U_{gl}^2} \ln \frac{1-\lambda_E U_{gl} U}{1 - \frac{U}{U_{gl}}}$ $U = \frac{a-1}{a-\lambda_E U_{gl}^2}$, $a = \exp \left[\frac{(1-\lambda_E U_{gl}^2) Da}{U_{gl}} \right]$	für $\lambda_E U_{gl}^2 < 1$

Die Parameter $\Phi(U)$, r_0 , λ_E , a_2 , a_4 und a sind dieselben wie in Tab. 3.1; $\varepsilon = 0$

Für den **idealen Rohrreaktor** (IR, bzw. PFTR) gilt:

$$Da_1 \equiv \frac{(-v_A) \bar{t}_{IR}}{c_{A,in}} r_0, \quad \bar{t}_{IR} \equiv \bar{t}_{PFTR} : \text{mittlere Verweilzeit}$$

Für den **idealen Batch-Reaktor** (BR) gilt: $Da_1 \equiv \frac{(-v_A) t_{BR}}{c_{A,0}} r_0$, t_{BR} : Reaktionszeit

Tab. 4.2

Einfache Geschwindigkeitsgleichungen, die zu geschlossenen Lösungen der Integrale Gln. (4.2.7e) bzw. (4.1.12d) für die Umsätze U_{IR} und mittleren Verweilzeiten \bar{t}_{IR} im isothermen PFTR bzw. die Umsätze U_{BR} und Reaktionszeiten t_{BR} im isothermen Batch-Reaktor führen; c_{Kat} = Katalysatorkonzentration; λ_E : Einsatzverhältnis

4.1.4 Berechnung des Reaktorvolumens V_{BR}

„Exakt“ lässt sich nur das *Reaktionsvolumen* V , d.h. das Volumen der Reaktionsmasse ermitteln. Das zugehörige *Reaktorvolumen* V_R ist (bei Flüssigkeiten) stets *größer* als V : $V_R > V$. Im Folgenden wird der Index R beim Volumen V i.A. weggelassen.

gesucht: das Reaktionsvolumen V_{BR} für eine vorgegebene mittlere Produktionsrate

(-kapazität) \bar{n}_p bzw. \bar{m}_p (mittlere Raumzeitausbeute $\overline{RZA} = \frac{\bar{n}_p}{V}$)

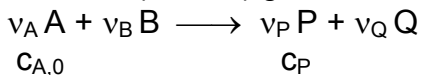
$\bar{n}_p = \frac{\bar{m}_p}{\tilde{M}_P}$: mittlere Produktionsleistung, Reaktorleistung [\tilde{M}_P : molare Masse von Produkt P]

$\frac{\bar{n}_p}{V}$: mittlere Reaktorkapazität, mittlere RZA (\rightarrow Kap. 2.1)

$$\overline{RZA} \equiv \frac{\bar{n}_p}{V_{BR}} = \frac{\bar{n}_p}{(t_{BR} + t_{tot}) V} = \frac{c_P}{t_{BR} + t_{tot}} \quad (4.1.14a)$$

t_{tot} : Totzeit zum Füllen, Entleeren, Reinigen, eventuell zum Aufheizen, Abkühlen

nach Gl. (2.1.13i) gilt für eine Reaktion:



mit $c_{P,0} = 0$:

$$c_P = \frac{v_P}{(-v_A)} c_{A,0} U_A \quad (4.1.15)$$

aus Gln. (4.1.14a) und (4.1.15) folgt:

$$V_{BR} = \frac{\bar{n}_p \cdot (t_{BR} + t_{tot}) (-v_A)}{c_{A,0} U_A v_P}$$

oder

$$V_{BR} = \frac{(-v_A) \bar{m}_p \cdot (t_{BR} + t_{tot})}{v_P \tilde{M}_P c_{A,0} U_A} \quad , n \text{ beliebig, } \varepsilon \text{ beliebig} \quad (4.1.14b)$$

$$t_{BR} = \frac{1}{(-v_A) k} \ln \frac{1}{1 - U_A} \quad (\text{für } n = 1) \text{ bzw. nach Gl. (4.1.4c)}$$



Bemerkungen zu Gl. (4.1.14b)

Mit t_{BR} nach Gl. (4.1.12d) bzw. z.B. für $n = 1$ mit Gl. (4.1.6b) kann also V_{BR} für eine *beliebige* Kinetik $\Phi(U)$ berechnet werden, wenn t_{tot} , \bar{m}_p , U_A und $c_{A,0}$ vorgegeben sind

- große t_{tot} und t_{BR} vergrößern also V_{BR} für $\bar{m}_p = \text{const.}$
- *grafische* Ermittlung von t_{BR} und damit V_{BR} nach Gl. (4.1.14b) aus gemessenen Konzentrationsverläufen $c_i(t)$ eines Produktes oder mehrerer *Produktkomponenten* ($i \equiv P$) :

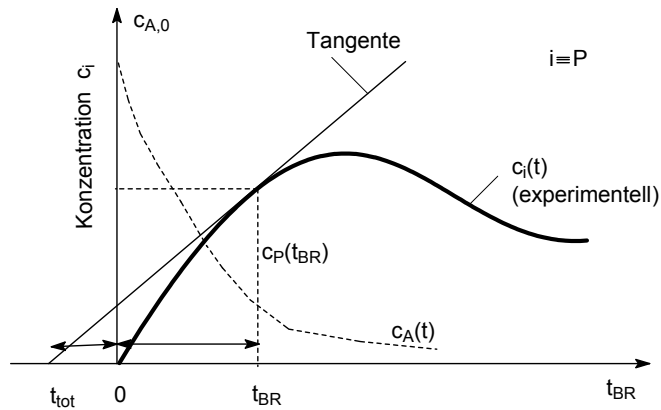


Abb. 4.4 1.) Ermittlung von t_{BR} für die maximale mittlere $\overline{RZA}_{max} \equiv c_P / (t_{BR} + t_{tot})$, wenn t_{tot} bekannt. $RZA \sim c_P \sim n_P \sim m_P$
 2.) Berechnung von V_{BR} nach Gl. (4.1.14b) mit t_{BR} aus 1.), wenn \dot{m}_P , U_A , $c_{A,in}$ bekannt

$$RZA \equiv \frac{\dot{m}_P}{M_P V_{BR}} = \frac{m_P}{(t_{BR} + t_{tot}) M_P V_{BR}} = \frac{c_P}{t_{BR} + t_{tot}} \quad (\text{Tangente in Abb. 4.4})$$

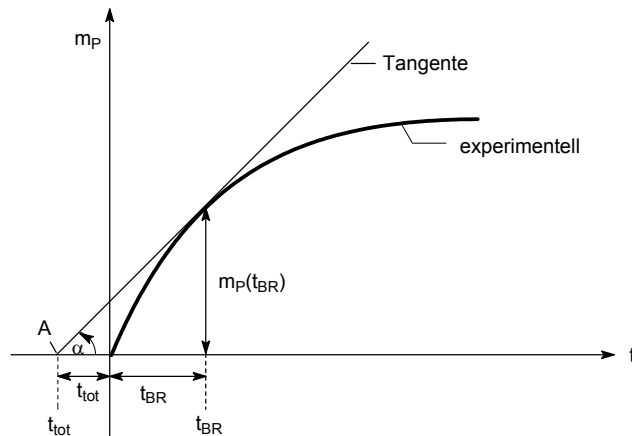


Abb.4.5 Ermittlung von t_{BR} bei der $\overline{m}_{P,max}$ vorliegt: durch Einzeichnen der *Tangente*, die durch den Punkt A ($-t_{tot} / 0$) geht

Für die *momentane* Produktionsrate \dot{m}_P gilt:

$$\dot{m}_P = \frac{dm_P}{dt_{BR}}$$

für die *mittlere* Produktionsrate \overline{m}_P gilt:

$$\overline{m}_P = \frac{m_P(t_{BR})}{t_{BR} + t_{tot}} \quad \Rightarrow$$

die *maximale*, mittlere Produktionsrate $\overline{m}_{P,max}$ wird berechnet nach:

$$\frac{d\overline{m}_P}{dt_{BR}} = \frac{1}{t_{BR} + t_{tot}} \frac{dm_P}{dt_{BR}} - \frac{m_P(t_{BR})}{(t_{BR} + t_{tot})^2} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow$$

$$\left(\frac{dm_P}{dt_{BR}} \right)_{max} = \frac{m_P(t_{BR})}{t_{BR} + t_{tot}} \equiv \overline{m}_{P,max} \equiv \tan \alpha \quad (\text{Tangente in Abb. 4.5})$$

4.2 Idealer Rohrreaktor (plugflow tube reactor, PFTR)

4.2.1 Charakterisierung

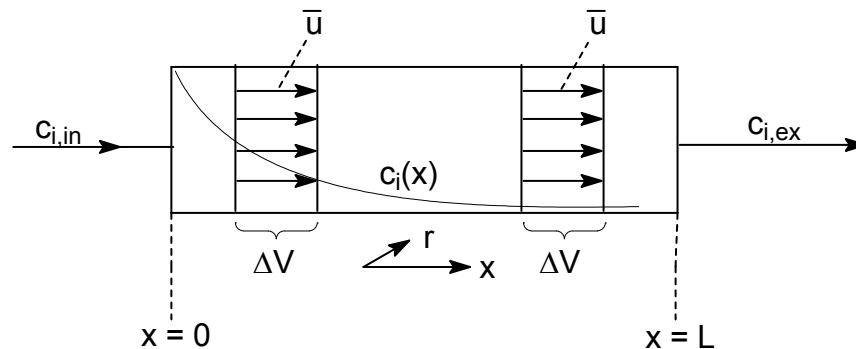
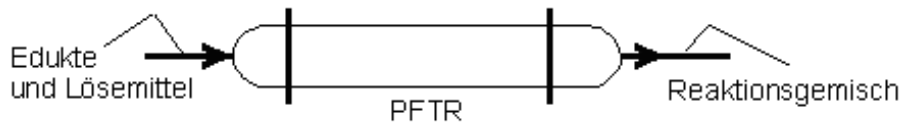


Abb. 4.6 kontinuierlich betriebener, idealer (Strömungs-) Rohrreaktor (IR) bzw. PFTR; für $i = A, B, \dots$; plug flow tube reactor (PFTR oder PFR);

ΔV : Volumenelemente, sind *kleine* CSTR



■ Kolben- oder Pfropfenströmung (\rightarrow TC II Kap.1) der Reaktionsmasse

- Die lineare Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} ist in jedem Querschnitt S senkrecht zur Strömungsgeschwindigkeit konstant ($\bar{u} = \frac{\dot{m}}{\rho S} = \text{const.}$):

$$\Rightarrow \frac{\partial \bar{u}}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} = 0$$

- wenn stationärer Zustand erreicht ist: der Massenstrom \dot{m} durch jeden Querschnitt S ist konstant, d.h. $\dot{m} \neq f(x, r) = \text{const.}$

- keine Vermischung bzw. Dispersion (z.B. durch Konvektion, Diffusion) sowie kein Wärmetransport (z.B. Wärmeleitung) in axialer Richtung
 \Rightarrow keine Rückvermischung

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} < 0 \quad , \text{ für } i = A, B, \dots; \quad \frac{\partial c_i}{\partial x} > 0 \quad \text{für } i = P, Q, \dots; \Rightarrow \text{axiale Konzentrationsgradienten, d.h. axiale Inhomogenität}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \text{kein axialer Temperaturgradient}$$

- vollständige Vermischung in *radialer* Richtung

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0$$

\Rightarrow *radiale Homogenität*, d.h. *keine* radialen Konzentrations- und Temperaturgradienten

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

- Verweilzeit τ aller Fluidelemente der Reaktionsmasse ist gleich
- nach einer bestimmten Einlaufzeit t_E (\rightarrow Kap. 4.0.5): *stationärer* Betrieb

$$\frac{\partial \dot{n}_i}{\partial t} = 0 \text{ bzw. } \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, \text{ d.h. } \boxed{\text{stationärer Gleichgewichtszustand}} \text{ mit } a \rightarrow 0 \text{ (s. Kap. 4.0.4)}$$
- Stoffmengenbilanz (\rightarrow DGL 4.0.2b) bezüglich differentiellem Volumenelement $dV = S dx$ bei alleiniger Berücksichtigung des:
 - Reaktionsterms: $v_i r$
 - Konvektionsterms (infolge Zu- und Abfluss): $-\bar{u} d\dot{n}_A/dx$
- isotherm
 $T = \text{const}$; differentielle Wärmebilanz (DGL (2.4.1) - TC II) ist *nicht* zu berücksichtigen
- relativ hohe Eduktkonzentration
 \Rightarrow relativ hohe Endumsätze

4.2.2 Berechnung des Reaktorvolumens V_{IR}

Die Stoffmengenbilanz Gl. (4.0.2b), vereinfacht sich beim PFTR bzw. IR für $i \equiv A$,

jedoch $\dot{V} \neq \text{const.}$ zu (stationärer Fall: $\frac{\partial}{\partial t}(\dots) = 0$):

$$\boxed{\frac{\partial \dot{n}_A}{\partial t} = -\text{div}(\dot{n}_A \bar{u}) - (-v_A) r \dot{V} = 0} \quad (4.2.1a)$$

oder eindimensional:

$$\bar{u} \frac{d\dot{n}_A}{dx} = \dot{V} v_A r \quad : \text{ d.h. Profil } \dot{n}_A(x) \text{ liegt vor} \quad (4.2.1b)$$

$$\frac{\bar{u}}{\dot{V}} \frac{d\dot{n}_A}{dx} = \frac{d\dot{n}_A}{\frac{\dot{V}}{\bar{u}} dx} = \frac{d\dot{n}_A}{d\frac{\dot{V} x}{\bar{u}}} = \frac{d\dot{n}_A}{dV} = v_A r \quad \frac{\bar{u}}{\dot{V}} \neq f(x) \text{ bzw. } \varepsilon = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d\dot{n}_A}{dV} = v_A r \quad (4.2.1c)$$

mit $d\dot{n}_A = -\dot{n}_{A,in} dU_A$ folgt aus Gl. (4.2.1c):

$$\boxed{V_{IR}(U_A) = \dot{n}_{A,in} \int_{U_{A,in}}^{U_A} \frac{dU_A}{(-v_A) r(U_A)} = \frac{\dot{n}_{A,in}}{(-v_A)} \int_{U_{IR,in}}^{U_{IR}} \frac{dU_{IR}}{r(U_{IR})}} \quad (4.2.1d)$$

$V_{IR} \equiv V_{PFTR}$: Reaktorvolumen (exakt: Volumen der *Reaktionsmasse*) eines PFTRs, das zum Erreichen eines bestimmten Umsatzes $U_A \equiv U_{A,IR} \equiv U_{IR} \equiv U_{PFTR}$ erforderlich ist, $\varepsilon = 0$

Für einen *katalytischen* Festbett-Rohrreaktor berechnet sich die erforderliche Katalysatormasse $m_{IR,Kat} \equiv m_{Kat}$ analog Gl. (4.2.1d):

$$m_{Kat}(U_A) = \frac{\dot{m}L}{\bar{u}} = \dot{n}_{A,in} \rho \int_{U_{A,in}}^{U_A} \frac{dU_A}{(-v_A) r_{Kat}(U_A)},$$

$$\rho = \frac{\dot{m}}{\dot{V}}, \quad \frac{L}{\bar{u}} = \frac{V_{IR}}{\dot{V}}, \quad \dot{m} \frac{V_{IR}}{\dot{V}} = \rho V_{IR}, \quad r_{Kat} = \frac{1}{v_i} \frac{1}{m_{Kat}} \frac{dn_i}{dt}$$

4.2.3 Berechnung der Raumzeit τ_{IR}

$$\text{Raumgeschwindigkeit} : \text{S.V.} \equiv \frac{\dot{m}}{\rho_{in} V_{IR}} \quad \left[\frac{1}{s} \right] \quad (4.2.2a)$$

auch bei (Katalysator) Festbett - Reaktor;

aus Gl. (4.2.2.a) folgt:

$$\frac{1}{\text{S.V.}} = \frac{\rho_{in}}{\dot{m}} V \quad (4.2.2b)$$

$$\tau_{IR} = \int_0^{V_{IR}} \frac{dV}{\dot{V}} = \int_0^L \frac{\rho S dx}{\dot{m}} = \int_0^{V_{IR}} \frac{\rho dV}{\dot{m}} \neq \frac{1}{\text{S.V.}} \quad (4.2.2c)$$

τ_{IR} : wahre Raumzeit des IR

$$\rho S dx \triangleq m; \quad S dx \triangleq dV; \quad \rho \equiv \dot{m} / \dot{V}$$

Aus den Gln. (4.2.2c) und (4.2.2b) folgt:
allein wenn $\rho = \rho_{in} = \text{const.}$ gilt:

$$\frac{1}{\text{S.V.}} = \tau_{IR} = \frac{\rho_{in}}{\dot{m}} V_{IR} \quad (4.2.2d)$$

Infolge $\underbrace{\dot{m}}_{\text{Gesamtmasse}} = \dot{m}_{in}$ beim PFTR folgt aus Gl. (4.2.2d):

$$\tau_{IR} = \frac{\rho_{in}}{\dot{m}_{in}} V_{IR} = \frac{V_{IR}}{\dot{V}_{in}}, \quad \dot{V} = \text{const. bzw. } \varepsilon = 0, \text{ bzw. } \rho = \text{const.} \quad (4.2.2e)$$

Mit Gl. (4.2.1d) folgt aus Gl. (4.2.2e) mit $c_{A,in} \equiv \frac{\dot{n}_{A,in}}{\dot{V}_{in}}$

$$\tau_{IR}(U_A) = c_{A,in} \int_{U_{A,in}}^{U_A} \frac{dU_A}{(-v_A)r(U_A)} \quad \dot{V} = \text{const.}, \text{ bzw. } \varepsilon = 0 \quad (4.2.2f)$$

$\tau_{IR} = \tau_{PFTR}$: erforderliche mittlere hydrodynamische Verweilzeit (Raumzeit) der Reaktormasse in einem stationären IR innerhalb der ein Umsatz von U_A erzielt wird

Spezialfall von Gl. (4.2.2f)

- $v_A A \xrightarrow{k} v_P P$: irreversible Reaktion 1. Ordnung, $n = 1$
 $c_A = c_{A,in} (1 - U_A), \quad r = k c_A$

aus Gl. (4.2.2f) folgt damit, wenn $U_{A,in} = 0$ gilt:

$$\tau_{IR} = \frac{1}{k(-v_A)} \int_{U_{A,in}=0}^{U_A} \frac{dU_A}{1-U_A} = \frac{1}{k(-v_A)} \ln \frac{1}{1-U_A} \quad (4.2.3a)$$

aus Gl. (4.2.3a) folgt:

$$U_A(\tau_{IR}) = 1 - e^{-k\tau_{IR}(-v_A)} \equiv 1 - e^{-Da_1}, \quad \text{s. Abb. 4.8 und 4.9} \quad \text{und} \quad (4.2.3b)$$

$$\frac{c_A(\tau_{IR})}{c_{A,in}} = e^{-Da_1} \quad (4.2.3c)$$

- $A \rightleftharpoons P$

nach Nr. 10, Spalte 4 (Tab. 4.2) folgt für $\lambda_E = 0, r_o = k_{hin} c_{A,in}$ und $\Phi(u) = 1 - \frac{U}{U_{gl}}$: $\frac{U_A}{U_{A,gl}} = 1 - e^{-k\tau_{IR}/U_{A,gl}}$ (4.2.3d)

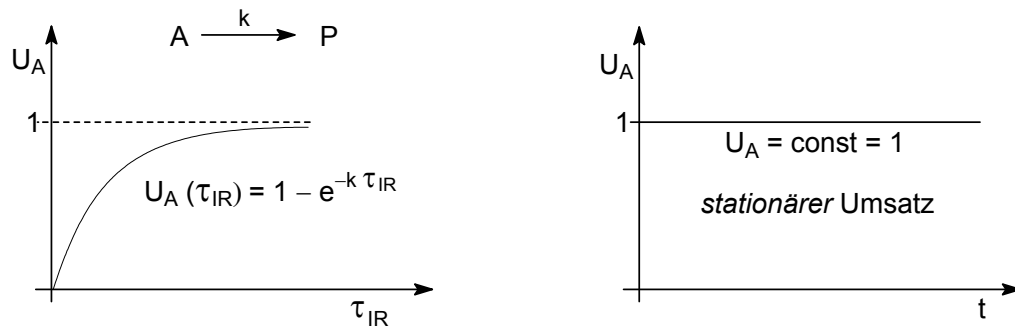


Abb. 4.8 $U_A(\tau_{IR})$ - und $U_A(t)$ -Verläufe bei einem PFTR für eine *irreversible* (vollständig) verlaufende chemische Reaktion: $A \xrightarrow{k} P$; $v_A = -1$

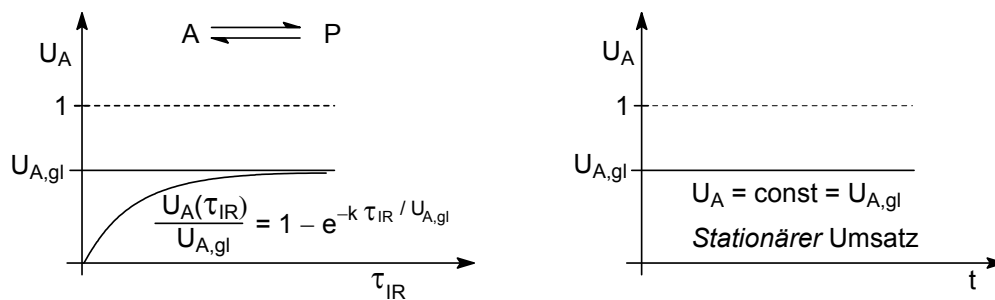


Abb. 4.9 $U_A(\tau_{IR})$ - und $U_A(t)$ -Verläufe bei einem PFTR für eine *reversible* (unvollständig) verlaufende chemische Reaktion $A \xrightleftharpoons[k_{r\ddot{u}}]{k_{h\ddot{i}n}} P$:

mit $\dot{V} = \dot{V}_{in}(1 + \varepsilon U_A)$ in Analogie zu Gl. (4.1.5a) gilt für die RG r (\rightarrow Kap. 4.3.3)

$$r(U_A) = k c_{A,in} \frac{1 - U_A}{1 + \varepsilon U_A}$$

hiermit folgt aus Gl. (4.2.2f):

$$\tau_{IR} = \frac{1}{(-v_A)k} \int_0^{U_A} \frac{1 + \varepsilon U_A}{1 - U_A} dU_A = \frac{1}{(-v_A)k} \int_0^{U_A} \left(\frac{1}{1 - U_A} + \frac{\varepsilon U_A}{1 - U_A} \right) dU_A \quad \Rightarrow$$

$$\tau_{IR} = \frac{1}{(-v_A)k} \left[(1 + \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - U_A} - \varepsilon U_A \right] \quad \dot{V} \neq \text{const.}, \text{ bzw. } \varepsilon \neq 0 \quad (4.2.3e)$$

4.2.4 Berechnung des Umsatzes U_{IR}

Es wird der stationäre Umsatz $U_{A,IR}$ (relativer Umsatz U nach Kap. 2.2) der Unterschuskomponente A berechnet:

- Zur Berechnung von $U_{A,IR} \equiv U_{IR} \equiv U_{PFTR} \equiv U$ wird grundsätzlich von der stationären Stoffmengenbilanz für den IR, Gl. (4.2.1b), ausgegangen:

$$\bar{u} \frac{dn_i}{dx} = \dot{V} v_i r \quad (4.2.4)$$

mit Gl. (2.1.1a) gilt für $\dot{n}_i = \dot{n}_i(U_{IR})$:

$$\dot{n}_i(U_{IR}) = \dot{n}_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} \dot{n}_{A,in} U_{IR} \quad (4.2.5a)$$

aus Gl. (4.2.5a) folgt:

$$\frac{d\dot{n}_i}{dx} = \frac{v_i}{|v_A|} \dot{n}_{A,in} \frac{dU_{IR}}{dx} \quad (4.2.5b)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r wird nach Gl. (3.29) formuliert als:

$$r = r_0 \Phi(U_{IR}) \quad (4.2.6)$$

die Gln. (4.2.6), (4.2.5b) werden in Gl. (4.2.4) mit $\dot{V} \equiv \dot{V}(U_A) = \dot{V}_{in}(1 + \varepsilon U_A)$

analog Gl. (4.1.5a) eingesetzt:

\Rightarrow mit $|v_A| = -v_A$ (da $v_A < 0$) und $c_{A,in} = \frac{\dot{n}_{A,in}}{\dot{V}_{in}}$:

$$\int_0^{U_{IR}} \frac{dU_{IR}}{\Phi^*(U_{IR})} = \frac{(-v_A) r_0}{\bar{u} c_{A,in}} \int_0^L dx, \quad \text{worin } \boxed{\Phi^*(U) = (1 + \varepsilon U) \Phi(U)} \text{ bedeutet} \quad (4.2.7a)$$

$$\text{oder mit } \frac{V_{IR}}{\dot{V}} = \frac{AL}{A\bar{u}} \equiv \bar{t}_{IR} \quad (4.2.7b)$$

$$\int_0^{U_{IR}} \frac{dU_{IR}}{\Phi(U_{IR})} = \frac{(-v_A) \bar{t}_{IR} r_0}{c_{A,in}} \quad (4.2.7c)$$

worin definiert wird:

$$\boxed{\frac{(-v_A) \bar{t}_{IR} r_0}{c_{A,in}} \equiv Da_1} \quad (4.2.7d)$$

damit folgt aus den Gln. (4.2.7c) und (4.2.7d):

$$\boxed{\int_0^{U_{IR}} \frac{dU_{IR}}{\Phi^*(U_{IR})} = Da_1} \quad (4.2.7e)$$

- Bemerkungen zu den Gln. (4.2.7e,d):

- für $\varepsilon = 0$ [s. Gln.(4.15a,b)] gilt $\Phi^*(U) = \Phi(U)$ und $\bar{t} = \tau$

Für eine vorgegebene (i.A. gemessene) Geschwindigkeitsgleichung, d.h. für ein bestimmtes r_0 und $\Phi(U_{IR})$ lässt sich also der Umsatz $U_{IR} = f(Da_1)$ berechnen:

- ▲ In einfachen Fällen ist eine geschlossene Lösung des Integrals mit anschließender Auflösung nach U_{IR} möglich \rightarrow Tab. 4.2.
Hierin werden r_0 und $\Phi(U_{IR})$ mit den in Kap. 3.1.4.2 angegebenen Formeln ermittelt (\rightarrow Tab. 3.1)
- ▲ Bei komplizierteren Geschwindigkeitsgleichungen, d.h. wenn $\Phi(U_{IR})$ komplizierter, ist eine numerische Integration von Gl. (4.2.7e) erforderlich:
Heute stehen hierfür Standard - Computerprogramme zur Verfügung. Andere mögliche Lösungsmethoden spielen daher keine Rolle mehr.
(\rightarrow Tab. 4.2, Kap. 4.1.3)

- s. Tab. 4.6

- Gl. (4.2.7e) ist vollständig analog zu Gl. (4.1.12d) [BR]

- mit Gl. (4.2.7e, d) lässt sich $V_{IR}(U_A)$ berechnen:

$$V_{IR}(U_A) = \bar{t}_{IR}(U_A) \dot{V} = \bar{t}_{IR}(U_A) \dot{V}_{in} (1 + \varepsilon U_A), \quad (4.2.8)$$

wobei $\bar{t}_{IR}(U_A \equiv U_{IR})$ aus Gl. (4.2.7e, d)] berechnet wird.

- mit Gl. (4.2.7e, d) lassen sich $\tau_{IR}(U_A)$, $\bar{t}_{IR}(U_A)$ berechnen:

es gilt allgemein ($U_A \equiv U_{IR}$):

$$\bar{t}_{IR}(U_A) \equiv \frac{V_{IR}(U_A)}{\dot{V}(U_A)} = \frac{V_{IR}(U_A)}{\dot{V}_{in}(1 + \varepsilon U_A)} = \frac{\tau_{IR}(U_A)}{(1 + \varepsilon U_A)} \quad (4.2.9)$$

für $\varepsilon = 0$ gilt:

$$\tau_{IR}(U_A) = \bar{t}_{IR}(U_A) = \frac{c_{A,in}}{(-v_A)_{r_0}} \int_0^{U_{IR}} \frac{dU_{IR}}{\Phi(U_{IR})} \quad (4.2.10)$$

aus Gl. (4.2.7e,d), (4.1.12d,c) folgt für $U_{IR} = U_{BR} \equiv U_A$:

- $\bar{t}_{IR}(U_A) = t_{BR}(U_A)$ und

$$\tau_{IR}(U_A) = \bar{t}_{IR}(U_A) = t_{BR}(U_A) \quad \text{für } \varepsilon = 0 \quad (4.2.11)$$

für $\varepsilon \neq 0$: $\bar{t}_{IR}(U_A)$ wird aus Gl. (4.2.7e, d) berechnet.

4.2.5 Berechnung der mittleren Verweilzeit \bar{t}_{IR}

Aus Gl. (4.2.7d, e) folgt für $\bar{t}_{IR}(U \equiv U_A)$:

$$\bar{t}_{IR} = \frac{c_{a,in}}{(-v_A)_{r_0}} \int_0^U \frac{dU}{(1 + \varepsilon U) \Phi(U)} \quad (4.2.12)$$

4.3 Kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor (Continuously operated Stirred Tank Reactor, CSTR)

4.3.1 Charakterisierung

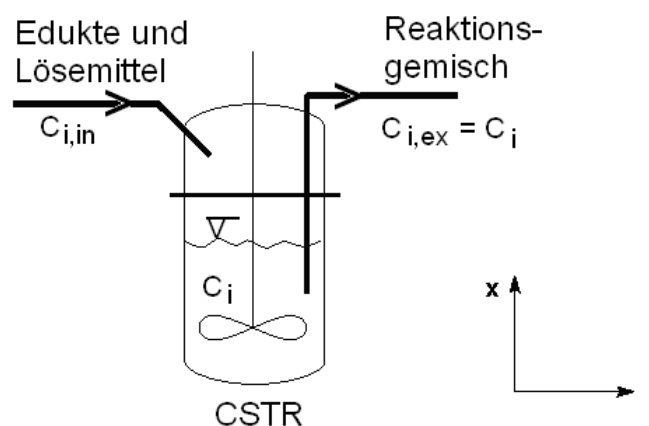


Abb. 4.10 CSTR, kontinuierlicher Idealkessel; kontinuierlich betriebener idealer Rührkesselreaktor, Durchflussrührkesselreaktor

- Vollständige und momentane Vermischung der *zugeführten* Reaktanden mit der gesamten Reaktionsmasse (→ Kap. 4.3.6)

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \quad , \quad \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{keine Konzentrationsgradienten}$$

⇒ homogen und isotrop

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad , \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{keine Temperaturgradienten}$$

sowie (im *stationären* Zustand):

$$c_{i,\text{ex}} \equiv c_i$$

- in den Stoffmengenbilanzen DGLs (4.0.2) sind allein die folgenden *beiden* Terme zu berücksichtigen:

- Reaktionsterm : $v_i r$
- Konvektionsterm : $-\text{div}(\dot{n}_i \vec{u})$, infolge Zu- und Abfluss von Reaktionsmasse / Reaktanden

- isotherm

$T = \text{const}$; differentielle Wärmebilanz (DGL (2.4.1) - TC II) ist *nicht* zu berücksichtigen

- nach einer bestimmten Einlaufzeit t_E (→ Kap. 4.0.5) *stationärer* Betrieb

$$\frac{\partial \dot{n}_i}{\partial t} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \quad , \quad \text{d.h.} \quad \boxed{\text{stationärer Gleichgewichtszustand}} \quad a \rightarrow 0 \quad (\text{s. Kap. 4.0.4})$$

- relativ *geringe* Reaktandenkonzentration

⇒ relativ geringe Endumsätze U_k

4.3.2 Berechnung des Reaktorvolumens V_{CSTR}

Die Stoffmengenbilanz Gl. (4.0.2b) vereinfacht sich beim CSTR für $i \equiv A$, $j = 1$, jedoch

$\dot{V} \neq \text{const.}$ zu:

$$\frac{\partial \dot{n}_A}{\partial t} = -\text{div}(\dot{n}_A \vec{u}) - (-v_A) r \dot{V} = 0 \quad (4.3.1a)$$

mit $\text{div}(\dot{n}_A \vec{u}) \equiv \frac{\dot{n}_A - \dot{n}_{A,\text{in}}}{\bar{t}}$ und $\bar{t} \equiv \frac{V}{\dot{V}}$ folgt aus Gl. (4.3.1a)

$$\dot{n}_A - \dot{n}_{A,\text{in}} = -(-v_A) r \bar{t} \dot{V} = -(-v_A) r V \quad (4.3.1b)$$

$$\text{mit } U_A = \frac{\dot{n}_{A,\text{in}} - \dot{n}_A}{\dot{n}_{A,\text{in}}} \quad (4.3.1c)$$

Gl. (4.3.1c) in Gl. (4.3.1b) mit $V \equiv V_{\text{CSTR}}$ und mit $U_A \equiv U_{A,\text{CSTR}} \equiv U_{\text{CSTR}} \equiv U$

$$\boxed{V_{\text{CSTR}}(U_A) = \frac{\dot{n}_{A,\text{in}}}{(-v_A) r(U_A)} U_A} \quad V_{\text{CSTR}}: \text{Reaktorvolumen (exakt: Volumen der Reaktionsmasse) eines CSTRs, das zum Erreichen eines bestimmten Umsatzes } U_A \text{ erforderlich ist} \quad (4.3.1d)$$

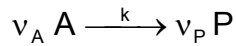
mit $c_{A,\text{in}} \equiv \frac{\dot{n}_{A,\text{in}}}{\dot{V}_{\text{in}}}$ und $\rho_{\text{in}} = \frac{\dot{m}_{\text{in}}}{\dot{V}_{\text{in}}}$ folgt aus Gl. (4.3.1d):

$$V_{\text{CSTR}} = \frac{\dot{m}_{\text{in}} c_{A,\text{in}}}{\rho_{\text{in}} (-v_A) r(U_A)} U_A \quad , \quad \dot{V} \neq \text{const.}, \text{ d.h. } \dot{V} = \dot{V}_{\text{in}} (1 + \varepsilon U_A) \neq \text{const.} \quad (4.3.1e)$$

für $\dot{V} = \text{const.}$, d.h. für $\dot{V}_{\text{in}} \equiv \dot{V}$ ($\rho_{\text{in}} \equiv \frac{\dot{m}_{\text{in}}}{\dot{V}_{\text{in}}} = \frac{\dot{m}_{\text{in}}}{\dot{V}}$) folgt aus Gl. (4.3.1e):

$$\boxed{V_{\text{CSTR}}(U_A) = \frac{\dot{V} c_{A,\text{in}}}{(-v_A) r(U_A)} U_A}, \quad \dot{V} = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon = 0 \quad (4.3.1f)$$

Für den CSTR lässt sich aus Gl. (4.3.1f) eine zu Gl. (4.1.14b) analoge Beziehung herleiten: (hier für den Spezialfall $n = 1$);



$$r = k c_A = k c_{A,\text{in}} (1 - U_A)$$

$$c_P \equiv \frac{\dot{n}_P}{\dot{V}} = \frac{\dot{m}_P}{\tilde{M}_P \dot{V}} \Rightarrow \dot{V} = \frac{\dot{m}_P}{\tilde{M}_P c_P}$$

$$c_P = \frac{v_P}{(-v_A)} c_{A,\text{in}} U_A$$

Hieraus folgt aus Gl. (4.3.1f):

$$\boxed{V_{\text{CSTR}}(U_A) = \frac{\dot{m}_P}{v_P \tilde{M}_P k c_{A,\text{in}} (1 - U_A)}}, \quad \text{für } \dot{V} = \text{const.}, \quad n = 1 \quad (4.3.1g)$$

⇒ Tab. 4.6

4.3.3 Berechnung der Raumzeit τ_{CSTR}

Für die Raumzeit τ_{CSTR} bei $\dot{V} \neq \text{const.}$ gilt analog Gl. (4.2.2c):

$$\tau_{\text{CSTR}} \equiv \int_0^{V_{\text{CSTR}}} \frac{\rho(V) dV}{\dot{m}} \quad (4.3.2a)$$

Entsprechend gilt für die Raumzeit τ_{CSTR} bei $\dot{V} = \dot{V}_{\text{in}}$ ($\dot{V} = \text{const.}$ bei $\varepsilon = 0$) analog zu Gl. (4.2.2e):

$$\boxed{\tau_{\text{CSTR}} \equiv \frac{V_{\text{CSTR}}}{\dot{V}_{\text{in}}}} \quad (4.3.2b)$$

aus Gln. (4.3.2b) und (4.3.1f) ergibt sich:

$$\boxed{\tau_{\text{CSTR}}(U_A) = \frac{c_{A,\text{in}}}{(-v_A) r(U_A)} U_A} \quad \text{oder} \quad (4.3.2c)$$

$$\underbrace{\frac{1}{\tau_{\text{CSTR}}}}_{\text{Bilanzgerade}} U_A = \underbrace{\frac{(-v_A) r(U_A)}{c_{A,\text{in}}}}_{\text{Kurve}} \quad (4.3.2d)$$

Bemerkungen zu Gl. (4.3.2c,d):

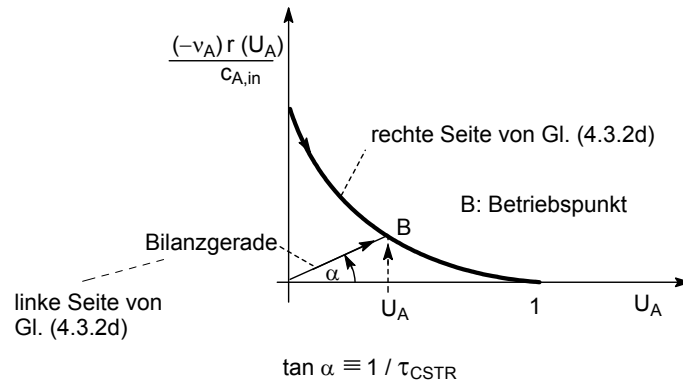


Abb. 4.11 grafische Ermittlung von τ_{CSTR} (für einen bestimmten (erwünschten) Umsatz U_A), nach Gl. (4.3.2d)

■ Spezialfälle von Gl. (4.3.2c):

- $v_A A \xrightarrow{k} v_P P$: irreversible Reaktion mit $n = 1$ und $\dot{V} = \text{const.}$ bzw. $\varepsilon = 0$

$$r = kc_A \tag{4.3.2e}$$

Mit $c_A = c_{A,in}(1-U_A)$ folgt aus Gln. (4.3.2e) und (4.3.2c), mit $(-v_A) = 1$

$$\tau_{CSTR} = \frac{1}{k} \frac{U_A}{1-U_A} \tag{4.3.2f}$$

aus Gl. (4.3.2f) folgt:

$$U_A = \frac{k \tau_{CSTR}}{1 + k \tau_{CSTR}} \quad \text{oder}$$

$$\frac{c_A}{c_{A,in}} \equiv 1 - U_A = \frac{1}{1 + k \tau_{CSTR}}$$

Restanteil

Ordnung n	Reaktion Geschwindigkeitsgleichung $r(c_A)$	Restanteile $c_A(\tau) / c_{A,in}$
- 1	kc_A^{-1}	$\frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4k\tau}{c_{A,in}^2}} \right]$
0	k	$1 - \frac{k\tau}{c_{A,in}}$
$\frac{1}{2}$	$k\sqrt{c_A}$	$\sqrt{1 + \frac{k^2\tau^2}{4c_{A,in}}} - \frac{k\tau}{2\sqrt{c_{A,in}}}$
1	kc_A	$\frac{1}{1 + k\tau}$
2	kc_A^2	$\frac{1}{2kc_{A,in}\tau} \left \sqrt{(1 + 4kc_{A,in}\tau)} - 1 \right $

Tab. 4.3 Berechnung von Restanteilen $c_A(\tau) / c_{A,in}$ nach Gl. (4.3.2c) für den CSTR;
 $\tau \equiv \tau_{CSTR}$ und $\varepsilon = 0$

$$\frac{c_A}{c_{A,in}} = 1 - \frac{(-v_A) \tau_{CSTR} r(c_A)}{c_{A,in}} \quad \text{für } r = k; n=0; v_A = -1; \frac{c_A}{c_{A,in}} = 1 - \frac{\tau k}{c_{A,in}}$$

weitere Spezialfälle von Gl. (4.3.2c):

- $v_A A \xrightarrow{k} v_P P$: irreversible Reaktion mit $n = 1$ und $\dot{V} \neq \text{const.}$

$$r = k c_A \quad (4.3.2e)$$

$$\boxed{c_A} \equiv \frac{\dot{n}_A}{\dot{V}} = \frac{\dot{n}_{A,in}(1-U_A)}{\dot{V}_{in}(1+\varepsilon U_A)} = \boxed{c_{A,in} \frac{1-U_A}{1+\varepsilon U_A}} \quad (4.3.2g)$$

Gl. (4.3.2g) in Gl. (4.3.2e)

$$r(U_A) = k c_{A,in} \frac{1-U_A}{1+\varepsilon U_A} \quad (4.3.2h)$$

Gl. (4.3.2h) für $\varepsilon = 0$ in Gl. (4.3.2c)

$$\boxed{\tau_{CSTR} = \frac{U_A}{k(1-U_A)(-v_A)}} \quad (4.3.2i)$$

- → Tab. 4.6

4.3.4 Berechnung des Umsatzes U_{CSTR}

Es wird der Umsatz $U_{A,CSTR}$ (relativer Umsatz U nach Kap. 2.2, der *Unterschuss*-komponente A) berechnet.

Zur Berechnung von $U_{A,CSTR} \equiv U$ wird grundsätzlich von der stationären Stoffmengenbilanz für den CSTR, Gl. (4.3.1b) ausgegangen:

$$\dot{n}_A - \dot{n}_{A,in} = -(-v_A) r \bar{t} \dot{V} \quad (4.3.1b)$$

Analog Gl. (2.2.3a) gilt für $\dot{n}_A(U_A)$:

$$\dot{n}_A(U) = \dot{n}_{A,in} + \frac{v_A}{|v_A|} \dot{n}_{A,in} U_A \quad (4.3.1c)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r wird nach Gl. (3.1.28) formuliert als:

$$r = r_0 \Phi(U) \quad (4.3.3)$$

die Gln. (4.3.3) und (4.3.1c) werden in Gl. (4.3.1b) mit $\dot{V} \equiv \dot{V}(U_A) = \dot{V}_{in}(1+\varepsilon U_A)$ analog Gl. (4.1.5a) eingesetzt:

$$\Rightarrow \text{mit } |v_A| = -v_A \text{ (da } v_A < 0) \text{ und } c_{A,in} \equiv \frac{\dot{n}_{A,in}}{\dot{V}_{in}} :$$

$$\frac{U}{\Phi^*(U)} = \frac{(-v_A) \bar{t} r_0}{c_{A,in}}, \quad \text{worum } \Phi^*(U) = (1 + \varepsilon U_A) \Phi(U) \text{ bedeutet} \quad (4.3.4a)$$

worin definiert wird:

$$\text{Da}_1 \equiv \frac{(-v_A) \bar{t}_{\text{CSTR}} r_0}{c_{A,\text{in}}} \quad (4.3.4b)$$

damit folgt aus den Gln. (4.3.4a) und (4.3.4b):

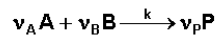
$$\frac{U_{\text{CSTR}}}{\Phi^*(U_{\text{CSTR}})} \equiv \text{Da}_1 \quad (4.3.4c)$$

- Bemerkungen zu den Gln. (4.3.4b, c) :
 - CSTR ist der einzige Reaktortyp bei dem *keine* Integration erforderlich ist.
für $\varepsilon = 0$ [s. Gln. (4.15a, b)] gilt $\Phi^*(U) = \Phi(U)$ und $\bar{t} = \tau$
 - Für eine *vorgegebene Geschwindigkeitsgleichung* $r(U) = r_0 \Phi(U)$, d.h. für ein bestimmtes r_0 und $\Phi(U)$ lässt sich also der Umsatz $U_{\text{CSTR}} = f(\text{Da}_1)$ berechnen:
 - ▲ In *einfachen Fällen* ist eine geschlossene Lösung möglich → Tab. 4.4.
Hierin werden r_0 und $\Phi(U)$ wie in Kap. 3.1.4.2 beschrieben, ermittelt (Tab. 3.1)
 - ▲ Bei *komplizierteren* Geschwindigkeitsgleichung, d.h. wenn $\Phi(U)$ komplizierter ist, dann gibt es entweder keine geschlossene Lösung der Gl. (4.3.4c) mehr oder die Lösungen sind sehr aufwändig zu finden.
⇒ numerische Rechnung oder grafische Lösung:
 - | |
|---|
| aus Gl. (4.3.4c) lassen sich sowohl U_{CSTR} als auch die Größen V_{CSTR} , τ_{CSTR} (mit $\varepsilon = 0$) und \bar{t}_{CSTR} (mit $\varepsilon \neq 0$) berechnen |
|---|
- wenn noch die Gln. (4.3.2b) und (4.3.6a, b) berücksichtigt werden. Es resultieren: die in Tab. 4.6 (2. Spalte) enthaltenen Formeln.
- es ist zu beachten, dass gilt:
 $U_{\text{CSTR}}(\tau_{\text{CSTR}})$ bzw. $c_i(\tau_{\text{CSTR}})$ sowie $r(\tau_{\text{CSTR}})$ für $\varepsilon = 0$ oder $U_{\text{CSTR}}(\bar{t}_{\text{CSTR}})$ bzw. $c_i(\bar{t}_{\text{CSTR}})$ sowie $r(\bar{t}_{\text{CSTR}})$ für $\varepsilon \neq 0$

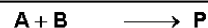
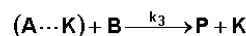
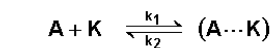
Nr.	Geschwindigkeitsgleichung	i_0	$Da_1 = \frac{(-v_A) \tau r_0}{c_{A,in}}$	$\Phi(U)$	zusätzliche Parameter	Lösungen von $\frac{U}{\Phi(U)} = Da_1$
1	$r = k c_A^{-1}$	$k c_{A,in}^{-1}$	$\frac{(-v_A) k \tau}{c_{A,in}^2}$	$(1-U)^{-1}$		$a=1, b=1$
2	$r = k$	k	$\frac{(-v_A) k \tau}{c_{A,in}}$	1		$a=2$ $b=1/Da_1$
3	$r = k c_A^{1/2}$	$k c_{A,in}^{1/2}$	$\frac{(-v_A) k \tau}{c_{A,in}^{1/2}}$	$(1-U)^{1/2}$	$a_5 = \sqrt{4 + Da_1} - Da_1$	$a = Da_1$ $b = \frac{2}{a_5} \left(\frac{2}{a_5 Da_1} - 1 \right)$
4	$r = k c_A$	$k c_{A,in}$	$(-v_A) k \tau$	$(1-U)$		$a = 1$ $b = -(1 + Da_1)$
5	$r = k c_A^2$	$k c_{A,in}^2$	$(-v_A) k \tau c_{A,in}$	$(1-U)^2$		$a = 1 + 2 Da_1, b = Da_1$
6	$r = k c_A^n$	$k c_{A,in}^n$	$(-v_A) k \tau c_{A,in}^{n-1}$	$(1-U)^n$		$Da_1(1-U)^n + (1-U) - 1 = 0$
7	$r = k c_A c_B$	$k c_{A,in} c_{B,in}$	$(-v_A) k \tau c_{B,in}$	$(1-U)(1-\lambda_E U)$	$\lambda_E = \frac{v_B c_{A,in}}{v_A c_{B,in}}$	$a = 1 + (1 + \lambda_E) Da_1$ $b = \lambda_E Da_1$
8	$r = \frac{k_1 k_3 c_{Kat} c_A c_B}{k_2 + k_3 c_B}$ $A + B \xrightarrow{Kat} P$	$\frac{k_1 k_3 c_{Kat} c_{A,in} c_{B,in}}{k_2 + k_3 c_{B,in}}$	$\frac{(-v_A) k_1 \tau k_3 c_{Kat} c_{B,in}}{k_2 + k_3 c_{B,in}}$	$\frac{(1-U)(1-\lambda_E U)}{1 - a_4 \lambda_E U}$	$a_4 = \frac{k_3 c_{B,in}}{k_2 + k_3 c_{B,in}}$ $c_{Kat} = const.$	$a = 1 + (1 + \lambda_E) Da_1,$ $b = \lambda_E Da_1 + a_4$
9	$r = k \frac{b(T) p_A}{1 + b(T) p_A}$ $A \xrightarrow{Kat} P$	$k \frac{b(T) p_{A,in}}{1 + b(T) p_{A,in}}$	$\frac{(-v_A) k \tau b(T) R T}{1 + b(T) p_{A,in}}$	$\frac{(1-U)}{(1-a_2 U)}$	$a_2 = \frac{b(T) p_{A,in} + \frac{\sum v_i}{v_A} x_{A,in}}{1 + b(T) p_{A,in}}$	$a = 1 + 2 Da_1$ $b = a_2$
10	$r = k_{hin} c_A c_B - k_{ru} c_P$ $A + B \rightleftharpoons P$	$k_{hin} c_{A,in} c_{B,in}$	$(-v_A) k_{hin} c_{B,in} \tau$	$(1 - \frac{U}{U_{gl}}) (1 - \lambda_E U_{gl} U)$		$a = 1 + (1 + \lambda_E U_{gl}) \frac{Da_1}{U_{gl}}$ $b = \lambda_E Da_1$

Die Lösung (d.h. der Umsatz $U \equiv U_{CSTR}$) für die Nrn. 1 bis 5 und 7 bis 10 ist: $U(Da_1) = \frac{a}{2b} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4bDa_1}{a^2}} \right]$ $\begin{matrix} a \neq 0 \\ b \neq 0 \end{matrix}$ $Da_1 \equiv \frac{(-v_A) \tau r_0}{c_{A,in}}$; $\tau \equiv \tau_{CSTR}$; $\varepsilon = 0$

Tab. 4.4 Einfache Geschwindigkeitsgleichungen, die zu geschlossenen Lösungen $U = f(Da_1)$ der Gl. (4.3.4c) für den Umsatz U im isothermen CSTR führen.



Nr. 8 (homogen katalys. Reaktion):
K: homogener Katalysator



aus Gl. (4.3.4c) folgt für $\varepsilon = 0$:

$$\frac{1}{Da_1} U = \Phi(U) \quad (4.3.5)$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
Bilanzgerade
mit der Steigung
 $\tan \alpha = 1/Da_1$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
Kurve

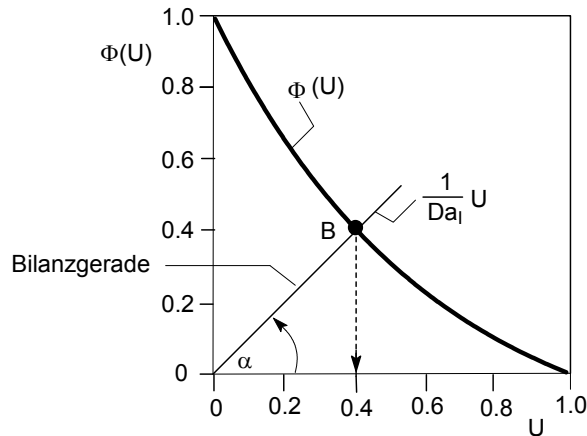


Abb. 4.12 Grafische Ermittlung des Umsatzes $U = 0.4$ als Schnittpunkt B (Betriebspunkt) der Kurve $\Phi(U)$ mit der Bilanzgeraden $1/Da_1 U$ ($\tan \alpha \equiv 1/Da_1$) entsprechend Gl. (4.3.5)

- Folgerungen aus Tab. 4.4
 - Der Umsatz $U = Da_1 \Phi(U)$ hängt ab von:

$$\blacktriangle Da_1 \equiv \frac{(-v_A)r_0\tau}{c_{A,in}}$$

bei vorgegebener Reaktion lässt sich Da_1 variieren durch:

$$r_0 / c_{A,in} = f(k, c_{A,in} \text{ bei } n \neq 1) \text{ und } \tau \equiv \frac{V}{\dot{V}_{in}}; \text{ es gilt also: } U(\tau) \text{ bzw. } c_A(\tau)$$

- dimensionsloser RG $\Phi(U, \lambda_E, U_{gl})$ bzw. von der Art der Geschwindigkeitsgleichung $r = f(k, c_i)$ entsprechend den unterschiedlichen *Reaktionstypen* (\rightarrow Kap. 3.2.3) es gilt also: $r(\tau)$ infolge $c_i(\tau)$

- Diskussion der Lösungen $U = f(Da_1)$ vergleichend für CSTR und PFTR
 \rightarrow Kap. 4.7.3.1 sowie Tab.4.6

4.3.5 Berechnung der mittleren Verweilzeit \bar{t}_{CSTR}

$\dot{V} \neq \text{const.} \neq \dot{V}_{in}$, d.h. $\varepsilon \neq 0$; r : beliebig

$$\bar{t}_{CSTR} \equiv \frac{V}{\dot{V}} = \frac{\rho}{\dot{m}} V \quad \text{oder mit } \dot{V} = \dot{V}_{in}(1 + \varepsilon U_A) \text{ analog Gl. (4.1.5a)}$$

$$\boxed{\bar{t}_{CSTR}(U_A)} = \frac{V}{\dot{V}_{in}(1 + \varepsilon U_A)} = \boxed{\frac{\tau_{CSTR}}{1 + \varepsilon U_A}} \quad \dot{V} \neq \text{const. bzw. } \varepsilon \neq 0 \quad (4.3.6a)$$

aus Gln. (4.3.4c, b) folgt \bar{t}_{CSTR} :

$$\boxed{\bar{t}_{CSTR}(U_A)} = \frac{c_{A,in} U_A}{(-v_A)r_0 \Phi(U)(1 + \varepsilon U_A)} \quad \dot{V} \neq \text{const. bzw. } \varepsilon \neq 0 \quad (4.3.6b)$$

- Bemerkungen zu Gl. (4.3.6b):

- allein für $\varepsilon = 0$, d. h. für $\rho = \text{const.}$, $\dot{V} = \text{const.}$ gilt: $\bar{t}_{\text{CSTR}} = \tau_{\text{CSTR}}$ (4.3.6c)

- s. Tab. 4.6

4.3.6 Grafische Ermittlung des Betriebspunktes

Es soll von der *Stoffmengenbilanz* Gl. (4.0.2c) für $\dot{V} = \text{const.}$ bzw. $\varepsilon = 0$, $i \equiv A$ ausgegangen werden:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\text{div}(c_A \vec{u}) + v_A r = 0 \quad (4.3.7a)$$

$$\text{mit } \text{div}(c_A \vec{u}) \equiv \frac{c_A - c_{A,\text{in}}}{\tau}$$

hieraus folgt:

$$-\frac{1}{\tau}(c_A - c_{A,\text{in}}) = (-v_A) r(c_A) \quad (4.3.7b)$$

Bilanzgerade des CSTR mit Steigung $\tan \beta = -1/\tau$

$r(c_A)$ [Kurve] muss *grafisch*, d.h. *tabellarisch* oder *analytisch* bekannt sein

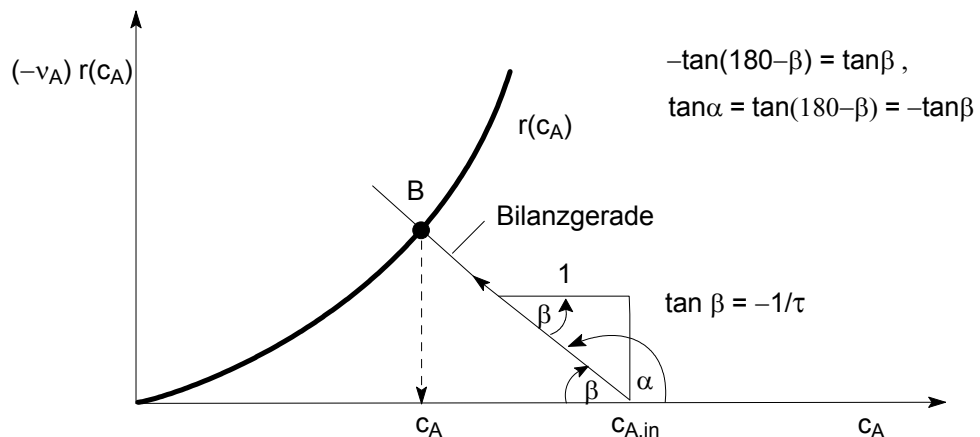


Abb. 4.13 *Grafische* Ermittlung des *Betriebspunktes* B beim CSTR nach Gl. (4.3.7b); Stationärer Betriebspunkt B: Schnittpunkt B zwischen Bilanzgerade und der Kurve $r(c_A)$

Zur grafischen Ermittlung des Betriebspunktes B beim CSTR nach Gl. (4.3.7b):

- die Abszisse von B ist die Konzentration $c_A = c_{A,\text{ex}}$ am Austritt des CSTRs \Rightarrow
- Ermittlung des Umsatzes $U_A(\tau) \equiv 1 - c_A(\tau) / c_{A,\text{in}}$ bei vorgegebener Raumzeit $\tau_{\text{CSTR}} = \tau$, auch wenn die *Reaktionskinetik unbekannt* ist. Es genügt, wenn die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit $(-v_A)r = r_A = dc_A / dt$ als $f(c_A)$ vorliegt bzw. *gemessen* wird.

Ermittlung von B, wenn die sog. *Restanteile*: $c_A / c_{A,\text{in}} \equiv 1 - U_A$ bekannt sind :

Mit $c_{A,\text{in}} - c_A \equiv c_{A,\text{in}} U_A$ folgt aus Gl. (4.3.7b):

$$\frac{c_{A,\text{in}}}{(-v_A)} \frac{1}{\tau} U_A = r$$

a

$$\text{oder: } a U_A - a + a = r \quad \Rightarrow$$

$$\underbrace{-\frac{c_{A,\text{in}}}{(-v_A)} \frac{1}{\tau} (1-U_A)}_{\text{Bilanzgerade mit}} + \underbrace{\frac{c_{A,\text{in}}}{(-v_A)} \frac{1}{\tau}}_{r = f(1-U_A)} = r(1-U_A) \quad (4.3.7c)$$

$$\text{Steigung } \tan \alpha = -\frac{c_{A,\text{in}}}{(-v_A)} \frac{1}{\tau} \quad [\text{Kurve}]$$

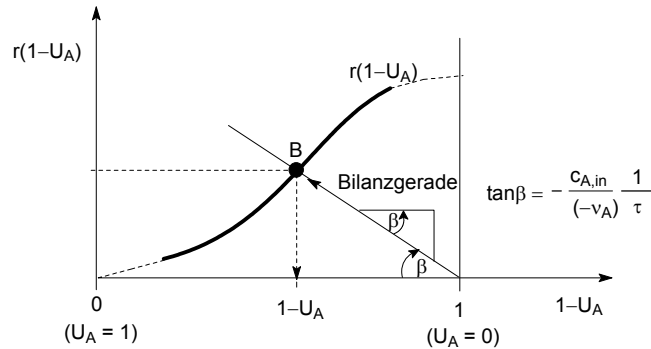


Abb. 4.14 Grafische Ermittlung von B beim CSTR, wenn $r = f(1 - U_A)$ vorliegt,

bei vorgegebener Raumzeit $\tau = \frac{V}{\dot{V}_{\text{in}}}$

- **Charakterisierung der idealen Vermischung im CSTR**
mit *ähnlichkeitstheoretische* Betrachtung (s. auch TC II - 4)

▲ für nicht zu schnelle Reaktionen (d.h. Mischgeschwindigkeit $\gg r$) muss gelten:

$$\theta \ll \bar{t}$$

dann ideale Vermischung

θ

: Mischzeit

$$\blacktriangle t_c < \frac{1}{100} \bar{t}$$

t_c

: Zirkulationszeit der Reaktionsmasse, die durch den Rührer rotierend bewegt, bzw. "umgepumpt" wird

\bar{t}

: mittlere Verweilzeit im CSTR

für den *turbulenten* Bereich $\left(\text{Re}_{\text{Rührer}} \equiv \frac{f d_{\text{Rührer}}^2}{\nu} > 10^4 \right)$ berechnet sich t_c nach:

$$t_c \approx \frac{\tau_c d_{\text{CSTR}}^2}{f d_{\text{Rührer}}^2}$$

$d_{\text{Rührer}}, d_{\text{CSTR}}$: Durchmesser des Rührers, des CSTRs

$\tau_c = 1$: Turbinenrührer

$\tau_c = 10$: Blattrührer

f [1/s] : Drehzahl

ν [m²/s] : kinematische Viskosität der Reaktionsmasse

$$\blacktriangle \bar{t} \approx 4 t_c$$

: im Makromaßstab sind dann alle Inhomogenitäten der Reaktionsmasse verschwunden

▲ bei kleinen Re - Zahlen in *hochviskosen* Reaktionsgemischen gilt:

$$\bar{t} > 4 t_c$$

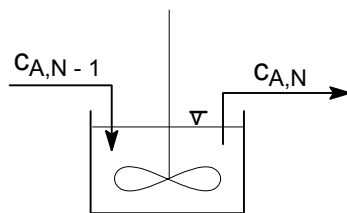
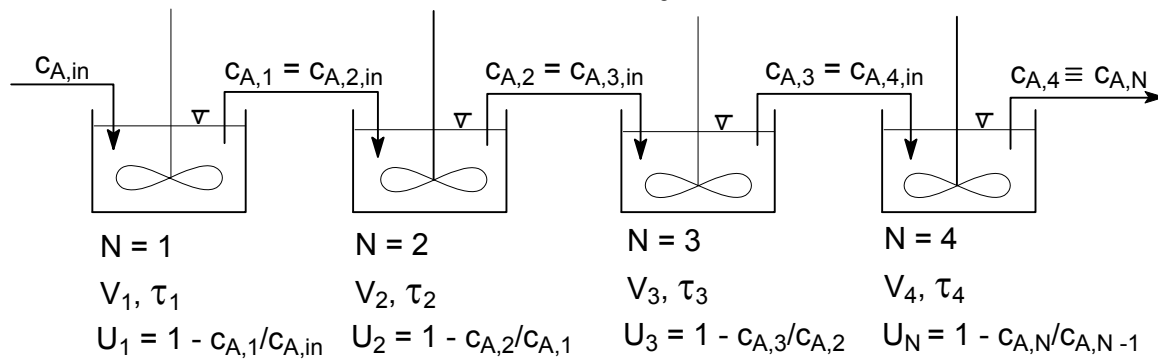
: im Mikromaßstab existiert noch die *Segregation* (s. Kap. 5.5.3)

▲ Bedingung für *ideale* Vermischung *niederviskoser* Reaktionsmassen im CSTR:

$$\bar{t} > 100 \frac{d_{\text{CSTR}}^2}{\nu \text{Re}_{\text{Rührer}}} = (100 / \tau_c) t_c$$

4.4 Kaskade von CSTRs

Kaskade : Serienschaltung von N_{ges} CSTRs



V_N, τ_N

$N = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{ges}}$: Anzahl der CSTR

$$c_{A,N_{\text{ges}}} / c_{A,in} = (1-U_1)(1-U_2)\dots(1-U_N)\dots(1-U_{N_{\text{ges}}}) = \frac{c_{A,1}}{c_{A,in}} \frac{c_{A,2}}{c_{A,1}} \dots \frac{c_{A,N}}{c_{A,N-1}} \dots \frac{c_{A,N_{\text{ges}}}}{c_{A,N_{\text{ges}}-1}}$$

U_N : Umsatz am Austritt des N . CSTR

\bar{U}_N : Umsatz im *Einzel*-CSTR

Abb. 4.15 Kaskade von $N_{\text{ges}} = 4$ CSTRs mit *ungleichen* Volumina $V_1 \neq V_2 \neq V_3 \neq V_4$

4.4.1 Berechnung von Bilanzgeraden

Es soll von der Stoffmengenbilanz DGL (4.0.2c) für $\dot{V} = \text{const.}$ bzw. $\varepsilon = 0, i \equiv A$ ausgegangen werden. Hieraus erhält man für *einen* ($N = 1$) CSTR (\rightarrow Gl. (4.3.7a)): im stationären Fall:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\text{div}(c_A \bar{u}) + v_A r = 0 \quad (4.4.1a)$$

mit $\text{div}(c_A \bar{u}) \equiv \frac{c_{A,1} - c_{A,in}}{\tau_1}$ folgt:

$$-\frac{c_{A,1} - c_{A,in}}{\tau_1} = (-v_a) r_1 \quad (\text{für den } N = 1. \text{ CSTR}) \quad (4.4.1b)$$

oder für den N . CSTR:

$$\boxed{\frac{-1}{\tau_N} (c_{A,N} - c_{A,N-1}) = (-v_A) r_N}, \quad N = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{ges}} \quad (4.4.1c)$$

Bilanzgerade (Steigung $\tan\beta \equiv -1 / \tau_N$)
für den N . CSTR einer Kaskade:
linke Seite von Gl. (4.4.1c)

oder mit $U_N \equiv 1 - \frac{c_{A,N}}{c_{A,in}}$ und $U_{N-1} \equiv 1 - \frac{c_{A,N-1}}{c_{A,in}}$

$$\frac{1}{\tau_N} (U_N - U_{N-1}) = \frac{(-v_A) r_N}{c_{A,in}}, \quad N = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{ges}} \quad (4.4.1d)$$

Bilanzgerade (Steigung $\tan\beta = 1/\tau_N$)
für den N. CSTR einer Kaskade:
linke Seite von Gl. (4.4.1d)

4.4.2 Grafische Methode zur Auslegung einer CSTR - Kaskade

■ Kaskade:

- soll bestehen aus CSTRs (isotherm, stationär) *ungleich* großer Volumina $V_N \equiv \dot{V}\tau_N$ mit $\tau_1 \neq \tau_2 \neq \dots \neq \tau_N$
- volumenbeständige Reaktion, $\rho = \text{const.}$, $\dot{V} = \text{const.}$ bzw. $\varepsilon = 0$, mit $r_1 \neq r_2 \neq \dots \neq r_N$
- *grafische* Darstellung $r(c_A)$ oder $r(U_A)$ bzw. $r(U_N)$ muss vorliegen

Arbeitspunkte (Betriebspunkte) B_1, B_2, \dots, B_N des N. CSTR ergeben sich als Schnittpunkte zwischen den Bilanzgeraden (*linke* Seiten von Gl. (4.4.1c) und (4.4.1d)) und der Kurve $r(c_A)$ bzw. $r(U_N)$:

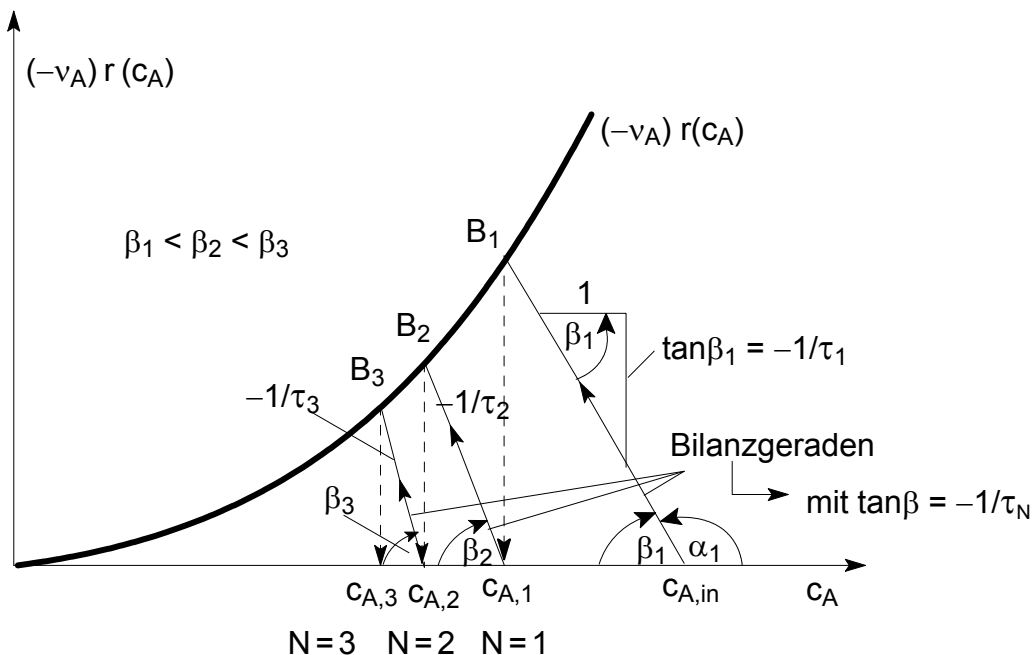


Abb. 4.16 Zur Auslegung einer CSTR - Reaktorkaskade mit einer *schrittweisen, grafischen* Methode (hier $N = 1, 2, 3$) (*ungleiche* Reaktorvolumina V_N) nach Gl. (4.4.1c); für $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ sowie $r_1(\tau_1) < r_2(\tau_2) < r_3(\tau_3)$

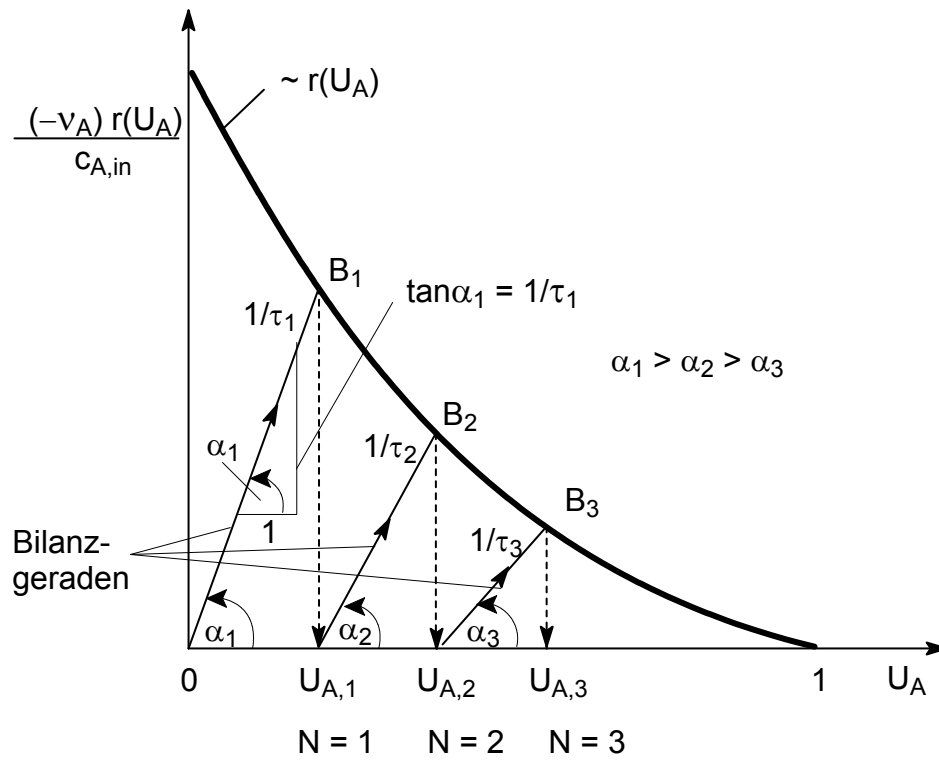


Abb. 4.17 Zur Auslegung, d.h. zur Ermittlung von U_{Ka} , einer CSTR - Reaktorkaskade mit einer *schrittweisen, grafischen* Methode (hier $N = 1, 2, 3$) (*ungleiche* Reaktorvolumina V_N) nach Gl. (4.4.1d); $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$; $r_1(\tau_1) > r_2(\tau_2) > r_3(\tau_3)$

4.4.3 Algebraische Berechnung

■ Anwendung der *dimensionslosen Formelkinetik* $\Phi(U)$

Zur Berechnung des *Umsatzes* U_{Ka} und von *Restanteilen* $c_{A,N}/c_{A,in}$ für den Fall $\varepsilon = 0$.

In voller Analogie zum Kap. 4.3.4 bei der Berechnung des Umsatzes $U_{CSTR} = f(Da_I, \Phi(U_{CSTR}))$ lässt sich Gl. (4.4.1d) wie folgt umformen:
mit $r_N = r_0 \Phi(U_N)$

folgt für den N. CSTR mit $\tau_N \equiv \frac{\tau_{N_{ges}}}{N_{ges}} \equiv \frac{\tau_{Ka}}{N_{ges}}$, d.h. $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \dots \neq \tau_N$

für den Endumsatz $U_{N_{ges}} \equiv U_{Ka}$ einer CSTR - Kaskade (Ka):

$$\frac{U_{Ka} - U_{N-1}}{\Phi(U_N)} = - \frac{(v_A) \tau_{Ka} r_0}{c_{A,in} N_{ges}} \quad (4.4.2a)$$

worin definiert wird:

$$Da_I \equiv \frac{(-v_A) \tau_{Ka} r_0}{c_{A,in}} \quad (4.4.2b)$$

Da_I ist auf die gesamte Kaskade mit der Verweilzeit τ_{Ka} bezogen

$$\frac{Da_I}{N_{ges}} = \frac{(-v_A) \tau_{Ka} / N_{ges} \cdot r_0}{c_{A,in}} = \frac{(-v_A) \tau_N r_0}{c_{A,in}} : \text{bezogen auf den N. Einzel - CSTR}$$

damit folgt aus den Gln. (4.4.2b) und (4.4.2a) für eine *isotherme* ($Da_I = \text{const.}$) Kaskade mit N_{ges} CSTRs:

$$\boxed{\frac{U_{Ka} - U_{N-1}}{\Phi(U_N)} = \frac{Da_I}{N_{ges}}} \quad (4.4.2c)$$

Endumsatz der Kaskade mit N_{ges} berechenbar

$$U_{Ka} \equiv U_{N_{ges} N}$$

Analog Gl. (4.4.2c) gilt allgemein für den Umsatz U_N im N. CSTR einer Kaskade:

$$\boxed{\frac{U_N - U_{N-1}}{\Phi(U_N)} = \frac{Da_I}{N_{ges}}} \Rightarrow U_N \text{ am Austritt des N. CSTRs berechenbar} \quad (4.4.2d)$$

Entsprechend Gl. (4.4.2d) folgt die Berechnung des Umsatzes U_{N-1} nach:

$$\frac{U_{N-1} - U_{N-2}}{\Phi(U_{N-1})} = \frac{Da_I}{N_{ges}} \Rightarrow U_{N-1} \text{ am Austritt des (N-1). CSTRs berechenbar} \quad (4.4.2e)$$

Analog wird weitergerechnet bis in der Kaskade der $N = 2$. CSTR erreicht ist:

$$\frac{U_2 - U_1}{\Phi(U_2)} = \frac{Da_I}{N_{ges}} \Rightarrow U_2 \text{ am Austritt des 2. CSTRs berechenbar} \quad (4.4.2f)$$

Aus Gl. (4.4.2f) lässt sich schließlich U_2 berechnen, wenn der Umsatz U_1 im $N = 1$. CSTR bekannt ist ($U_0 = 0$):

aus Gl. (4.4.2d) folgt für $N = 1$:

$$\frac{U_1}{\Phi(U_1)} = \frac{Da_1}{N_{ges}} \quad \Rightarrow \quad U_1 \text{ am Austritt des 1. CSTRs berechenbar} \quad (4.4.2g)$$

Aus der Beziehung Gl. (4.4.2g) lässt sich U_1 völlig analog wie im Einzel - CSTR für *viele einfache Geschwindigkeitsgleichungen* nach Tab. 4.4, Kap. 4.3.4, berechnen.

• Bemerkungen:

- die Lösungen der Gln. (4.4.2c bis 4.4.2g) erfolgt i. A. *numerisch* in der Reihenfolge $U_1 \rightarrow U_2 \rightarrow \dots U_{N-1} \rightarrow U_N$
 \rightarrow *Endumsatz* $U_{N_{ges}} \equiv U_{Ka}$

Beispiele:

aus Gl. (4.4.2g) folgt für eine Kaskade mit $N_{ges} = 2$:

$$U_1 = \frac{Da_1}{2} (\Phi_1) \quad (4.4.3a)$$

worin $\Phi_1 \equiv \Phi(U_1)$ bedeutet

aus Gl. (4.4.2f) folgt für den Umsatz U_2 :

$$U_2 = \frac{Da_1}{2} \left(\frac{\Phi_1 + 1}{\Phi_2} \right) \Phi_2 = \frac{Da_1}{2} (\Phi_1 + \Phi_2) \quad (4.4.3b)$$

worin $\Phi_2 \equiv \Phi(U_2)$ bedeutet

Analoge Formeln ergeben sich für eine Kaskade aus $N_{ges} = 3, 4, \dots$

für $N_{ges} = 3$ folgt:

▲ $N = 1$:

$$U_1 = \frac{Da_1}{3} (\Phi_1) \quad (4.4.3c)$$

▲ $N = 2$:

$$U_2 = \frac{Da_1}{3} \left(\frac{\Phi_1 + 1}{\Phi_2} \right) \Phi_2 = \frac{Da_1}{3} (\Phi_1 + \Phi_2) \quad (4.4.3d)$$

▲ $N = 3$:

$$U_3 = \frac{Da_1}{3} \left[\left(\frac{\Phi_1 + 1}{\Phi_2} \right) \frac{\Phi_2 + 1}{\Phi_3} \right] \Phi_3 = \frac{Da_1}{3} (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3) \quad (4.4.3e)$$

\Rightarrow

für den Endumsatz $U_{N_{ges}}$ ergibt sich:

$$U_{N_{ges}} = \frac{Da_1}{N_{ges}} \left[\left(\dots \left(\left(\left(\frac{\Phi_{N-4} + 1}{\Phi_{N-3}} \right) \frac{\Phi_{N-3} + 1}{\Phi_{N-2}} \right) \frac{\Phi_{N-2} + 1}{\Phi_{N-1}} \right) \frac{\Phi_{N-1} + 1}{\Phi_N} \right) \right] \Phi_N = \frac{Da_1}{N_{ges}} (\Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_N) \quad (4.4.3f)$$

für $N \geq 1$

Für den *Endumsatz* $U_{Ka} \equiv U_{N_{ges}}$ einer *isothermen* Kaskade mit N_{ges} *gleich* großen ($V_1 = V_2 = \dots V_N$) CSTRs lässt sich also nur für *einfachste* Geschwindigkeitsgleichungen (z.B. für Reaktion mit $n = 1$) *eine geschlossene* Lösung von Gl. (4.4.2c) angeben.

- In jedem CSTR der angenommenen Kaskade mit *derselben* Raumzeit $\tau_1 = \tau_2 = \dots \tau_N \equiv \tau_{Ka} / N_{ges}$ und *gleich großen* CSTRs ($V_1 = V_2 = V_3 = \dots V_N$) sind die Reaktionsgeschwindigkeiten ($r_1 = r_2 = r_3 = \dots r_N$) in jedem CSTR *gleich* groß.
- Es kann gezeigt werden (s. unten), dass für den *Endumsatz* $U_{Ka} = U_{N_{ges}} = 1 - \frac{C_{A,N_{ges}}}{C_{A,in}}$ bzw. für die Restanteile

$C_{A,N_{ges}} / C_{A,in}$ einer Kaskade mit N_{ges} *gleich großen* CSTRs gilt:

$$1 - U_{Ka} = \frac{C_{A,N_{ges}}}{C_{A,in}} = \frac{1}{\left(1 + Da'_1 / N_{ges} \right)^{N_{ges}}} \quad U_{Ka} \equiv U_{N_{ges}} \quad (4.4.4a)$$

$$\text{mit } Da'_1 \equiv \frac{(-v_A) \tau_{Ka} r}{C_A} = \frac{\Phi(U)}{1-U} Da_1, \quad \text{für } \tau_{Ka} \equiv \tau_N \tau_{Ka} \equiv \tau_{N_{ges}} \quad (4.4.4b)$$

oder mit Da_1 anstelle von Da'_1 :

$$\boxed{(1-U_{Ka}) = \frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\Phi(U_{Ka})}{(1-U_{Ka})} \frac{Da_1}{N_{ges}}\right)^{N_{ges}}}}, \frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} : \text{ noch vorhandener Restanteil am Austritt des } N_{ges} \text{ - ten CSTRs} \quad (4.4.5)$$

mit der (üblichen) Definition von $Da_1 \neq Da'_1$ nach Gl. (4.4.2b)

▲ Herleitung der Beziehung (4.4.4a) aus der Bilanzgleichung (4.4.1c)

mit $\tau_N \equiv \frac{\tau_{Ka}}{N_{ges}}$ folgt aus Gl. (4.4.1c):

$$c_{A,N-1} - c_{A,N} = (-v_A) \frac{\tau_{Ka}}{N_{ges}} r \quad (r = \text{const. für jedes } N) \quad (4.4.6a)$$

oder mit Gl. (4.4.4b) für $c_A \equiv c_{A,N}$:

$$c_{A,N-1} - c_{A,N} = \frac{Da'_1}{N_{ges}} c_{A,N} \quad (4.4.6b)$$

für $N_{ges} = 2$ folgt für den $N = 2$. CSTR:

$$c_{A,1} - c_{A,2} = \frac{Da'_1}{2} c_{A,2} \quad (4.4.6c)$$

und für den $N = 1$. CSTR:

$$c_{A,in} - c_{A,1} = \frac{Da'_1}{2} c_{A,1} \quad (4.4.6d)$$

aus den Gln. (4.4.6c) und (4.4.6d) resultiert:

$$\frac{c_{A,2}}{c_{A,in}} = \frac{1}{(1 + Da'_1/2)^{N_{ges}}} \quad (4.4.6e)$$

⇒ allgemein (N_{ges}) gilt

$$1 - U_{Ka} = \frac{c_{A,N}}{c_{A,in}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{Da'_1}{N_{ges}}\right)^{N_{ges}}} \quad (4.4.4a)$$

▲ Berechnung des Umsatzes U_{Ka} als algebraische Lösung von Gl. (4.4.2c) aus Gl. (4.4.5) erhält man durch Umformen folgende Beziehung für U_{Ka} :

$$\left[\frac{1}{(1-U_{Ka})^{1/N_{ges}}} - 1 \right] \frac{1-U_{Ka}}{\Phi(U_{Ka})} = \frac{Da_1}{N_{ges}} \quad (4.4.7)$$

▲ Berechnung der Raumzeit τ_{Ka}

aus Gln. (4.4.4a), (4.4.4b) erhält man für τ_{Ka} :

$$\tau_{Ka} = \frac{(1-U_{Ka}) c_{A,in} N_{ges}}{(-v_A) r} \left[\frac{1}{(1-U_{Ka})^{1/N_{ges}}} - 1 \right] \quad (4.4.8a)$$

bzw. mit $1-U_{Ka} \equiv \frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}}$

$$\tau_{Ka} = \frac{c_{A,in} N_{ges}}{(-v_A) r} \left[\left(\frac{c_{A,in}}{c_{A,N}} \right)^{1/N_{ges}} - 1 \right] \quad (4.4.8b)$$

oder aus Gl. (4.4.5): (nach τ_{Ka} auflösen, wenn für Da_1 Gl. (4.4.2b) herangezogen wird)

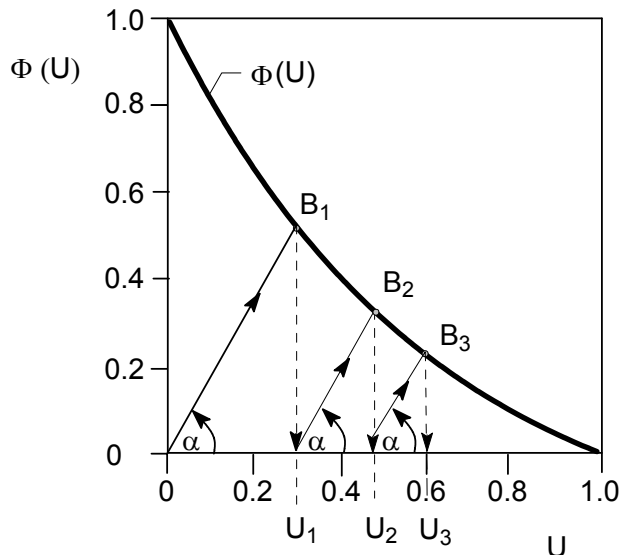
$$\tau_{Ka} = \frac{(1-U_{Ka}) c_{A,in} N_{ges}}{(-v_A) r_0 \Phi(U_{Ka})} \left[\frac{1}{(1-U_{Ka})^{1/N_{ges}}} - 1 \right] \quad (4.4.8c)$$

- Analog zum CSTR (→ Kap. 4.3.4) kann jedoch auch hier ein *grafisches* Verfahren zur Ermittlung des Umsatzes U_N einer CSTR - Kaskade angewandt werden (→ Kap. 4.4.1):

aus Gl. (4.4.2c) folgt:

$$\Phi(U_N) = \frac{N_{\text{ges}}(U_N - U_{N-1})}{Da_1} \quad (4.4.8d)$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{Kurve}} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{Gerade mit der Steigung } \tan \alpha = N_{\text{ges}}/Da_1}$



Rührkesselkaskade
aus $N_{\text{ges}} = 3$ CSTRs

$$\tan \alpha = \frac{1}{Da_1 / N_{\text{ges}}} = \text{const.}$$

Abb. 4.18 *Grafische* Bestimmung des Umsatzes U_3 in einer CSTR-Kaskade aus $N_{\text{ges}} = 3$ volumengleiche CSTRs nach Gl. (4.4.8d); B_1, B_2, B_3 : Betriebspunkte

■ CSTR und PFTR als Grenzfälle der CSTR - Kaskade (Ka)

zweckmäßig wird von Formel Gl. (4.4.4a) ausgegangen, die $Da'_1 \neq Da_1$ enthält:

- **Grenzfall $N_{\text{ges}} = 1$ ($Ka \triangleq \text{CSTR}$):**

$$\lim_{N_{\text{ges}} \rightarrow 1} U_{Ka} = U_{\text{CSTR}} \quad (4.4.9a)$$

Herleitung von Gl.(4.4.9a):

aus Gl. (4.4.4a) folgt für $N_{\text{ges}} = 1$:

$$U_{Ka}(N_{\text{ges}} = 1) = 1 - \frac{1}{(1 + Da'_1)} \equiv U_{\text{CSTR}} \quad (4.4.9b)$$

sowie für $c_{A,N} / c_{A,in}$, wenn $N_{\text{ges}} = 1$ vorliegt:

$$\left(\frac{c_{A,1}}{c_{A,in}} \right)_{Ka} = \frac{1}{(1 + Da'_1)} \equiv \left(\frac{c_A}{c_{A,in}} \right)_{\text{CSTR}} \quad (4.4.9c)$$

zum gleichen Ergebnis führt die Gl. (4.4.5) für $N_{\text{ges}} = 1$:

$$U_{Ka} = 1 - \frac{1}{\left[1 + \frac{\Phi Da_1}{(1 - U_{Ka})} \right]} \quad (4.4.9d)$$

oder

$$\left[\frac{U_{Ka} - Da_1}{\Phi} \right] \triangleq \frac{U_{\text{CSTR}}}{\Phi} = Da_1 \quad (4.4.9e)$$

⇒

der Grenzfall der CSTR - *Kaskade* mit $N_{\text{ges}} \rightarrow 1$ ist also der Einzel - CSTR

- **Grenzfall** $N_{ges} \rightarrow \infty$ ($Ka \triangleq$ PFTR)

$$\boxed{\lim_{N_{ges} \rightarrow \infty} U_{Ka} = U_{PFTR}} \quad (4.4.10a)$$

Herleitung von Gl.(4.4.10a):
aus Gl. (4.4.4a) folgt:

$$U_{Ka} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{Da'_I}{N_{ges}}\right)^{N_{ges}}} \quad (4.4.10b)$$

infolge $\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{P}{N}\right)^N = e^P$ folgt aus Gl. (4.4.10b)

$$\lim_{N_{ges} \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{1 - U_{Ka}}\right) = \lim_{N_{ges} \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{Da'_I}{N_{ges}}\right)^{N_{ges}} = e^{Da'_I}$$

oder für $Da'_I \equiv Da_I$, d. h. für $n = 1$

$$U_{Ka} = 1 - e^{-Da_I} \equiv U_{IR} \quad (4.4.10c)$$

völlig analog erhält man aus Gl. (4.4.4a) für $N_{ges} \rightarrow \infty$

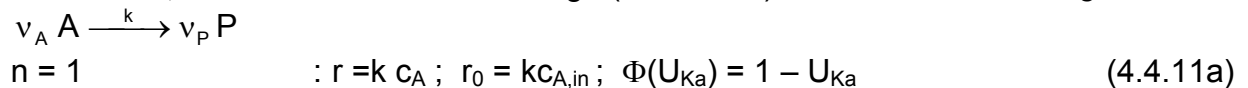
$$\left(\frac{c_A}{c_{A,in}}\right)_{Ka} = e^{-Da_I} \equiv \left(\frac{c_A}{c_{A,in}}\right)_{PFTR} \quad (4.4.10d)$$

\Rightarrow

der Grenzfall der CSTR - Kaskade mit $N_{ges} \rightarrow \infty$ ist also der PFTR

- **Anwendung** der algebraischen Berechnung der CSTR - Kaskade
Berechnung von Umsätzen, Restanteilen und relativen Raumzeiten am Beispiel
chemischer Reaktionen der Ordnungen $n = 1$, $n = 2$

- irreversible, einfache, volumenbeständige ($\dot{V} = \text{const.}$) *Reaktion der Ordnung* $n = 1$:



nach Gln. (4.0.4e) und (4.4.2b) gilt für Da_I :

$$Da_I \equiv (-v_A) k \tau_{Ka} \quad (4.4.11b)$$

und für $v_A = -1$:

$$Da_I = k \tau_{Ka} \quad (4.4.11c)$$

aus Gl. (4.4.5) folgt mit Gl. (4.4.11a) für den *Endumsatz* U_{Ka} einer CSTR - Kaskade:

$$\boxed{U_{Ka}(Da_I, N_{ges}) = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{Da_I}{N_{ges}}\right)^{N_{ges}}} = 1 - \frac{c_{A,N}}{c_{A,in}}} \quad (4.4.11d)$$

Die Beziehung Gl. (4.4.11d) ist in Abb. 4.19 als $U_{Ka}(Da_I, N_{ges})$ dargestellt:

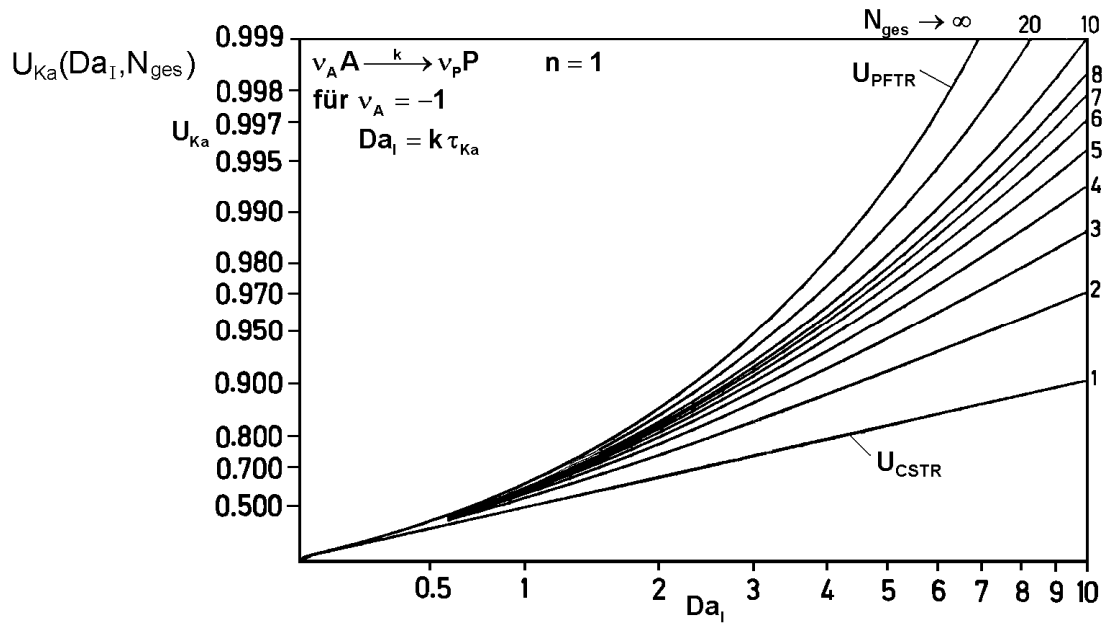


Abb. 4.19 Darstellung der Beziehung $U_{Ka}(Da_I, N_{ges})$ für eine CSTR - Kaskade

- Bemerkungen zu Gl.(4.4.11d) bzw. Abb. 4.19

▲ Berechnung des in einer Kaskade erreichbaren Umsatzes $U_{Ka}(N_{ges})$ für eine Reaktion 1. Ordnung, wenn $Da_I = k \tau_{Ka}$ vorliegt.

▲ Berechnung der erforderlichen Anzahl N_{ges} an CSTRs und der erforderlichen Damköhler - Zahl Da_I zur Erzielung eines bestimmten Umsatzes $U_{Ka}(Da_I)$ in einer Kaskade für eine Reaktion 1. Ordnung ($n = 1$)

Mit Gl. (4.4.11c) lässt sich Gl. (4.4.11d) umformen zu:

$$\tau_{Ka} = \frac{N_{ges}}{k} \left[\frac{1}{(1-U_{Ka})^{1/N_{ges}}} - 1 \right] \quad (4.4.12a)$$

oder mit $(1-U_{Ka}) = \frac{c_{A,N}}{c_{A,in}}$

$$\tau_{Ka} = \frac{N_{ges}}{k} \left[\left(\frac{c_{A,N}}{c_{A,in}} \right)^{-1/N_{ges}} - 1 \right] \quad (4.4.12b)$$

mit $\tau_{Ka}(N_{ges} \rightarrow \infty) \equiv \tau_{IR} = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{c_{A,IR}}{c_{A,in}} \right)^{-1}$ nach Gl. (4.2.3a) sowie mit

Gl. (4.4.12b) folgt für das Verhältnis τ_{Ka}/τ_{IR} der Verweilzeiten:

$$\frac{\tau_{Ka}}{\tau_{IR}} = \frac{N_{ges} \left[\left(\frac{c_{A,N}}{c_{A,in}} \right)^{-1/N_{ges}} - 1 \right]}{\ln \left(\frac{c_{A,IR}}{c_{A,in}} \right)^{-1}} \quad (4.4.13a)$$

Die Restanteile in Gl. (4.4.12b) lassen sich entsprechend Gl. (4.4.11d) mit Gl. (4.4.11c) formulieren zu:

$$\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{k\tau_{Ka}}{N_{ges}}\right)^{N_{ges}}} \quad : \text{ nicht umgesetzter Restanteil am Austritt des } N_{ges} \text{- ten CSTRs} \quad (4.4.13b)$$

und entsprechend Gl.(4.2.3c)

$$\frac{c_{A,IR}}{c_{A,in}} = e^{-k\tau_{IR}} \quad (4.4.13c)$$

Die Beziehungen Gln. (4.4.13a, b, c) sind in Abb. 4.20 für Grenzfall $N_{ges} \rightarrow \infty$ dargestellt:

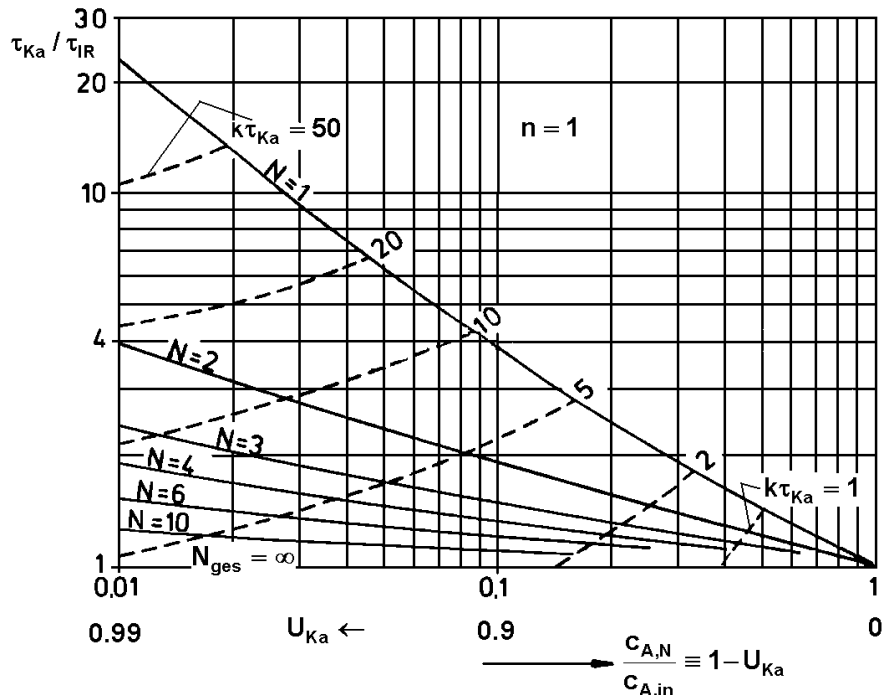


Abb. 4.20 Erforderliche relative Raumzeit τ_{Ka}/τ_{IR} für eine Kaskade mit N_{ges} erforderliche CSTRs bei einer Reaktion der Ordnung $n = 1$, um U_{Ka} zu erzielen; entsprechend Gln. (4.4.13a, b, c)

- Bemerkungen zu Gln. (4.4.13) bzw. Abb. 4.20

▲ die größte Abnahme von τ_{Ka} tritt ein beim Einbau des 2. CSTRs

▲ Kurven mit $N_{ges} = \text{const.}$:

je größer U_{Ka} umso größer muss das hierzu erforderliche τ_{Ka} sein;

je größer N_{ges} , umso kleiner ist der Anstieg dieser Kurven, d.h. umso kürzer ist die zur Erzielung eines bestimmten Umsatzes U_{Ka} benötigte Raumzeit τ_{Ka}

▲ Kurven mit $k\tau_{Ka} = \text{const.}$:

je größer $k\tau_{Ka}$ (bei $N_{ges} = \text{const.}$) umso größer ist U_{Ka}

bei kleinem $k\tau_{Ka}$: Zunahme von U_{Ka} nur möglich, wenn N_{ges} erheblich ansteigt

bei großem $k\tau_{Ka}$: große U_{Ka} bei relativ geringer Anzahl N_{ges} möglich

● irreversible, einfache, volumenbeständige ($\dot{V} = \text{const.}$) Reaktion der Ordnung $n = 2$



$$r = kc_A^2; r_0 = kc_{A,in}^2; \Phi(U_{Ka}) = (1 - U_{Ka})^2 \quad (4.4.14a)$$

oder $r = kc_A c_B = kc_A^2$, wenn $c_{A,in} = c_{B,in}$

nach Gl. (4.4.2b) gilt für Da_I :

$$Da_I = (-v_A)k\tau_{Ka}c_{A,in} \quad (4.4.14b)$$

und für $v_A = -1$:

$$Da_1 = k \tau_{Ka} c_{A,in} \quad (4.4.14c)$$

aus Gl. (4.4.5) folgt mit Gl. (4.4.14a) für den Endumsatz U_{Ka} einer CSTR-Kaskade

$$U_{Ka}(Da_1, N_{ges}) = 1 - \frac{1}{\left[1 + (1 - U_{Ka}) \frac{Da_1}{N_{ges}}\right]^{N_{ges}}} \equiv 1 - \frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} \quad (4.4.14d)$$

Die Beziehung Gl. (4.4.14d) ist in Abb. 4.21 als $U_{Ka}(Da_1, N_{ges})$ dargestellt.

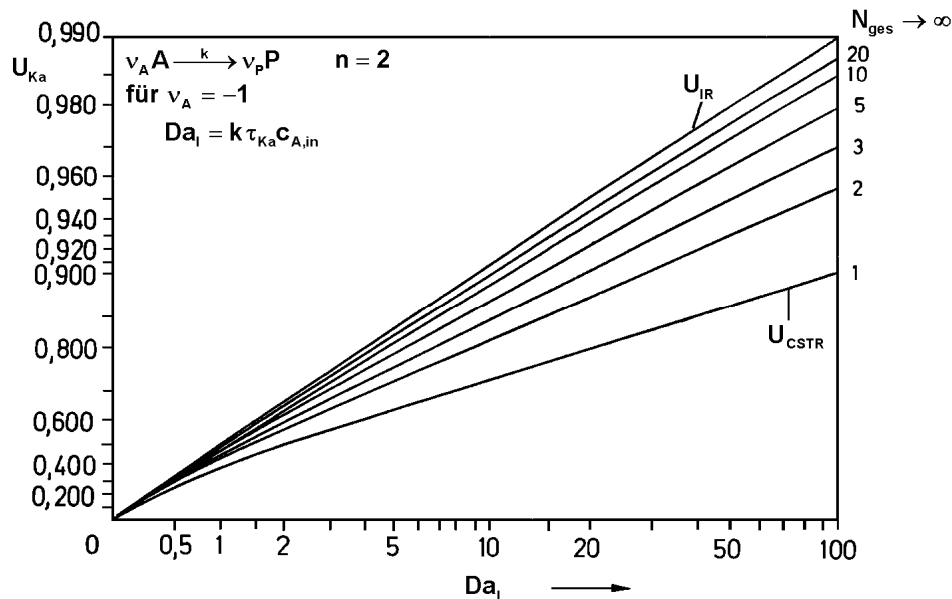


Abb. 4.21 $U_{Ka}(Da_1, N_{ges})$ berechnet für Reaktion 2. Ordnung ($n = 2$) nach Gl. (4.4.14d)

- Bemerkungen zu Gl. (4.4.14d)
 - ▲ Berechnung des in einer Kaskade erreichbaren Umsatzes $U_{Ka}(N_{ges})$ für eine Reaktion 2. Ordnung, wenn $Da_1 = k \tau_{Ka} c_{A,in}$ vorliegt
 - ▲ Berechnung der *erforderlichen Anzahl* N_{ges} an CSTRs und der erforderlichen Damköhler - Zahl Da_1 zur Erzielung eines bestimmten Umsatzes $U_{Ka}(Da_1)$ in einer Kaskade für eine Reaktion 2. Ordnung
 - ▲ alle Kurven haben eine deutlich *geringere* Steigung als bei $n = 1$ (\rightarrow Abb.4.19), d.h. die erzielbaren Umsätze sind *kleiner*

Mit Gl. (4.4.14c) lässt sich Gl. (4.4.14d) umformen zu:

$$\tau_{Ka} = \frac{N_{ges} / c_{A,in}}{k c_{A,N_{ges}} / c_{A,in}} \left[\left(\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} \right)^{-1/N_{ges}} - 1 \right] \quad (4.4.15a)$$

für den *Restanteil* $c_{A,N}/c_{A,in}$ in Gl. (4.4.15a) folgt aus Gl. (4.4.14d) mit Gl. (4.4.14c) bzw. direkt aus Gl. (4.4.5):

$$\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{k \tau_{Ka}}{N_{ges}} c_{A,N_{ges}}\right)^{N_{ges}}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{Da_1}{N_{ges} c_{A,in}} c_{A,N_{ges}}\right)^{N_{ges}}} \quad (4.4.16a)$$

Restanteil am Austritt des N. CSTRs, für $n=2$

für $N_{ges} = 1$ ergibt sich aus Gl. (4.4.16a):

$$\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} = \frac{1}{1 + \frac{k \tau_{Ka}}{N_{ges}} c_{A,N_{ges}}} \quad (4.4.16b)$$

Lösung der *quadratischen* Gl. (4.4.16b)

$$\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} = \frac{N_{ges}}{2 k \tau_{Ka} c_{A,in}} \left(-1 + \sqrt{1 + 4k \frac{\tau_{Ka}}{N_{ges}} c_{A,in}} \right) \quad (4.4.16c)$$

für $N_{ges} = 2$ folgt aus der Gl. (4.4.16a):

$$\frac{c_{A,N}}{c_{A,in}} = \frac{1}{\left(1 + k \frac{\tau_{Ka}}{N_{ges}} c_{A,N} \right)^2} \quad (4.4.16d)$$

Lösung der *kubischen* Gl. (4.4.16d):

$$k^2 \frac{\tau_{Ka}^2}{N_{ges}^2} c_{A,N_{ges}}^3 + 2k \frac{\tau_{Ka}}{N_{ges}} c_{A,N_{ges}}^2 + c_{A,N_{ges}} - c_{A,in} = 0$$

$$\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} = \frac{N_{ges}}{2k \tau_{Ka} c_{A,in}} \left[-1 + \sqrt{-1 + 2 \sqrt{1 + 4k \frac{\tau_{Ka}}{N_{ges}} c_{A,in}}} \right] \quad N_{ges} = 2 \quad (4.4.16e)$$

analog erhält man aus Gl. (4.4.16a) für $N_{ges} = 5$

$$\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} = \frac{N_{ges}}{2k \tau_{Ka} c_{A,in}} \left(-1 + \sqrt{-1 + 2 \sqrt{-1 + 2 \sqrt{-1 + 2 \sqrt{-1 + 2 \sqrt{1 + 4k \frac{\tau_{Ka}}{N_{ges}} c_{A,in}}}}} \right) \quad N_{ges} = 5 \quad (4.4.16f)$$

oder allgemein für N_{ges} CSTRs:

$$\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} = \frac{N_{ges}}{2k \tau_{Ka} c_{A,in}} \left(-1 + \sqrt{-1 + \dots + 2 \sqrt{-1 + 2 \sqrt{1 + 4k \frac{\tau_{Ka}}{N_{ges}} c_{A,in} \frac{4k \tau_{Ka} c_{A,in}}{N_{ges}}}}} \right) \quad (4.4.16g)$$

$$\text{mit } \tau_{IR} = \frac{1}{k c_{A,in}} \left[\left(\frac{c_{A,IR}}{c_{A,in}} \right)^{-1} - 1 \right] \quad : \rightarrow \text{Tab. 4.6}$$

folgt aus Gl. (4.4.15a):

$$\frac{(\tau c_{A,in})_{Ka}}{(\tau c_{A,in})_{IR}} = \frac{N_{ges}}{c_{A,N} / c_{A,in}} \left[\left(\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}} \right)^{-\frac{1}{N_{ges}}} - 1 \right] \quad (4.4.15b)$$

$$\left(\frac{c_{A,IR}}{c_{A,in}} \right)^{-1} - 1$$

die Beziehungen Gln. (4.4.15b), (4.4.16g) sind in Abb. 4.22 dargestellt:

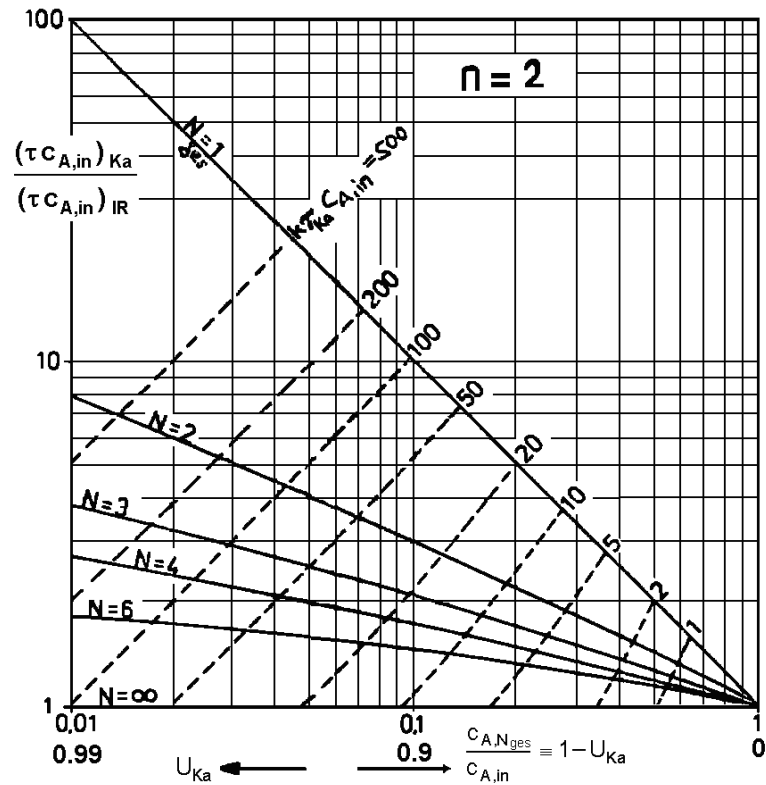


Abb. 4.22 Erforderliche relative Raumzeiten τ_{Ka} / τ_{IR} für eine Kaskade mit N_{ges} CSTRs bei einer Reaktion der Ordnung $n = 2$, um einen bestimmten Umsatz U_{Ka} zu erzielen; $N \equiv N_{ges}$

- Bemerkungen zu Gl. (4.4.15b), (4.4.16g) bzw. Abb. 4.22
 - ▲ es gelten grundsätzlich dieselben Feststellungen wie bei einer Reaktion der Ordnung $n = 1$
 - ▲ bei $n = 2$: alle Kurven haben eine *wesentlich größere* Steigung als bei $n = 1$
 - ⇒ zur Erzielung eines bestimmten Umsatzes U_{Ka} sind erheblich größere Raumzeiten τ_{Ka} erforderlich als die τ_{Ka} bei $n = 1$

■ Berechnung des Reaktorvolumens V_{Ka}

für eine Kaskade aus N_{ges} gleich großen CSTRs lässt sich für das Reaktorvolumen $V_{R,Ka} \equiv V_{Ka}$ eine zum BR [Gl. (4.1.14b)] sowie zum CSTR [Gl. (4.3.1g)] analoge Beziehung herleiten:

für die Raumzeit τ_{Ka} einer Kaskade (Reaktion mit $\dot{V} = \text{const.}$ bzw. $\varepsilon = 0$):

$$\tau_{Ka} \equiv \frac{V_{Ka}}{\dot{V}_{in}} = \frac{V_{Ka}}{\dot{V}} \quad (4.4.17a)$$

für den Durchsatz \dot{V} (→ Kap. 4.3.2) gilt:

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}_p}{M_p C_p} \quad (4.4.17b)$$

aus den Gln. (4.4.17b), (4.4.17a) folgt für V_{Ka} :

$$V_{Ka} = \frac{\dot{m}_p}{M_p C_p} \tau_{Ka} \quad (4.4.17c)$$

für die Raumzeit τ_{Ka} einer Kaskade mit einer *Reaktion der Ordnung* $n = 1$ gilt nach Gl. (4.4.11b), (4.4.11d):

$$\tau_{Ka} = \frac{N_{ges}}{(-v_A)k} \left[(1 - U_{Ka})^{-1/N_{ges}} - 1 \right] \quad (4.4.17d)$$

für die Produkt - Konzentration c_P in Gl. (4.4.17c) gilt (\rightarrow Kap. 4.1.4) für $c_A \equiv c_{A,N}$:

$$c_P \equiv \frac{v_P}{(-v_A)} (c_{A,in} - c_{A,N}) \quad (4.4.17e)$$

$$\text{oder mit } U_{Ka} \equiv U_{A,N_{ges}} \equiv U_{N_{ges}} = 1 - \frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}}$$

$$c_P = \frac{v_P}{(-v_A)} c_{A,in} U_{Ka} \quad (4.4.17f)$$

aus Gl. (4.4.17c) resultiert für V_{Ka} mit Gl. (4.4.17d), (4.4.17f):

$$V_{Ka} = \frac{\dot{m}_P N_{ges} \left[(1 - U_{Ka})^{-1/N_{ges}} - 1 \right]}{v_P M_P k c_{A,in} U_{Ka}} \quad (4.4.17g)$$

4.4.4 Ersatzberechnung eines PFTR

wie gezeigt, lässt sich der Umsatz U_{IR} eines Rohrreaktors (PFTR) mit einer Kaskade aus $N_{ges} \rightarrow \infty$ CSTRs beschreiben (\rightarrow Gl. 4.4.10a). Am Beispiel einer *Reaktion 1.Ordnung* ($n = 1$) soll diese Ersatzberechnung durchgeführt werden (Abb. 4.23).

für den Umsatz des PFTR (IR) gilt nach Gl. (4.2.3c):

$$U_{IR} = 1 - e^{-Da_1} \quad (4.4.18a)$$

für den Umsatz U_{Ka} der Kaskade gilt nach Gl. (4.4.11d)

$$U_{Ka} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{Da_1}{N_{ges}} \right)^{N_{ges}}} \quad (4.4.18b)$$

aus den Gl. (4.4.18a), (4.4.18b) folgt:

$$\frac{U_{IR}}{U_{Ka}} = \frac{1 - e^{-Da_1}}{1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{Da_1}{N_{ges}} \right)^{N_{ges}}}} \quad (4.4.18c)$$

für die Damköhler - Zahl Da_1 in Gl. (4.4.18c) gilt:

$$Da_1 = k \tau_{Ka} = k \tau_{IR} \equiv k \tau \quad (4.4.18d)$$

die in Gl. (4.4.18c) implizit in U_{IR} , U_{Ka} vorkommenden Restanteile $\frac{c_{A,IR}}{c_{A,in}}$ und $\frac{c_{A,N_{ges}}}{c_{A,in}}$

für IR und Kaskade werden durch die Gl. (4.4.13c), (4.4.13b) beschrieben.

Die Beziehung Gl. (4.4.18c) ist in Abb. 4.24 dargestellt.

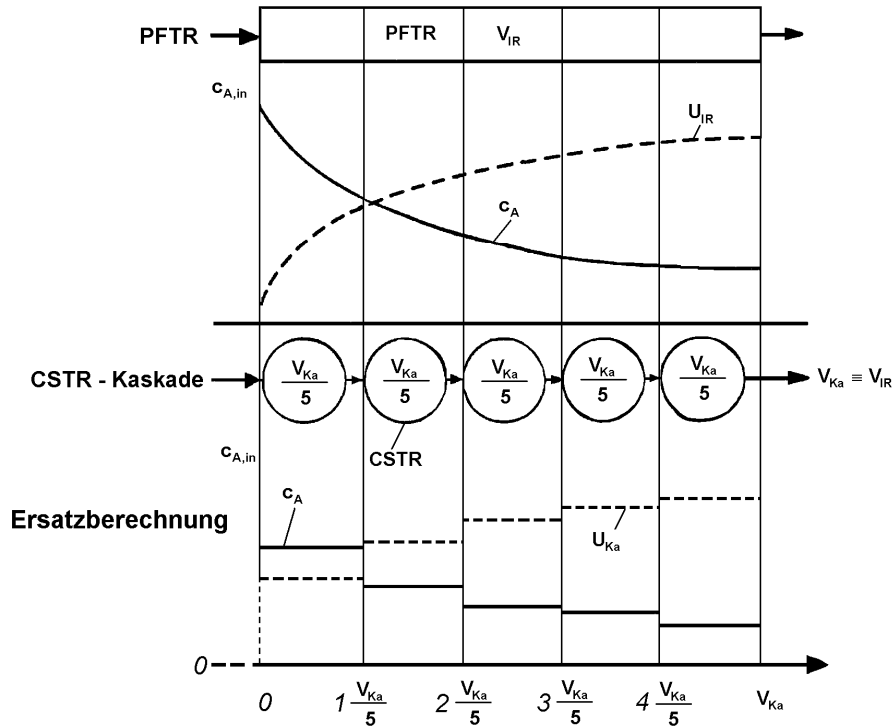
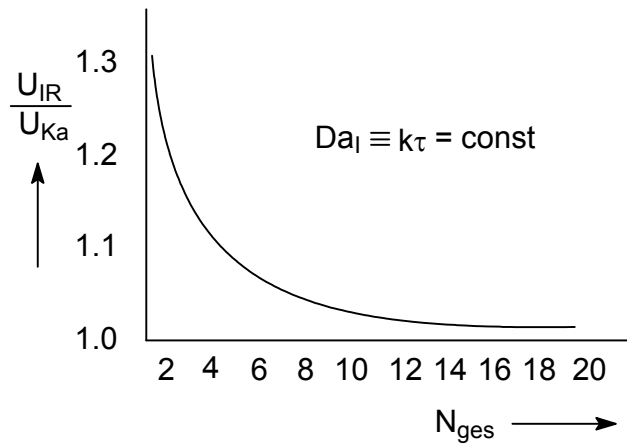
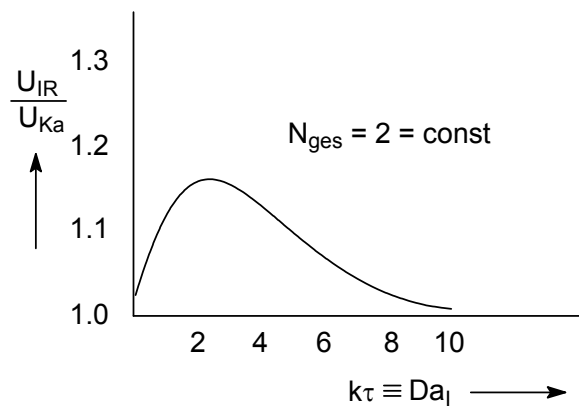


Abb. 4.23 Grafische Darstellung der Ersatzberechnung eines PFTRs durch eine Kaskade mit 5 CSTRs zwischen denen *keine* Rückvermischung erfolgt (oben PFTR, unten *volumengleiche* Kaskade aus CSTRs)



für $N_{ges} \rightarrow \infty$: $U_{IR} = U_{N_{ges} \rightarrow \infty}^{Ka}$



für $Da_1 \rightarrow \infty$: $U_{IR} = U_{N_{ges}=2}^{Ka}$

Abb. 4.24 Grafische Darstellung von Gl. (4.4.18c) $U_{IR} / U_{Ka} = f(Da_1, N_{ges})$

Es lässt sich zeigen, dass aus Gl. (4.4.18c) folgt:

$$1 < \frac{U_{IR}}{U_{Ka}} < 1 + \frac{0.3}{N_{ges}} \quad (4.4.18e)$$

Bemerkungen zu Gl. (4.4.18e):

- Gl. (4.4.18e) stellt die *Ersatzberechnung* des Umsatzes U_{IR} des PFTR dar, wenn U_{Ka} bekannt ist
- nach Gl. (4.4.18e) ist für U_{IR} keine Integration erforderlich (gilt auch für Gl. (4.4.18c))
- für $N_{ges} = 3$ beträgt der Fehler zwischen U_{IR} aus Gl. (4.4.18e) und aus Gl. (4.4.18a) maximal 10%
- nach Gl. (4.2.7e) gilt für die Berechnung von U_{IR} :

$$\int_0^{U_{IR}} \frac{dU_{IR}}{\Phi(U_{IR})} \equiv Da_1$$

4.5 Semibatch - Reaktor (SBR)

4.5.1 Charakterisierung

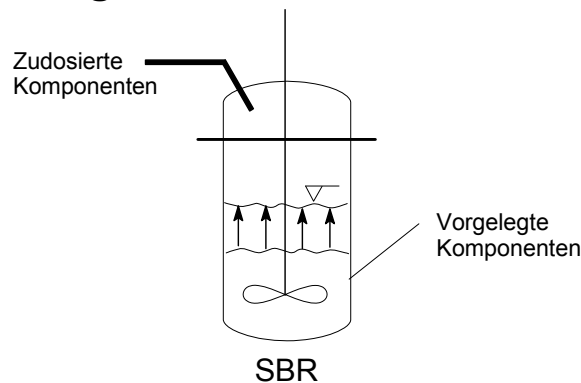


Abb. 4.25 Semibatch - Reaktor (SBR)

Der reale SBR gehört zu den *diskontinuierlichen (batch)* Reaktoren.

Diskontinuierliche Produktionsverfahren werden bevorzugt eingesetzt bei:

- relativ geringen Produktionskapazitäten (\dot{m}_p klein), z.B. bei der Synthese von Spezialprodukten
- spezieller Konsistenz der Reaktionsmasse, z.B.:
 - bei Reaktionen von Emulsionen
 - Ausscheidung fester Produkte
- Zwischengeschalteten Aufarbeitungsstufen
- Auftreten von Effekten gefährlicher runaways bei stark exothermen Reaktionen (z. B. Polyreaktionen), die durch den SBR begrenzt werden
- einer quasi - isothermen Reaktionsführung, die infolge einer Variation der Dosierate häufig möglich ist.

Probleme des realen SBR sind:

- *Einschlafen* der Reaktion infolge *Akkumulation* der zudosierten Reaktanden
 - ▲ z.B. bei zu *niedriger* Anfangs-Reaktionstemperatur, d.h. es muss gelten: $T_0 > T_{min}$
 - ▲ wenn zu *schnell*, zu *früh*, zu *spät* zudosiert wird
 - ▲ bei Katalysator-, Initiator-Schädigung

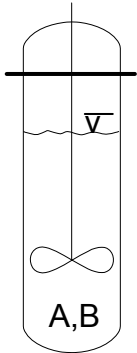
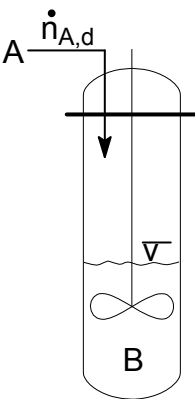
Reaktor	Merkmale der technischen Prozessführung	Einsatzbereich
BR  <p> $C_A \approx C_B$ oder $C_A > C_B$ $C_B > C_A$ </p>	alle Rohstoffe (Edukte A, B) und Begleitstoffe (z.B. LM, Kat.) werden zu Beginn in den Reaktor gefüllt. Anschließend erfolgt die Reaktion bei geschlossenem Reaktor bis zum Endumsatz U_{\max} . $V = \text{const.}$: <i>nicht-isothermer</i> Reaktionsverlauf $n_i(t); c_i(t)$: <i>instationär</i> ; $t \equiv t_{BR}$	<i>langsame</i> Reaktionen: t_{BR} groß
SBR  <p> $C_B \gg C_A$ </p>	ein Rohstoff (z.B. Edukt B) und alle Begleitstoffe werden im SBR vorgelegt. Durch <i>Zudosieren</i> des anderen i. A. <i>gefährlicheren</i> Rohstoffes (z.B. Edukt A) erfolgt die Reaktion. Nach Abschluss der Dosierung erfolgt i. A. eine <i>Nachreaktion</i> im Batch - Betrieb. $V \uparrow$ infolge Dosierung: <i>quasi-isotherme</i> Reaktionsführung $n_i(t)$: <i>instationär</i> ; $t = t_{SBR}$	<i>schnelle</i> Reaktionen: $t_{SBR} < t_d$ (dosierungskontrolliert); diskontinuierliche Reaktionen werden in der Technik bevorzugt im Semi - Batchbetrieb durchgeführt

Abb. 4.25 Vergleich zwischen BR und SBR; $v_A A + v_B B \rightarrow v_P P$

■ Stoffmengenbilanzen des SBR

Besonderheiten beim SBR:

- V nimmt infolge Dosierung, während der Dosierzeit t_d , zu
- die Stoffmenge n_A der zudosierten Komponente A lässt sich *nicht einfach*, wie die übrigen Komponenten B, C, ..., P, allein entsprechend der stöchiometrischen Kopplung berechnen, sondern es ist:

$$n_A = f(U \text{ und } t_d) \quad , \quad \text{s. Gl. (4.5.4d)}$$

- $\underbrace{v_A A}_{\text{zudosiert}} + \underbrace{v_B B}_{\text{vorgelegt}} \rightarrow v_P P + v_Q Q$
- *zudosierte* Komponente A und *vorgelegte* Komponente B

Festlegung der *Unterschusskomponente*:

innerhalb t_d ist die *zudosierte* Komponente A die *Unterschusskomponente*.

Bei fortgesetzter Dosierung über die stöchiometrische Zusammensetzung hinaus wird die *vorgelegte* Komponente B zur *Unterschusskomponente*

Der Umsatz $U_{A,SBR} = U$ im SBR wird auf die zudosierte Komponente A bezogen und ist wie folgt definiert:

$$U(t) \equiv \frac{\dot{n}_{A,d}t - n_A(t)}{n_{A,d}} \quad \text{für } t \leq t_d \quad \text{bzw. } \theta_S \leq 1 \quad (4.5.1a)$$

Grenzfälle: $t = 0 : U(0) = 0$, da $n_A(0) = 0$ ist

$t = t_d : U(t_d) = 1$, da $n_A(t_d) = 0$ ist

$n_{A,d}$: insgesamt zudosierte Stoffmenge bis zur Dosierdauer t_d
$\dot{n}_{A,d}$: zudosierter Stoffmengenstrom (Dosiergeschwindigkeit)
t_d	: Dosierzeit bis zum stöchiometrischen Punkt
$n_A(t)$: Stoffmenge der zudosierten Komponente A in der Reaktionsmasse zur Zeit t
$t \equiv t_{SBR}$: Reaktionszeit im SBR

mit

$$n_{A,d} = \dot{n}_{A,d}t_d \quad (4.5.1b)$$

$$\theta_S \equiv \frac{t}{t_d} \quad : \text{ dimensionslose Dosierzeit} \quad (4.5.1c)$$

aus Gl. (4.5.1a) folgt mit den Gln. (4.5.1b und c) für die *zudosierte* Komponente A:

$$n_A(U, \theta_S) = n_{A,d}(\theta_S - U(\theta_S)) \quad (4.5.2a)$$

für die *vorgelegte* Komponente B gilt:

$$n_B(U, \theta_S) = n_{B,0}(1 - \lambda_E U(\theta_S)) \quad (4.5.2b)$$

mit dem stöchiometrischen *Einsatzverhältnis* beim SBR:

$$\lambda_E = \frac{v_B n_{A,d}}{v_A n_{B,0}} \quad (4.5.2c)$$

Stoffmengenbilanzen für die *vorgelegten* Komponenten $i = B, C, \dots$ entsprechen den Bilanzen des BR ($\dot{n}_{i,conv.} = 0$):

\Rightarrow aus DGL. (4.1.1)

$$\frac{dn_i}{dt} = -(-v_i)V_{SBR}r \quad \text{für } i = B, C, \dots \quad i \neq A \quad (4.5.3)$$

Stoffmengenbilanz für die *zudosierte* Komponente $i \equiv A$:

$$\frac{dn_A}{dt} = -(-v_A)V_{SBR}r + \dot{n}_{A,d} \quad \text{für } i = A \quad (4.5.4a)$$

aus der DGL (4.5.4a) folgt mit $(t / t_d) = \theta_S$

$$\frac{d}{d\theta_S} = t_d \frac{d}{dt} = \frac{d}{d(t/t_d)}$$

unter Berücksichtigung von Gl. (4.5.1a) für dU / dt :

$$\frac{dU}{d\theta_S} = \frac{V_{SBR}(-v_A)r}{\dot{n}_{A,d}} \quad (4.5.4b)$$

Allgemeine stöchiometrische Bilanz des SBR: durch Eliminieren von r V_R aus den Gln. (4.5.3) und (4.5.4a) folgt:

$$\frac{1}{(-v_i)} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{(-v_A)} \left(\frac{dn_A}{dt} - \dot{n}_{A,d} \right) \quad i = B, C, \dots, P, Q, \dots \quad i \neq A \quad (4.5.4c)$$

für $\dot{n}_{A,d} = \text{const.}$ und den Anfangsbedingungen $n_i(t=0) = n_{i,0}$, $n_A(t=0) = 0$ ergibt die Integration von Gl. (4.5.4c):

$$n_i = n_{i,0} + \frac{v_i}{(-v_A)} (\dot{n}_{A,d} t_{\text{SBR}} - n_A) \Rightarrow \text{mit den Gln. (4.5.1a) und (4.5.1b)}$$

$$\boxed{n_i(U_A, t_d) = n_{i,0} + \frac{v_i}{(-v_A)} \dot{n}_{A,d} t_d U_A} \quad (4.5.4d)$$

weitere *Besonderheiten* des SBR bezüglich r_0 :

- im SBR gilt : $r_{0,\text{SBR}} = 0$, da die Reaktion erst mit der Dosierung einsetzt
- weiterhin gilt : bei der *technischen* Durchführung erfolgt im Anschluss an die Dosierung i. A. eine *Nachreaktion im Batch*

$$\Rightarrow \boxed{r_{0,\text{SBR}} \text{ wird ersetzt durch } r_{0,\text{BR}} V_{\text{BR}} / V_{\text{SBR}}} : r_{0,\text{SBR}} = r_{0,\text{BR}} V_{\text{BR}} / V_{\text{SBR}} \quad (4.5.4e)$$

$r_{0,\text{BR}}$: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit des äquivalenten *Batch* - Prozesses

- außerdem gilt : $n_A(\theta_S)$, $V_{\text{SBR}}(\theta_S)$ s. Gln. (4.5.2a) und (4.5.4i)

$$\Rightarrow \boxed{\Phi_{\text{SBR}} \equiv \Phi(U, \theta_S)} \quad \text{für } \varepsilon = 0$$

es ist *zweckmäßig* anstelle von $r = r_0 \Phi(U)$ im Falle des SBR

$$r = r_{0,\text{SBR}} \Phi_{\text{SBR}} \Rightarrow r = r_{0,\text{SBR}} \Phi(U, \theta_S) \quad (4.5.4f)$$

zu formulieren oder mit Gl. (4.5.4e):

$$\boxed{r = r_{0,\text{BR}} V_{\text{BR}} / V_{\text{SBR}} \Phi(U, \theta_S)} \quad (4.5.4g)$$

V_{BR} : Endvolumen im SBR nach erfolgter Zudosierung

Gl. (4.5.4g) ist auch *Definitionsgleichung* für $\Phi(U, \theta_S)$ beim SBR

die Damköhler - Zahl Da_1 wird für den SBR analog

$$Da_1 \equiv \frac{(-v_A)}{n_{A,0}} \frac{r_{0,\text{SBR}} V_{\text{SBR}} t_d}{n_{A,0}} \quad \text{für } t_c \equiv t_d, \quad n_{A,0} \equiv n_{A,d}, \quad r_{0,\text{SBR}} V_{\text{SBR}} \equiv r_{0,\text{BR}} V_{\text{BR}} \quad \text{wie folgt definiert:}$$

$$\boxed{Da_1} \equiv \frac{(-v_A) r_{0,\text{BR}} t_d V_{\text{BR}}}{n_{A,d}} = \frac{(-v_A) r_{0,\text{BR}} V_{\text{BR}}}{\dot{n}_{A,d}} \quad (4.5.4h)$$

Die *dimensionslose* Stoffmengenbilanz des SBR ergibt sich aus den Gln. (4.5.4b, g, h)

$$\frac{dU}{d\theta} = Da_1 \Phi(U, \theta_S) \quad \text{SBR (instationär)}$$

$$\Rightarrow \int_0^U \frac{dU}{\Phi(U, \theta_S)} = Da_1 \int_0^{\theta} d\theta_S \Rightarrow \boxed{\frac{1}{\theta_S} \int_0^U \frac{dU}{\Phi(U, \theta_S)} = Da_1}, \quad U \equiv U_{\text{SBR}} \quad (4.5.4i)$$

- *Bemerkungen* zu Gl. (4.5.4.i):

- gültig für $\varepsilon = 0$
- bei den meisten Geschwindigkeitsgleichungen sind die Variablen U , θ_S *nicht separierbar*:
 \Rightarrow *numerische* Integration der DGL (4.5.4i) erforderlich
 - $\boxed{\text{Berechnung von } U_{\text{SBR}}(\theta_S)}$
 - $\boxed{\text{Berechnung von } t_{\text{SBR}} \equiv \theta_S t_d}$, wenn U_{SBR} bekannt bzw. vorgegeben
- bei konstanter Dosiergeschwindigkeit ($\dot{n}_{A,d} = \text{const.}$) lässt sich das zeitabhängige *Reaktionsvolumen*

$V_{\text{SBR}}(t)$ bzw. $V_{\text{SBR}}(\theta_S)$ im SBR wie folgt formulieren:

$$\boxed{V_{\text{SBR}}(\theta_S) = \frac{1 + \delta \theta_S}{1 + \delta} V_{\text{BR}}} \quad \text{mit} \quad (4.5.4j)$$

$$\delta \equiv \frac{V_{BR} - V_0}{V_0} \equiv \frac{V_d}{V_0} \quad (4.5.4k)$$

δ : Volumenzunahmefaktor im SBR
 V_0 : Anfangsvolumen (vorgelegtes Volumen der Reaktionsmasse)
 V_d : zudosiertes Volumen
 V_{BR} : Endvolumen im SBR nach erfolgter Dosierung; $V_{BR} = V_0 + V_d$

nach Gln. (4.5.4j, k) gilt:

$$t = 0 : \theta_S = 0, \quad V_{SBR} = \frac{1}{1+\delta} V_{BR} \quad \Rightarrow \quad V_{SBR} = V_0$$

$$t = t_d : \theta_S = 1 \quad \Rightarrow \quad V_{SBR} = V_{BR}$$

- $\Phi(U, \theta_S)$ nach Gl. (4.5.8b)
- s. Tab. 4.7

\Rightarrow aus Gln. (4.5.2a, b) und Gl. (4.5.4j) folgt für die momentanen Konzentrationen c_A , c_B :

$$c_A \equiv \frac{n_A}{V_{SBR}(\theta_S)} = \frac{n_{A,d}(\theta_S - U)(1+\delta)}{(1+\delta\theta_S)V_{BR}} = c_{A,0} \frac{1+\delta}{1+\delta\theta_S} (\theta_S - U) \quad (4.5.5a)$$

$$c_B \equiv \frac{n_B}{V_{SBR}(\theta_S)} = \frac{n_{B,0}(1-\lambda_E U)(1+\delta)}{(1+\delta\theta_S)V_{BR}} = c_{B,0} \frac{1+\delta}{1+\delta\theta_S} (1-\lambda_E U) \quad (4.5.5.b)$$

$c_{A,0} \equiv \frac{n_{A,d}}{V_{BR}}$: äquivalente Anfangskonzentration von A des *Batch* - Prozesses

$c_{B,0} \equiv \frac{n_{B,0}}{V_{BR}}$: äquivalente Anfangskonzentration von B des *Batch* - Prozesses

4.5.2 Berechnung der Reaktionszeit t_{SBR}

Lösungsweg:

Integration der DGL (4.5.4i)

- wenn die Variablen U , θ_S in $\Phi(U, \theta_S)$ *separierbar*, dann ist *analytische* Lösung $U_{SBR}(\theta_S)$ und folglich, zumindest eine *implizite* Berechnung von $\theta_S \equiv t_{SBR} / t_d$ möglich

Beispiel (s. Gln. 4.5.12): $n = 1$; $r = kc_A$; $Da_I \equiv (-v_A) k t_d$; $\Phi(U_{SBR}, \theta_S) \equiv \theta_S - U_{SBR}$ aus Gl. (4.5.4i) ergibt sich die DGL (4.5.13d), die *analytisch* lösbar ist:

$$U_{SBR}(\theta_S) = \frac{1}{Da_I} [(Da_I \theta_S - 1) + \exp(-Da_I \theta_S)] \quad (4.5.6)$$

die gesuchte Reaktionszeit $t_{SBR} \equiv \theta_S t_d$ ist in Gl. (4.5.6) *implizit* enthalten

- Wenn die Variablen U , θ_S in $\Phi(U, \theta_S)$ *nicht* separierbar sind, dann ist DGL (4.5.4i) allein *numerisch* lösbar:

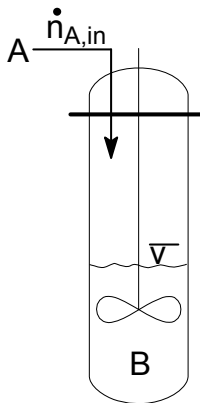
$\Rightarrow t_{SBR}$ erhält man dann ebenfalls als *numerische* Lösung

4.5.3 Berechnung des Umsatzes U_{SBR}

Berechnung von $U \equiv U_{A,SBR} \equiv U_{SBR}$ aus Gl. (4.5.4i) i. A. durch *numerische* Integration

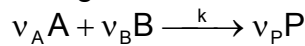
- numerische Lösung von DGL (4.5.4i) am *Beispiel* einer Reaktion der Ordnung

$n=2$:



Edukt B: wird unverdünnt oder mit LM vorgelegt
 Edukt A: wird meist unverdünnt zudosiert,
 häufig bis zum stöchiometrischen Punkt,
 d.h. bis $\lambda_E = 1$

Abb. 4.26 Flüssig - / Flüssig - Reaktion zwischen den Edukten A und B mit $\varepsilon = 0$
 häufig irreversible Reaktion 2. Ordnung ($n = 2$):



$$r = k c_A c_B \quad (4.5.7a)$$

aus Gln. (4.5.4j), (4.5.5a) folgt für $c_A(U, \theta_S)$

$$c_A(U, \theta_S) = \frac{n_{A,d}}{V_{SBR}} (\theta_S - U_A) \quad (4.5.7b)$$

aus Gl. (4.5.5b) folgt für $c_B(U, \theta_S)$:

$$c_B(U, \theta_S) = \frac{n_{B,0}}{V_{BR}} \frac{1 + \delta}{1 + \delta \theta} (1 - \lambda_E U_A) \quad (4.5.7c)$$

Einsetzen der Gln. (4.5.7b, c) in Gl. (4.5.7a) liefert:

$$V_{SBR} r = \frac{k n_{A,d} n_{B,0}}{V_{BR}} \frac{1 + \delta}{1 + \delta \theta} (\theta_S - U_A) (1 - \lambda_E U_A) \quad (4.5.7d)$$

Koeffizientenvergleich der Gln. (4.5.7d), (4.5.4g) ergibt:

$$V_{BR} r_{0,BR} = \frac{k n_{A,d} n_{B,0}}{V_{BR}} \quad (4.5.8a)$$

$$\Phi(U_A, \theta_S) = \frac{1 + \delta}{1 + \delta \theta_S} (\theta_S - U_A) (1 - \lambda_E U_A) \quad (4.5.8b)$$

- Bemerkungen** zu Gl. (4.5.8b):

- $\Phi(U_A, \theta_S)$ ist *nicht* separierbar
- $\Phi(U_A, \theta_S = 1)$ entspricht am Ende ($\theta_S = 1$) der Dosierung der dimensionslosen RG $\Phi(U_A)$ für eine Reaktion mit $n = 2$ im BR

- numerische Integration** von DGL (4.5.4i)

DGL (4.5.4i) ist mit $\Phi(U_A, \theta_S)$ nach Gl. (4.5.8b) sowie mit Da_1 nach Gln. (4.5.4h), (4.5.8a) numerisch zu integrieren:

für $|v_A| = |v_B| = v_P = 1$ folgt für obige Bruttoreaktion $A + B \xrightarrow{k} P$

mit Dosierung bis zum stöchiometrischen Punkt, d.h. $\lambda_E = 1$ oder nach Gln. (4.5.2c), (4.5.1b):

$$\frac{\dot{n}_{A,d}}{n_{B,0}} t_d = 1 \Rightarrow$$

$$n_{B,0} = \dot{n}_{A,d} t_d \quad (4.5.9)$$

Es werden die *stöchiometrischen Bilanzen* für $i = A, B, P$ berechnet :

aus Gl. (4.5.9), (4.5.1b), (4.5.2a) folgt:

$$n_A(\theta_S) = n_{B,0} [\theta_S - U_A(\theta_S)] \quad (4.5.10a)$$

aus Gl. (4.5.2b) folgt für $\lambda_E = 1$:

$$n_B(\theta_S) = n_{B,0} [1 - U_A(\theta_S)] \quad (4.5.10b)$$

aus Gl. (4.5.4d) folgt für $i = P$:

$$n_P(U_A) = n_{P,0} + \dot{n}_{A,d} t_d U_A$$

oder mit Gl. (4.5.9) und $n_{P,0} = 0$:

$$n_P(\theta_S) = n_{B,0} U_A(\theta_S) \quad (4.5.10c)$$

⇒

die durch *numerische Integration* (es werden $U_A(\theta_S)$ -Werte *numerisch* berechnet) erhaltenen zeitlichen Verläufe der relativen Stoffmengen $n_i(\theta) / n_{B,0} = f(U_A(\theta_S))$ sind in Abb. 4.27 dargestellt:

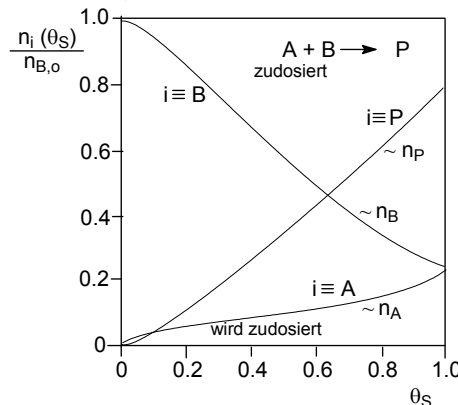


Abb. 4.27 Relative Stoffmengen $n_i(\theta_S) / n_{B,0}$ während der Dosierphase ($\theta_S \leq 1$) des Edukts A beim SBR ($Da_I = 25$, $\delta = 1$), $\varepsilon = 0$

$$\theta_S = 1 : n_A = n_{B,0} (1 - U_A) \quad \text{nach Gl. (4.5.10a)}$$

$$n_B = n_{B,0} (1 - U_A) \quad \text{nach Gl. (4.5.10b)}$$

$$\Rightarrow n_A = n_B \quad \text{für } \theta_S = 1$$

• *Analytische Berechnung von Umsätzen $U_{SBR} \equiv U_{A,SBR}$*

$$- n = 2 ; \lambda_E = 1 ; \delta = 0 ; Da_I \equiv \frac{(-v_A) k n_{B,0} t_d (1 + \delta)}{V_{BR}} = \frac{(-v_A) k n_{B,0} t_d}{V_{BR}} \quad (4.5.11a)$$

aus DGL (4.5.4i) folgt mit $\Phi(U_A, \theta_S)$ nach Gl. (4.5.8b) für $\delta = 0$ und $V_{BR} \tau_{0, BR}$ nach Gl. (4.5.8a):

$$U_{SBR}(\theta_S = 1, Da_I) = 1 - \left[e^{-Da_I/2} + \sqrt{\frac{\pi Da_I}{2}} \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{Da_I}{2}} \right) \right]^{-1} \quad (4.5.11b)$$

$$\approx 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi Da_I}} \quad \text{für } Da_I > 6 \quad (4.5.11c)$$

$$- n = 1 ; Da_I \equiv (-v_A) k t_d \quad (4.5.12a)$$

als Lösung der DGL (4.5.4i) folgt aus Gl. (4.5.6):

$$U_{SBR}(\theta_S = 1) = \frac{Da_I + \exp(-Da_I) - 1}{Da_I} \quad (4.5.12b)$$

Zur Herleitung von Gl. (4.5.12b):

für $r = k c_A$ folgt mit Gl. (4.5.7b), (4.5.4j):

$$V_{\text{SBR}} r = k n_{A,d} (\theta_S - U_{\text{SBR}}) \quad (4.5.13a)$$

aus dem Koeffizientenvergleich von Gln. (4.5.13a), (4.5.4g) folgt:

$$\Phi(U_{\text{SBR}}, \theta_S) \equiv \theta_S - U_{\text{SBR}} \quad \text{und} \quad V_{\text{BR}} r_{0,\text{BR}} \equiv k n_{A,d} \quad (4.5.13b)$$

aus den Gln. (4.5.13b), (4.5.4i) folgt:

$$\frac{dU_{\text{SBR}}}{d\theta_S} = Da_1 (\theta_S - U_{\text{SBR}}) \quad : \text{ gewöhnliche, inhomogene DGL 1. Ordnung} \quad (4.5.13c)$$

$$\Rightarrow (\text{Bronstein - DGL}) \quad \boxed{\frac{dU_{\text{SBR}}}{d\theta_S} + Da_1 U_{\text{SBR}} = Da_1 \theta_S} \quad (4.5.13d)$$

analytische Lösung (s. Gl.(4.5.6)) mit der Methode des integrierenden Faktors

4.6 PFTR mit Rückführung (Schlaufen- / Kreislaufreaktor, recycle reactor RR)

4.6.1 Definition und Blockschemata

Kreislaufführung (Reaktorkreisläufe):

ein Teil des am *Austritt* des Reaktors vorliegenden Reaktionsgemisches (z.B. Edukt A, Produkt P) wird über einen Kreislauf dem *Eintritt* des Reaktors zurückgeführt und mit dem Eintrittsstrom (z.B. $\dot{n}_{\text{in}}, \dot{V}_{\text{in}}$) vermischt.

Fall 1 (\rightarrow Abb. 4.28):

die teilweise Rückführung des Reaktionsgemisches erfolgt mit *unveränderter* Zusammensetzung ohne Abtrennung (z.B. eines Produktes P)

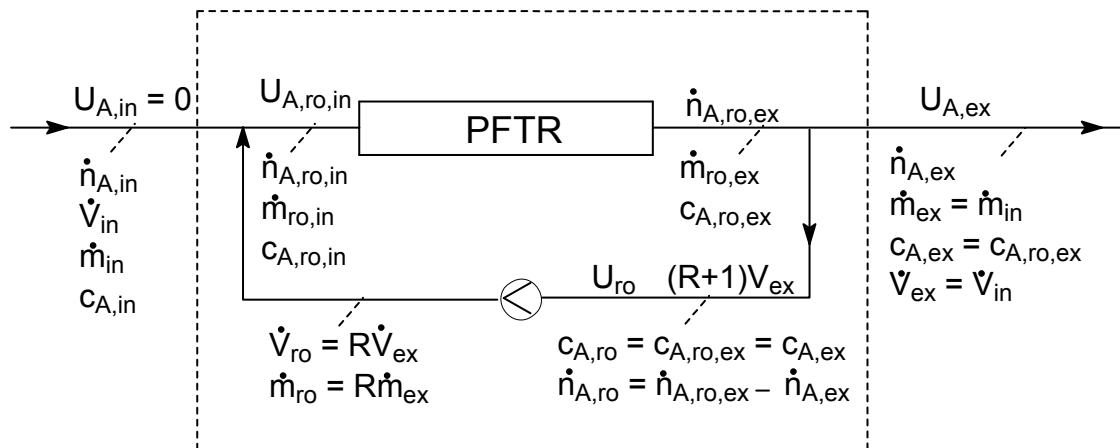


Abb. 4.28 Zur Stoffmengenbilanz eines Kreislaufreaktors (recycle reactor) RR ohne Produktabtrennung

$$\dot{n}_{A,ro,in} = \dot{n}_{A,in} + \dot{n}_{A,ro} \quad ; \quad \dot{V}_{ro,in} = \dot{V}_{in} + \dot{V}_{ro}$$

Fall 2 (\rightarrow Abb. 4.29):

bei nicht vollständig umgesetzten Edukten A, B... (d.h. $U_A < 1$) werden diese Edukte von den gebildeten Reaktionsprodukten P, Q... in einem Separator (Trennstufe) z.B. durch *Destillation, Kondensation, Ausfrieren* oder *Kristallisieren* getrennt und in den Reaktor zurückgeführt.

Häufig ist ein zusätzliches Auskreisen eines Stoffmengenstroms an einer Abzweigungsstelle (AS) erforderlich um eine *Anreicherung* inerte Stoffe, die im Separator *nicht* abgetrennt werden, zu vermeiden (z.B. auch LM).

Die Kreislaufführung bewirkt eine *Rückvermischung* im PFTR

⇒ PFTR nähert sich einem CSTR

⇒ Kreislauf- / Schlaufenreaktor weist eine sog. "Zwischencharakteristik" zwischen PFTR und CSTR auf.

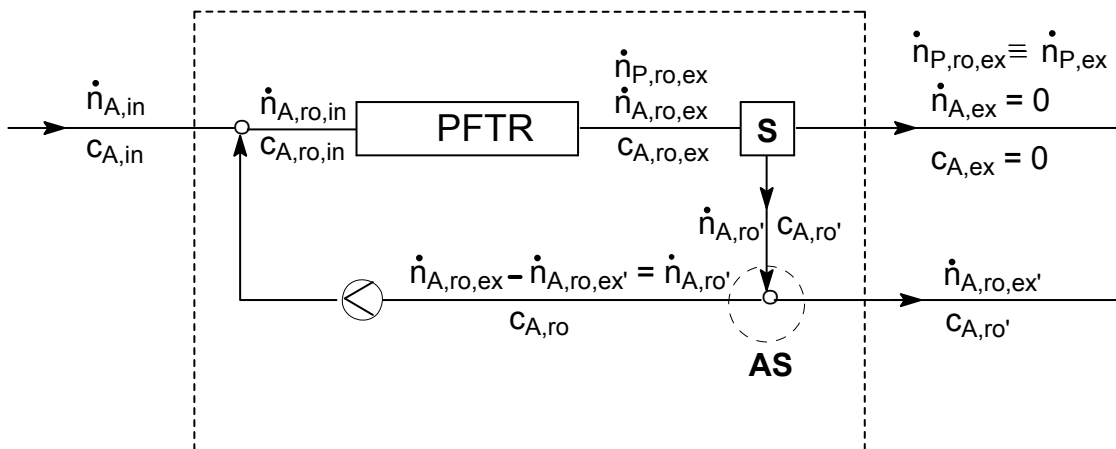


Abb. 4.29 Zur Stoffmengenbilanz eines Kreislaufreaktors mit Separator S (Trennstufe) sowie mit einer Abzweigstelle AS zur Entfernung inerte Stoffe

$$\dot{n}_{A,ro,in} = \dot{n}_{A,in} + \dot{n}_{A,ro'}$$

4.6.2 Berechnung des erforderlichen Reaktorvolumens V_{RR} , um einen bestimmten Umsatz $U_{A,ex}$ zu erzielen

■ → Abb. 4.28

Es gelten folgende Definitionen:

Für das Rückführverhältnis (Rücklaufverhältnis, *Kreislaufverhältnis*, *recycle ratio*)

R gilt:

$$R \equiv \frac{\dot{V}_{ro}}{\dot{V}_{ex}} \equiv \frac{\dot{m}_{ro}}{\dot{m}_{ex}} = \frac{\dot{m}_{ro}}{\dot{m}_{in}} \equiv \frac{\dot{m}_{A,ro}}{\dot{m}_{A,ex}} \equiv \frac{\dot{n}_{A,ro}}{\dot{n}_{A,ex}} \quad (4.6.1)$$

RR mit $R = 0$: PFTR - Verhalten (*keine* Rückvermischung)

RR mit $R \rightarrow \infty$: CSTR - Verhalten (*maximale* Rückvermischung, Grenzfall mixed flow)

R : bewirkt (beschreibt) Rückvermischung

⇒ Mischungsparameter

⇒ RR ist ein Kreislaufreaktormodell zur Ersatzberechnung *nicht-idealer* (Rohr-) Reaktoren (Tube Reactor (TR))

Für den *Gesamt* - Massenstrom gilt:

$$\dot{m}_{ro,in} = \dot{m}_{in} + \dot{m}_{ro} \equiv (1+R) \dot{m}_{in} \quad (4.6.2)$$

Für den *Komponenten* - Massenstrom (analog Gl. (4.6.2)) gilt:

$$\dot{m}_{i,ro,in} = \dot{m}_{i,in} + \dot{m}_{i,ro} \quad (4.6.3a)$$

oder

$$w_{i,ro,in} \dot{m}_{ro,in} = w_{i,in} \dot{m}_{in} + w_{i,ro} \dot{m}_{ro} \quad (4.6.3b)$$

mit den *Massenanteilen* (-brüchen) w_i der Komponenten i:

$$w_{i,ro,in} \equiv \frac{\dot{m}_{i,ro,in}}{\dot{m}_{ro,in}} = \frac{\dot{m}_{i,ro,in}}{(1+R) \dot{m}_{in}} \quad (4.6.3c)$$

$$w_{i,in} \equiv \frac{\dot{m}_{i,in}}{\dot{m}_{in}} \quad (4.6.3d)$$

$$w_{i,ro} \equiv \frac{\dot{m}_{i,ro}}{\dot{m}_{ro}} \quad (4.6.3e)$$

$$w_{i,ex} \equiv \frac{\dot{m}_{i,ex}}{\dot{m}_{ex}} = \frac{\dot{m}_{i,ex}}{\dot{m}_{in}} \quad (4.6.3f)$$

Für den Massenanteil $w_{A,ro,in}$ in der Komponente $i \equiv A$ am direkten Eintritt in den RR ergibt sich aus den Gl. (4.6.3b), (4.6.3e, f), (4.6.1) und (4.6.2):

$$w_{A,ro,in} = \frac{w_{A,in} + R w_{A,ex}}{(1+R)} \quad (4.6.4)$$

Für den Umsatz $U_{A,ex} \equiv U_{RR}$ am Reaktoraustritt (ex) für $i \equiv A$ gilt:

$$U_{A,ex} \equiv 1 - \frac{\dot{m}_{A,ex}}{\dot{m}_{A,in}} \equiv 1 - \frac{\dot{n}_{A,ex}}{\dot{n}_{A,in}} \equiv U_{RR} \quad (4.6.5a)$$

mit den Gl. (4.6.3f), (4.6.3d) folgt aus Gl. (4.6.5a):

$$U_{A,ex} \equiv 1 - \frac{w_{A,ex}}{w_{A,in}} \equiv 1 - \frac{c_{A,ex}}{c_{A,in}} \quad (4.6.5b)$$

Für den Kreislauf-Umsatz $U_{A,ro,in}$ am Reaktoreintritt gilt:

$$\begin{aligned} U_{A,ro,in} &\equiv 1 - \frac{w_{A,ro,in}}{w_{A,in}} \equiv 1 - \frac{\dot{n}_{A,ro,in} / (1+R)}{\dot{n}_{A,in}} \\ &\equiv 1 - c_{A,ro,in} / c_{A,in} \end{aligned} \quad (4.6.5c)$$

mit den Gl. (4.6.4), (4.6.5b) folgt aus Gl. (4.6.5c):

$$U_{A,ro,in}(R) = \frac{R}{1+R} U_{A,ex} \quad (4.6.5d)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow R = 0 & : U_{A,ro,in} = 0 \\ R = 1 & : U_{A,ro,in} = \frac{1}{2} U_{A,ex} \\ R \rightarrow \infty & : U_{A,ro,in} = U_{A,ex} \end{aligned}$$

Für die Konzentration $c_{A,ro,in}$ am Eintritt des RR erhält man:

$$c_{A,ro,in} = \frac{\dot{n}_{A,in} + \dot{n}_{A,ro}}{\dot{V}_{in} + \dot{V}_{ro}} \equiv \frac{\dot{n}_{A,ro,in}}{\dot{V}_{ro,in}} \quad (4.6.6a)$$

Mit den Gl. (4.1.1) und (4.1.5a) für $\dot{n}_{A,ro} = R(1 - U_{A,ex})\dot{n}_{A,in}$ für \dot{V}_{ro} :

$$\dot{V}_{ro} = R\dot{V}_{ex} = R\dot{V}_{in}(1 + \varepsilon U_{A,ex}) \quad (4.6.6b)$$

folgt aus Gl. (4.6.6a):

$$c_{A,ro,in} = \frac{\dot{n}_{A,in} + \dot{n}_{A,in} R(1 - U_{A,ex})}{\dot{V}_{in} + \dot{V}_{in} R(1 + \varepsilon U_{A,ex})} \quad | : \dot{V}_{in} \quad (4.6.6c)$$

oder mit

$$c_{A,in} = \frac{\dot{n}_{A,in}}{\dot{V}_{in}} \quad (4.6.6d)$$

$$c_{A,ro,in}(R) = \frac{1+R(1-U_{A,ex})}{1+R(1+\varepsilon U_{A,ex})} c_{A,in} \quad (4.6.6e)$$

aus Gl. (4.6.6e) folgt:

$$R = 0 : c_{A,ro,in} = c_{A,in} \Rightarrow U_{A,ro,in} = 0$$

$$R \rightarrow \infty : c_{A,ro,in} = \frac{1-U_{A,ex}}{1+\varepsilon U_{A,ex}} c_{A,in} \Rightarrow U_{A,ro,in} = \frac{(1+\varepsilon)U_{A,ex}}{1+\varepsilon U_{A,ex}} \approx U_{A,ex} \text{ für } \varepsilon = 0$$

Reaktorvolumen V_{RR} :

vereinfachende Annahme: $V_{ro} \rightarrow 0$

$$\Rightarrow V_{RR} = V_{IR} \quad (4.6.7a)$$

Nach Gl. (4.2.1d) gilt:

$$V_{IR} = \dot{n}_{A,in}^{IR} \int_{U_{A,in}^{IR}}^{U_A^{IR}} \frac{dU_A}{(-v_A)r} \quad (4.6.7b)$$

Mit $\dot{n}_{A,in}^{IR} \hat{=} \dot{n}_{A,ro,in}$; $U_{A,in}^{IR} \hat{=} U_{A,ro,in}$, $U_A^{IR} \hat{=} U_{A,ex}$

folgt aus Gl. (4.6.7b), (4.6.7a):

$$V_{RR} = \dot{n}_{A,ro,in} \int_{U_{A,ro,in}}^{U_{A,ex}} \frac{dU_A}{(-v_A)r} \quad (4.6.7c)$$

Mit $\dot{n}_{A,ro,in} = \dot{n}_{A,in} + \dot{n}_{A,ro}$ nach Gl. (4.6.6a) und

$$R \equiv \frac{\dot{n}_{A,ro}}{\dot{n}_{A,ex}} \quad \text{nach Gl. (4.6.1)}$$

folgt für V_{RR} aus Gln. (4.6.7c), (4.6.5a, c, d) *Leistungsgleichung* des RR [Gl. (4.6.7h)].

$$\frac{V_{RR}(R)}{\dot{n}_{A,in}} = (1+R) \int_{\frac{R}{1+R} U_{A,ex} \equiv U_{A,ro,in}}^{\frac{R+1}{R+1} U_{A,ex} \equiv U_{RR}} \frac{dU_A}{(-v_A)r} \quad \text{für jedes } \varepsilon, \text{ für jedes } r \quad (4.6.7d)$$

oder mit $r = r_0 \Phi(U_{RR})$:

$$V_{RR}(R) = \frac{(1+R) \dot{n}_{A,in}}{(-v_A) r_0} \int_{\frac{R}{1+R} U_{RR}}^{U_{RR}} \frac{dU_{RR}}{\Phi(U_{RR})} \quad (4.6.7e)$$

Gl. (4.6.7e) ist *dimensionslose Leistungsgleichung* des RR

Aus Gl. (4.6.7e) folgt mit $\tau_{RR} \equiv V_{RR} / \dot{V}_{in}$ und $c_{A,in} = \dot{n}_{A,in} / \dot{V}_{in}$:

$$(1+R) \int_{\frac{R}{1+R} U_{RR}}^{U_{RR}} \frac{dU_{RR}}{\Phi(U_{RR})} = \frac{(-v_A) r_0 V_{RR}}{\dot{n}_{A,in}} = \frac{(-v_A) r_0 \tau_{RR}}{c_{A,in}} \equiv \boxed{Da_1^{RR}} \quad (4.6.7f)$$

mit $\tau_{RR} \equiv \frac{V_{RR}}{\dot{V}_{in}}$ und $c_{A,in} = \frac{\dot{n}_{A,in}}{\dot{V}_{in}}$

• Bemerkungen zu Gl. (4.6.7d):

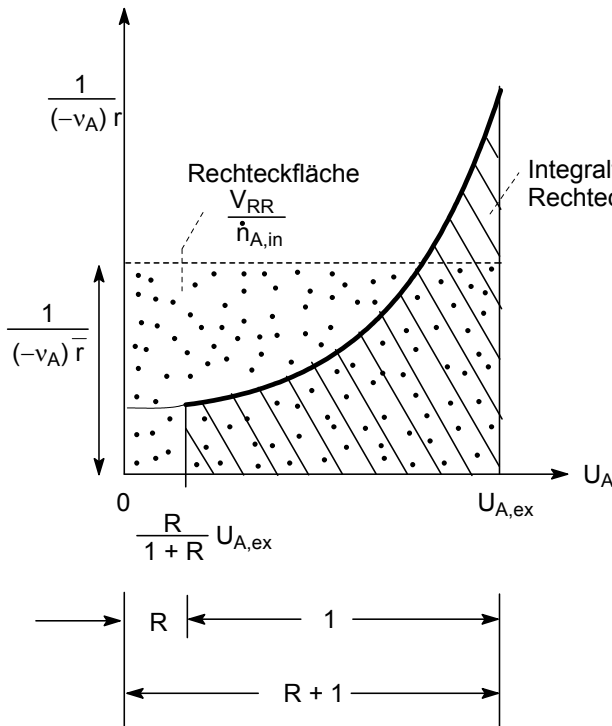
- Grenzfall *plug flow* $R \rightarrow 0$ (PFTR bzw. IR)

aus Gl. (4.6.7d) folgt:

$$\frac{V_{RR}}{\dot{n}_{A,in}} = \frac{V_{IR}}{\dot{n}_{A,in}} = \int_{\frac{R}{R+1} U_{A,ex} \rightarrow 0}^{U_{A,ex}} \frac{dU_A}{(-v_A) \bar{r}} = \frac{1}{(-v_A) \bar{r}} \left[U_{A,ex} - \frac{R}{R+1} U_{A,ex} \right] \approx \frac{1}{(-v_A) \bar{r}} U_{A,ex}$$

Rechteckfläche

⇒ für : small recycle : Grafische Integration
 $R \rightarrow 0$



$\frac{1}{(-v_A) \bar{r}}$ so, dass Rechteckfläche \equiv Integralfläche

für $R \ll 1$: z.B. $R = 0.1 \Rightarrow \frac{0.1}{1.1} U_{A,ex}$

untere Integrationsgrenze

Abb. 4.30 Grenzfall *plug flow* ($R \rightarrow 0$)

- Grenzfall *mixed flow* $R \rightarrow \infty$ (CSTR)

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{R}{R+1} U_{A,ex} = U_{A,ex}$$

aus Gl. (4.6.7d) folgt damit

$$\frac{V_{RR}}{\dot{n}_{A,in}} = \frac{V_{CSTR}}{\dot{n}_{A,in}} = \frac{(U_{A,ex} - \frac{R}{1+R} U_{A,ex})(1+R)}{(-v_A) \bar{r}} = \frac{1}{(-v_A) \bar{r}} U_{A,ex}$$

Rechteckfläche

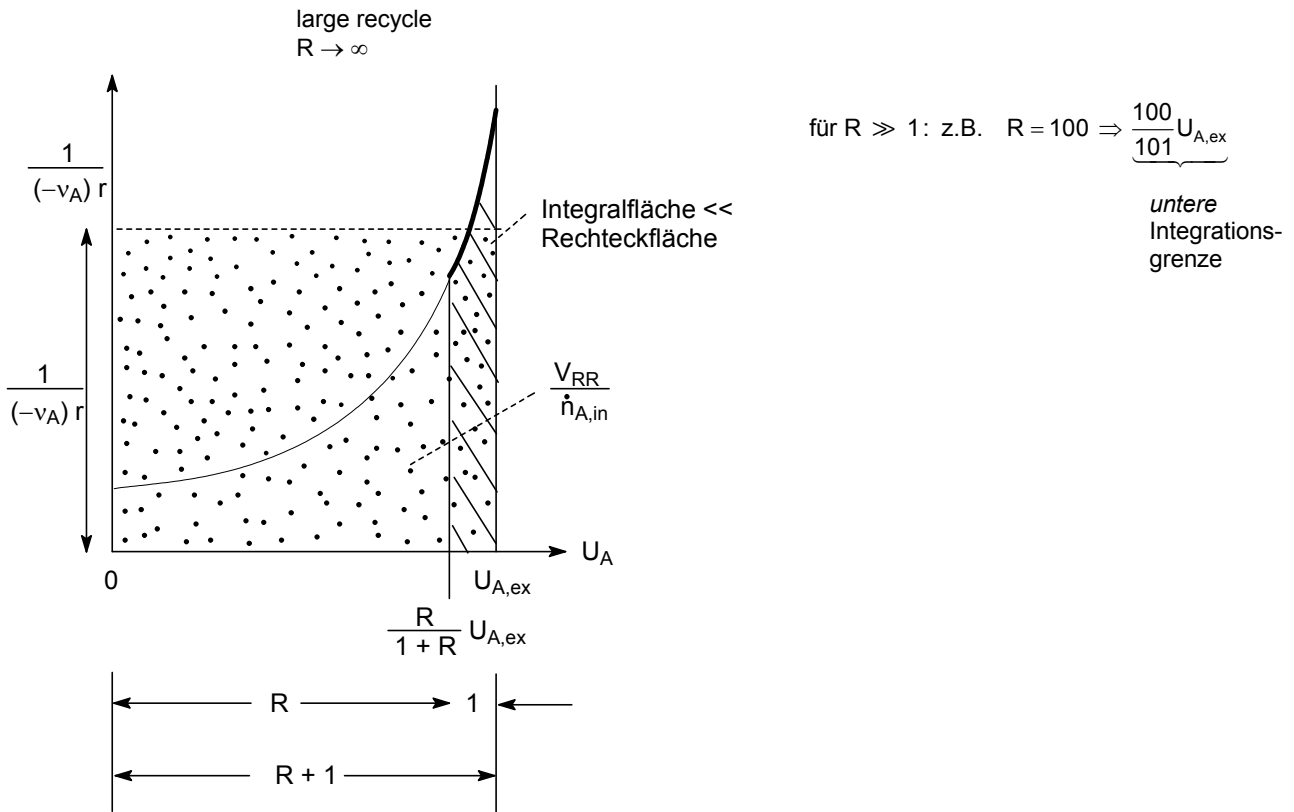


Abb. 4.31 Grenzfall *mixed flow* (R → ∞)

4.6.3 Berechnung der Raumzeiten $\tau_{RR}, \tau_{RR,ro}$

Für die *Volumenströme* (→ Abb. 4.28) gilt:

$$\dot{V}_{ro,in} = \dot{V}_{in} + \dot{V}_{ro} \quad | : \dot{V}_{in} \tag{4.6.8a}$$

$$\frac{\dot{V}_{ro,in}}{\dot{V}_{in}} = 1 + \frac{\dot{V}_{ro}}{\dot{V}_{in}} \equiv 1 + R \quad \text{mit } \dot{V}_{in} \equiv \dot{V}_{ex}, \text{ d.h. } \varepsilon = 0 \tag{4.6.8b}$$

oder

$$\dot{V}_{ro,in} = (1 + R) \dot{V}_{in} \tag{4.6.8c}$$

Die *gesamte* Raumzeit τ_{RR} des Kreislaufreaktors ist:

$$\tau_{RR} \equiv \frac{V_{RR}(R)}{\dot{V}_{in}} \tag{4.6.9a}$$

Die *Kreislauf-Raumzeit* $\tau_{ro} \equiv \tau_{RR,ro}$ hängt von R ab:

$$\tau_{ro} \equiv \frac{V_{RR}}{\dot{V}_{ro,in}} = \frac{1}{1 + R} \tau_{RR} \quad \text{(aus Gln. (4.6.9a) und (4.6.8c))} \tag{4.6.9b}$$

mit $c_{A,in} \equiv \frac{\dot{n}_{A,in}}{\dot{V}_{in}}$ folgt aus Gln. (4.6.9a), (4.6.7d) für τ_{RR} :

$$\tau_{RR}(R) = c_{A,in} (1 + R) \int_{\frac{R}{1+R} U_{A,ex}}^{U_{A,ex}} \frac{dU_A}{(-v_A)r} \tag{4.6.9c}$$

Raumzeit zur Erzielung des Umsatzes $U_{A,ex}$ in einem RR

Setzt man die Gl. (4.6.9e) in Gl. (4.6.9c) sowie in Gl. (4.2.2g) ein, so erhält man nach den Gln. (4.6.10b) und (4.2.3a) unter Berücksichtigung von

$U_{A,ex} = 1 - \frac{c_{A,ex}}{c_{A,in}}$ (→ Gl. (4.6.5a)) folgende Beziehung:

$$\frac{\tau_{RR}}{\tau_{IR}} = \frac{1+R}{k} \ln \frac{1 - \frac{R}{1+R} \left(1 - \frac{c_{A,ex}}{c_{A,in}}\right)}{c_{A,ex}/c_{A,in}} \quad (4.6.9f)$$

$$\frac{1}{k} \ln \frac{1}{c_{A,ex}/c_{A,in}}$$

aus den Gln. (4.2.2f) und (4.6.9a) folgt auch:

$$\frac{\tau_{RR}}{\tau_{IR}} = \frac{V_{RR}}{V_{IR}} \quad (4.6.9g)$$

sowie

$k \tau_{RR} \equiv Da_I$ mit $\tau_{RR} = \frac{V_{IR}}{V_{in}}$ ergibt sich:

$$k \tau_{IR} \equiv Da_I \quad (4.6.9h)$$

grafische Darstellung von $\frac{\tau_{RR}}{\tau_{IR}} = f(c_{A,ex}/c_{A,in}, R)$ entsprechend den Gln. (4.6.9f, g, h)

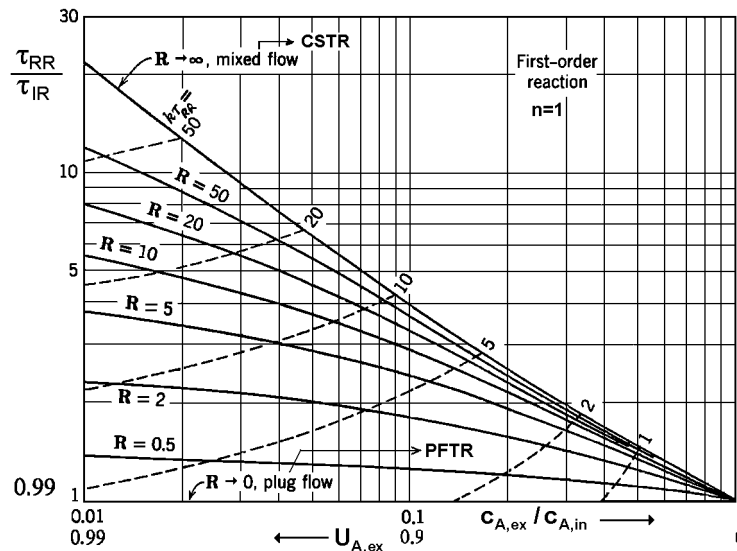


Abb. 4.33 Erforderliche relative Raumzeiten τ_{RR} / τ_{IR} bei Variation von R für eine chemische Reaktion 1. Ordnung ($n = 1$)

je größer R umso größer $U_{A,ex}$

je größer R umso größer τ_{RR} für $U_{A,ex}$, d.h. die Reaktorleistung nimmt ab

je größer $k\tau_{RR}$ umso größer $U_{A,ex}$, wobei $\tau_{RR} \downarrow$, wenn $R \downarrow$

Kaskade N (CSTR)	R in RR für $n = 1$ bei $U_{A,ex} =$		
	0.5	0.9	0.99
mixed flow (CSTR) 1	→ ∞	→ ∞	→ ∞
2	1.0	2.2	5.4
3	0.5	1.1	2.1
4	0.33	0.68	1.3
10	0.11	0.22	0.36
plug flow (PFTR) ∞	0	0	0

für z.B. $U_{A,ex} = 0.99$: (a) in Kaskade mit $N = 10$ CSTR, (b) in RR mit $R = 0.36$

- volumenbeständige, irreversible Reaktionen $n = 2$



$$C_{A,in} = C_{B,in} \Rightarrow C_A = C_B$$

$$\Rightarrow r = kc_A^2 = kc_{A,in}^2(1-U_A)^2 \tag{4.6.9i}$$

$\tau_{RR} / \tau_{IR} = f(c_{A,ex} / c_{A,in}, R)$ folgt durch Einsetzen der Beziehung (4.6.9i) in die Gln. (4.6.9c) und (4.2.2g)

→ grafische Darstellung von $\tau_{RR} / \tau_{IR} = f(c_{A,ex} / c_{A,in}, R)$ für $n = 2$ in Abb. 4.34

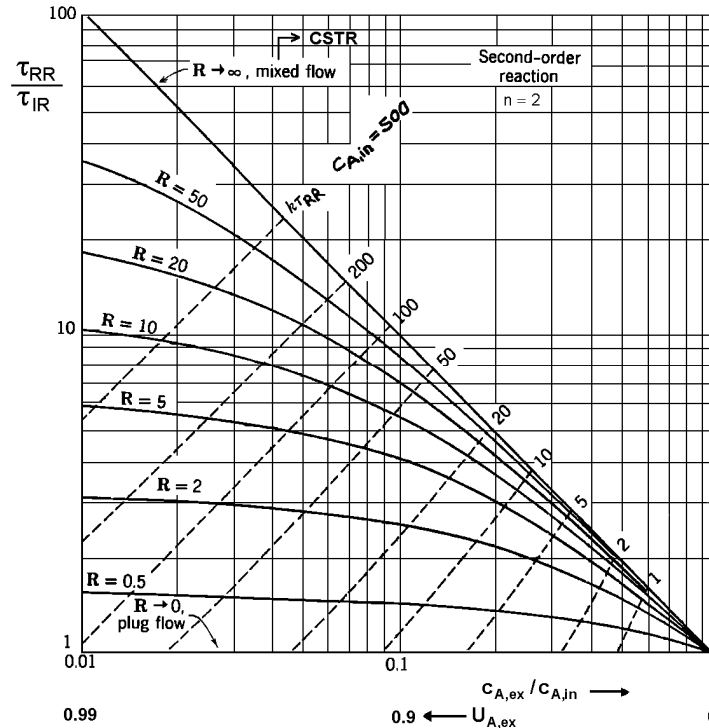


Abb. 4.34 Relative Raumzeiten τ_{RR} / τ_{IR} nach Gl. 4.6.9f bei Variationen von R für eine chemische Reaktion 2. Ordnung ($n = 2$)

- alle Kurven sind viel steiler als für $n = 1$

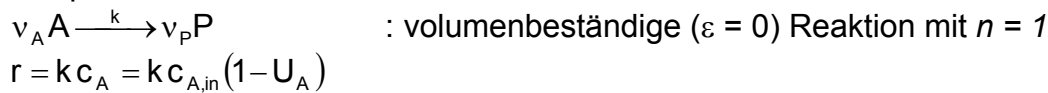
⇒ größere τ_{RR} sind erforderlich

Kaskade N (CSTR)	R in RR für $n = 2$ bei $U_{A,ex} =$		
	0.5	0.9	0.99
mixed flow (CSTR) 1	→ ∞	→ ∞	→ ∞
2	1.0	2.8	7.5
3	0.5	1.4	2.9
4	0.33	0.90	1.7
10	0.11	0.29	0.50
plug flow (PFTR) ∞	0	0	0

für z.B. $U_{A,ex} = 0.99$: a) in Kaskade mit $N = 10$ CSTR
b) in RR mit $R = 0.50$

4.6.4 Berechnung der Umsätze $U_{A,RR}$, $U_{A,ro}$

Beispiel - Reaktion:



Hiermit folgt aus Gl. (4.6.9c):

$$\tau_{RR} = c_{A,in} (1+R) \int_{\frac{R}{1+R} U_{A,ex}}^{U_{A,ex}} \frac{dU_A}{(-v_A) k c_{A,in} (1-U_A)} = \frac{1}{(-v_A) k} (1+R) \int_{\frac{R}{1+R} U_{A,ex}}^{U_{A,ex}} \frac{dU_A}{1-U_A} \quad (4.6.10a)$$

oder integriert:

$$(-v_A) k \tau_{RR} \equiv Da_1 = (1+R) \ln \frac{1 - \frac{R}{1+R} U_{A,ex}}{1 - U_{A,ex}} \quad (4.6.10b)$$

Für den Umsatz $U_{A,ex}$ am Austritt des Kreislaufreaktors folgt aus Gl. (4.6.10b)

$$U_{A,ex}(R) \equiv 1 - \frac{c_{A,ex}}{c_{A,in}} = \frac{1 - \exp\left(\frac{Da_1}{R+1}\right)}{\frac{R}{R+1} - \exp\left(\frac{Da_1}{R+1}\right)} \quad \text{mit } Da_1 \equiv (-v_A) k \tau_{RR} \quad (4.6.10c)$$

$$\equiv U_{A,RR} \equiv U_{RR}$$

Infolge $c_{A,ex} = c_{A,ro,ex}$ (\rightarrow Abb. 4.28) folgt aus den Gln. (4.6.5b, c, d):

$$c_{A,ro,in} - c_{A,ro,ex} = \frac{1}{R+1} U_{A,ex} c_{A,in} \quad (4.6.10d)$$

Für den Umsatz $U_{A,ro}$ (*Kreislauf* - Umsatz) zwischen Eintritt ($r_{0,in}$) und Austritt ($r_{0,ex}$) des RR (\rightarrow Abb. 4.28) folgt aus Gln. (4.6.10d), (4.6.6e) [für $\varepsilon = 0$]:

$$U_{A,ro} \equiv 1 - \frac{c_{A,ro,ex}}{c_{A,ro,in}} = \frac{U_{A,ex}}{R(1 - U_{A,ex}) + 1} \quad \text{bzw.} \quad U_{A,ex} = \frac{1+R}{1+RU_{A,ro}} U_{A,ro} \quad (4.6.10e)$$

für $U_{A,ex}$ aus Gl. (4.6.10b) erhält man aus Gl. (4.6.10e):

$$U_{A,ro} = 1 - e^{-\frac{k \tau_{RR}}{1+R}} = 1 - e^{-k \tau_{ro}} \equiv 1 - \frac{c_{A,ro,ex}}{c_{A,ro,in}} \quad (4.6.10f)$$

Folgerungen aus den Gln. (4.6.10c, d, e):

- Wenn $R \rightarrow \infty$ (bzw. groß) dann folgt aus Gl. (4.6.10e) und Gl. (4.6.10c) bzw. aus Gl. (4.6.10f):

$$\lim_{R \rightarrow \infty} U_{A,ro} = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{Da_1}{1 + Da_1 + R} = 0 \quad (4.6.10g)$$

\downarrow
 $e^x \approx 1 + x$

\Rightarrow differentiell kleine *Kreislauf* - Umsätze (*Umsätze pro Durchgang*) bedeuten also:

$$U_{A,ro} \rightarrow 0 \text{ und } c_{A,ro,in} - c_{A,ro,ex} \rightarrow 0 \text{ (aus Gln. (4.6.10d, e))}$$

\rightarrow Differential - Reaktor (RR mit $R \rightarrow \infty$), wertvoller Labor - Reaktor für kinetische Messungen, wenn z.B. dc_i / dt direkt bestimmt werden soll

- aus Gl. (4.6.10c) folgt:

$$c_{A,in} - c_{A,ex} \text{ ist relativ groß, wenn } R \text{ groß}$$

\Rightarrow Verstärkung des Umsatzes wenn R groß

\Rightarrow häufig angewandt bei reaktionskinetischen Untersuchungen, wenn aus thermischen oder kinetischen Gründen *differentiell kleine* Umsätze erforderlich sind

- $\tau_{r0} = \frac{1}{1+R} \tau_{RR} \ll \tau_{RR}$ (\rightarrow Gl.(4.6.9b)), wenn R groß
 $\Rightarrow \bar{u}$ im RR wird erhöht
 \Rightarrow Zunahme des Stoff- und Wärmetransportes
- $A_{P,A}$ wird größer wenn R \uparrow , wenn $U_{A,ex}$ klein gehalten werden muss oder wenn $U_{A,ex}$ klein ist (für $R \leq 1/U_{A,ex} - 1$):
 $A_{P,A} = (1+R) U_{A,ex}(R)$ (4.6.10h)

$$\rightarrow \frac{Da_1}{1+Da_1} \text{ für } R \rightarrow \infty \Rightarrow U_{A,ex}(R) = \text{const. (Gln. (4.6.11a, c))}$$

- Anreicherung inerte Stoffe (z.B. Verunreinigung) oder Reaktionspartner im Überschuss durch Kreislaufführung
 \Rightarrow Entnahme eines Teilstromes an einer Abzweigstelle AS (\rightarrow Abb.4.29) ab und zu erforderlich
- Grenzfall $R \rightarrow 0$ (PFTR bzw. IR):
 aus Gl. (4.6.10c) folgt:

$$U_{A,ex}(R \rightarrow 0) = \frac{1 - \exp(-Da_1)}{-\exp(-Da_1)} = 1 - e^{-Da_1} \quad (4.6.11a)$$

$$\rightarrow U_{A,ex}(R \rightarrow 0) = U_{A,PFTR} \equiv U_{A,IR} \quad (4.6.11b)$$

- Grenzfall $R \rightarrow \infty$ (CSTR bzw. KIK)
 durch Anwendung der näherungsweise Reihenentwicklung $e^x \approx 1+x$ folgt aus Gl. (4.6.10c):

$$x \equiv \frac{Da_1}{R+1} \Rightarrow \lim_{R \rightarrow \infty} x = 0, \text{ d.h. } x \ll 1$$

$$U_{A,ex}(R \rightarrow \infty) \approx \frac{1 - \left(1 + \frac{Da_1}{R+1}\right)}{\frac{R}{R+1} - \left(1 + \frac{Da_1}{R+1}\right)} = \frac{Da_1}{1+Da_1} \quad (4.6.11c)$$

$$\Rightarrow U_{A,ex}(R \rightarrow \infty) = U_{A,CSTR} \quad (4.6.11d)$$

Folgerungen aus Gln.(4.6.11a) bis (4.6.11d):

$R \rightarrow 0$: keine Rückvermischung \rightarrow PFTR (IR) (maximaler) Umsatz bei kleinster Raumzeit

$R \rightarrow \infty$: unendlich große Rückvermischung \rightarrow CSTR (minimaler) Umsatz bei größter Raumzeit

$\Rightarrow R$ (Mischungsparameter) bewirkt verschiedene Grade der Rückvermischung in einem PFTR

\Rightarrow Kreislaufreaktor ist Modell für nicht - ideale Rohrreaktoren(TR)

- Verhalten eines RR in Vergleich zu einer Kaskade aus N CSTR:
 Entsprechend den Gln. (4.6.10c) und Gl. (4.4.11d) wird gesetzt:

$$U_{A,ex}(R) = U_N(N) \quad U_{A,ex} \rightarrow U_{A,RR} \quad (4.6.12a)$$

$$\frac{1 - \exp\left(\frac{Da_1}{R+1}\right)}{\frac{R}{R+1} - \exp\left(\frac{Da_1}{R+1}\right)} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{Da_1}{N}\right)^N} \quad (4.6.12b)$$

$$\Rightarrow R = f(N, Da_1) \quad (4.6.12c)$$

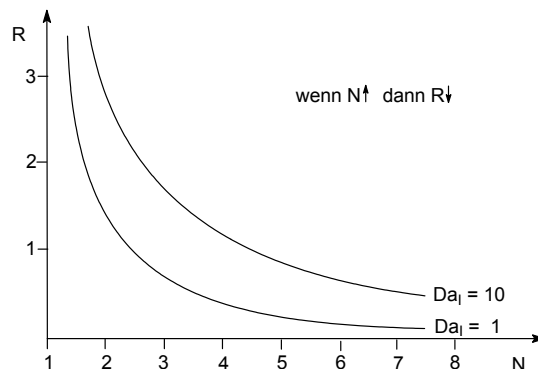


Abb. 4.35 Vergleich zwischen RR und einer Kaskade von N CSTRs:
 Abhängigkeit des Kreislaufverhältnisses R von der Anzahl N der CSTRs,
 wenn $U_{A,RR} = U_N$ gilt

- welche Anzahl N_R von Rückführungen der Reaktionsmasse ist zur Erzielung eines (End-) Umsatzes $U_{A,ex}$ erforderlich, wenn der Kreislauf - Umsatz (Umsatz pro Durchgang) $U_{A,ro} \ll U_{A,ex}$ beträgt?

Es ist:

$$N_R \equiv \frac{\tau_{RR}}{\tau_{RR,ro}} = R + 1 \quad [\text{Gl. (4.6.9b)}] \quad (4.6.13a)$$

Mit Gl. (4.6.10e) folgt aus Gl. (4.6.13a)

$$N_R = R + 1 = \frac{U_{A,ex}(1 - U_{A,ro})}{U_{A,ro}(1 - U_{A,ex})} \quad (4.6.13b)$$

Zahlenbeispiel:

$U_{A,ex}$	$U_{A,ro}$	N_R	R
0.9	0.1	81	80
0.9	0.2	36	35
0.9	0.9	1	0

↑ ↑
 gewünschter Umsatz
 Umsatz pro Durchgang

⇒ je kleiner $U_{A,ro}$ um so größer muss N_R bzw R sein, wenn $U_{A,ex}$ erreicht werden soll

⇒ Vorteil des RR : $U_{A,ro}$ kann klein sein, wenn N_R bzw R groß ist
 je größer R bzw. N_R ist umso *kleiner* kann $U_{A,ro}$ sein

$R \rightarrow \infty : U_{A,ro} \rightarrow 0$
 $U_{A,ex} \rightarrow 1$ bzw. $U_{A,ex} \rightarrow U_{A,CSTR}$
 $R \rightarrow 0 : U_{A,ex} = U_{A,ro}$

4.6.5 Anwendung des RR

- Rückführung (Kreislaufführung) eines Teiles des Reaktionsgemisches (z.B. Produkt VC) unveränderter Zusammensetzung, eventuell über Wärmeübertrager
 ⇒ Erreichen günstiger Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse im Reaktor

Beispiel: (Abb. 4.36) teilweise VC-Rückführung im VC - RR (Produktkreislauf) baut Temperaturspitze in der Nähe des Reaktoreintritts ab.
 Temperaturspitze ist ungünstig, da Katalysator - Desaktivierung eintritt

Nachteile : Einbau einer Pumpe
 geringere Umsätze bei zunehmender Katalysator - Desaktivierung

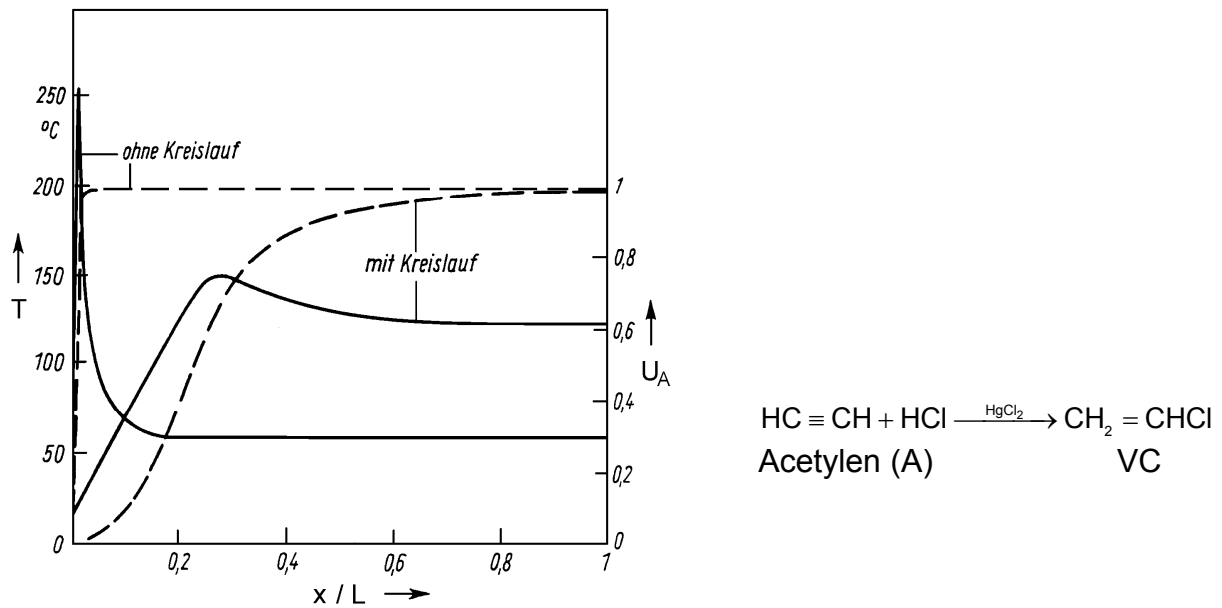


Abb. 4.36 Vergleich axialer Temperatur und Umsatzprofile (Modellrechnungen) im Vinylchloridreaktor mit und ohne Kreislauf

- - - - - Acetylenumsatz U_A
 ————— Reaktionstemperatur T

■ Rückführung von Katalysator und Produkt M

Beispiel: Hydrolyse (Säurekatalyse) von Trichlorethen zu Monochloressigsäure

Rückführung : H_2SO_4 als Katalysator sowie teilweise von Produkt $\text{P} \equiv \text{M}$
 Produktabtrennung : durch Destillation

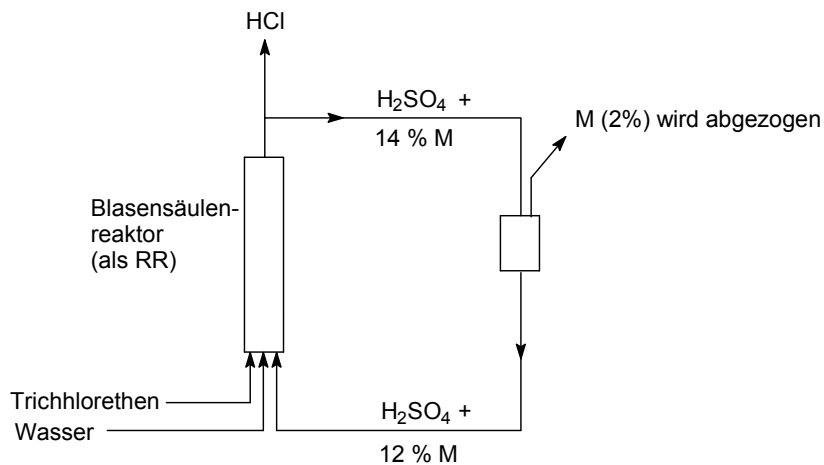
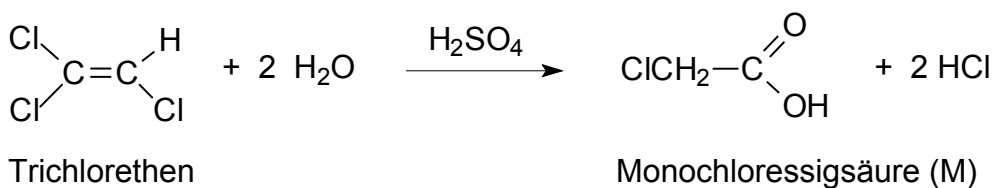


Abb. 4.37 Reaktor mit Kreislauf zur Rückführung von Katalysator (H_2SO_4) und nicht abgetrennter Reaktionsprodukte ($\text{M} \equiv$ Monochloressigsäure)



- Kreislaufführung : Leistung des RR nimmt ab, wenn $R \uparrow$; denn für $R \rightarrow \infty$
ist $U_{A,ex} = U_{A,CSTR}$ (\rightarrow Gl. (4.6.11c, d))
 $U_{A,ex} \equiv U_{A,RR}$

Kreislaufführung wird angewandt, bzw. ist vorteilhaft bei:

- den *meisten* großtechnisch durchgeführten Synthesen, z.B. NH_3 - , Methanolsynthese
- Reaktionen mit Edukt - *Beschleunigung*

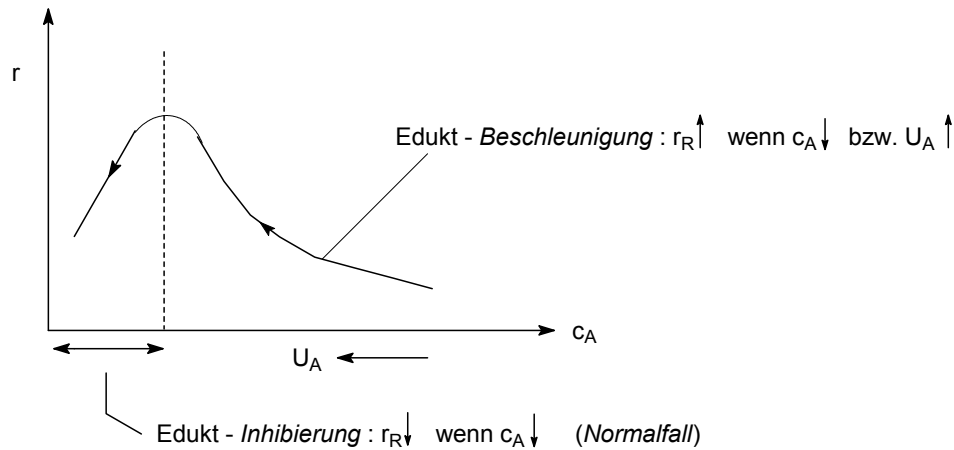


Abb. 4.38 Äquivalentreaktionsgeschwindigkeit r bei Eduktinhibierung und -beschleunigung
z.B.: heterogene und enzymatische Katalyse
 \Rightarrow bevorzugt bei katalytischen Festbett - Reaktoren

- autokatalytischen Reaktionen

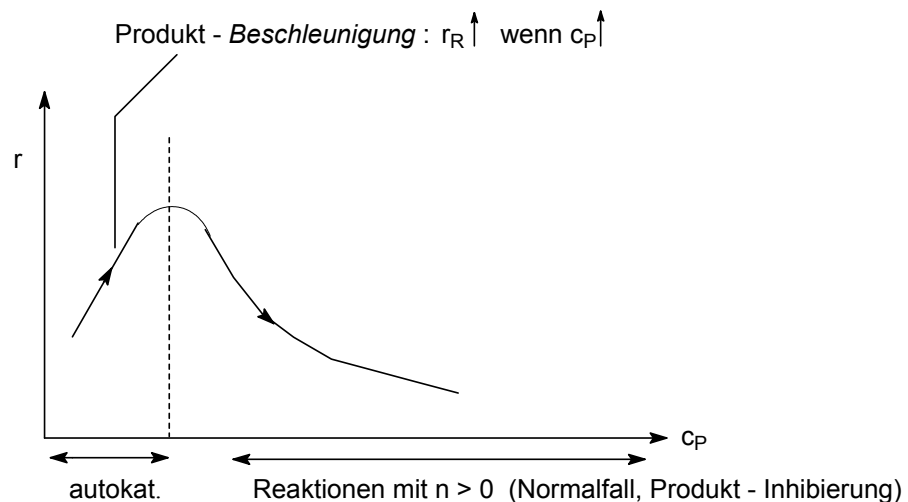
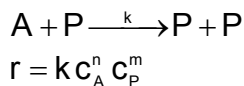


Abb. 4.39 Äquivalentreaktionsgeschwindigkeit r bei autokatalytischen Reaktionen

4.7 Vergleich der verschiedenen Idealreaktoren

3 Grundtypen von Modellreaktoren	abgeleitete Modellreaktoren	Betriebsweise
BR (AIK) CSTR (KIK) PFTR (IR)	SBR Kaskade RR	absatzweise kontinuierlich kontinuierlich

Allgemeingültige Regeln für die Art der Betriebsweise, d.h. batch oder kontinuierlich, können *nicht* aufgestellt werden.

In Folgendem werden einige *Hinweise* gegeben.

4.7.1 Batch - und kontinuierliche Betriebsweise

■ *Batch* - Betrieb (Satz -, Chargen -, oder diskontinuierlicher Betrieb)

Vorteile:

- Anpassung an die Qualität der Einsatz- und Endprodukte sowie den geforderten Durchsatz
- Vorteilhaft bei *großen* Reaktionszeiten t_R bzw. relativ *langsamen* Reaktionen, d.h. bei kurzen Zeiten zum Füllen, Kontrollieren und Entleeren ($t_{tot} \ll t_R$) und für relativ kleine Produktionsraten \dot{m}_p
- häufig bei *Mehrzweckanlagen* (*multi - purpose* - Anlagen), d.h. zur Herstellung vieler unterschiedlicher Chemikalien relativ kleiner Mengen
- zur Herstellung von Spezialprodukten in relativ geringen Stoffmengen bzw. bei relativ kleinen Produktionsraten \dot{m}_p , z.B. in der Pharmaindustrie, Farbstoff - Herstellung
- häufig bei *Bioreaktoren*, z.B. bei Reaktionen die rasch zu Faulprozessen führen oder wenn Kontaminationen zu erwarten sind
- Investitionskosten und Kosten für Hilfsausrüstung sind relativ gering

Nachteile:

- hoher Investitionsaufwand, wenn ein Chargenbetrieb mechanisiert oder automatisiert werden soll
- im Verhältnis zum Fließbetrieb hoher Lohnaufwand bei relativ hohen Anforderungen an eingearbeitetes und aufmerksames Betriebspersonal
- geringe Möglichkeiten der Energieeinsparung durch Wärmeaustausch zwischen Einsatz- und Endprodukten

■ *Semibatch* - Betrieb (Teilfließ-, halbkontinuierlicher Betrieb)

zu Vor- und Nachteilen: s. Kap.4.5.1

Überwiegend Kennzeichen des Batch - Betriebs, wobei jedoch einzelne Komponenten ganz oder teilweise während der Umsetzung kontinuierlich zugegeben werden.

(z.B.: Veresterungsreaktionen: Produkt H_2O wird *ausgetragen*)

Polymerisationsreaktionen: Monomere und / oder Initiatoren werden *zudosiert*

- große Reaktionszeiten t_R verlangen batch-Betrieb
- Schwierigkeiten bei der kontinuierlichen Förderung des dichten oder viskoser Mediums verlangen *batch*-Betrieb (z.B. bei Feststoffen oder Feststoffsuspensionen)
- bessere Steuerung der Reaktion verlangt *Fließbetrieb*
- große Volumina von Gasmengen verlangen *Fließbetrieb*

■ Kontinuierlicher (conti-) Betrieb (Fließ- bzw. stationärer Betrieb)

Vorteile:

- Trend bei neuen Prozessen zur Herstellung von Massenprodukten mit großen Produktionsraten \dot{m}_p
- Die Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck, Konzentration und Dispersionsgrad sind an jedem Ort des Reaktors zeitlich konstant. Somit lässt sich die Anlage bei konstant gehaltenen Sollwerten gut regeln. Die konstant gehaltenen Betriebsbedingungen mit laufender automatischer Kontrolle sichern eine gleich bleibend gute Qualität der Reaktionsprodukte.
- Gasphasen - Reaktionen werden fast alle kontinuierlich durchgeführt
- i. A. geringe Überwachung erforderlich (da stationärer Betrieb)
⇒ für automatische Steuerung gut geeignet
- Die stationäre automatische Betriebsweise senkt die Kosten für das Betriebspersonal und erhöht die Betriebssicherheit mit deren günstigen Auswirkung auf Arbeitsplätze und Umwelt

Nachteile:

- Die Investitionskosten für den mechanisierten und automatisierten Fließbetrieb sind höher als für einen nicht mechanisierten kontinuierlich Betrieb des Reaktors, aber i. A. *geringer* als für den voll mechanisierten Batchbetrieb.
- Die Anpassungsfähigkeit an veränderte Marktverhältnisse ist geringer als beim Batchbetrieb

■ Wirtschaftlichkeits-Diagramme

Kosten: monetary units (MU) (Geldeinheit, z.B. €, \$); bep: break - even point

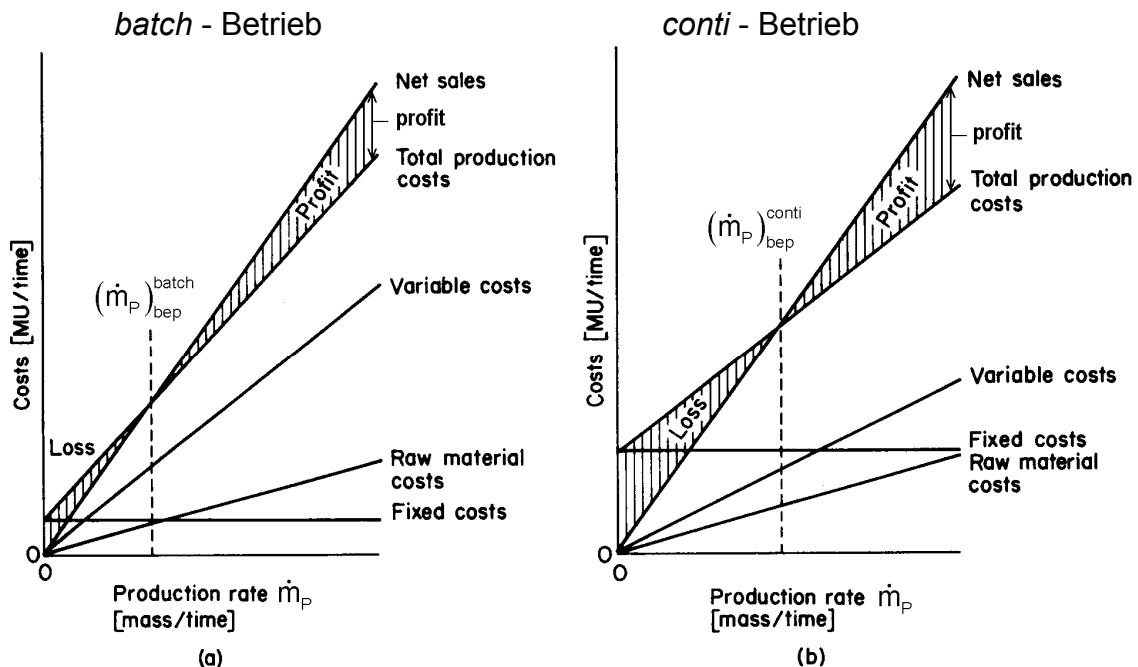


Abb. 4.40 Wirtschaftlichkeitsdiagramme für den *batch* - und *conti* - Betrieb

$$(\dot{m}_p)_{bep}^{batch} \approx 0.3 \text{ bis } 0.5 \dot{m}_{p,max} < (\dot{m}_p)_{bep}^{conti}$$

$$(\dot{m}_p)_{bep}^{conti} \approx 0.5 \text{ bis } 0.85 \dot{m}_{p,max} > (\dot{m}_p)_{bep}^{batch}$$

bei größeren \dot{m}_p : $(\text{Profit})_{conti} > (\text{Profit})_{batch}$, jedoch auch $(\text{loss})_{conti} > (\text{loss})_{batch}$, wenn $\dot{m}_p < (\dot{m}_p)_{bep}^{conti}$

⇒ größere ökonomische Flexibilität bei *batch* - Betrieb als bei *conti* - Betrieb

4.7.2 Grafische Ermittlung von Raumzeiten bzw. Reaktorvolumina

Es wird vorausgesetzt:

$$V = \text{const.}; \dot{V} = \text{const.}, \text{ bzw. } \varepsilon = 0$$

$$\Rightarrow t_{BR} = \tau_{IR}$$

Damit betragen die Reaktionszeit t_{BR} und die Raumzeiten τ_{IR} und τ_{KIK} :

$$t_{BR} = c_{A,0} \int_{U_{A,0}}^{U_{A,ex}} \frac{dU_A}{(-v_A)r(U_A)} \quad \text{s. Gl. (4.1.4c)}$$

$$\tau_{IR} = \frac{V_{IR}}{\dot{V}_{in}} = c_{A,in} \int_{U_{A,in}}^{U_{A,ex}} \frac{dU_A}{(-v_A)r(U_A)} \quad \text{s. Gl. (4.2.2f)}$$

$$\tau_{CSTR} = \frac{V_{CSTR}}{\dot{V}_{in}} = \frac{c_{A,in}}{(-v_A)r(U_A)} U_{A,ex} \quad \text{s. Gl. (4.3.2c)}$$

Grafische Darstellung der *Reaktorgleichungen* (4.1.4c), (4.2.2.f), (4.3.2c) erfolgt in Abb. 4.41:

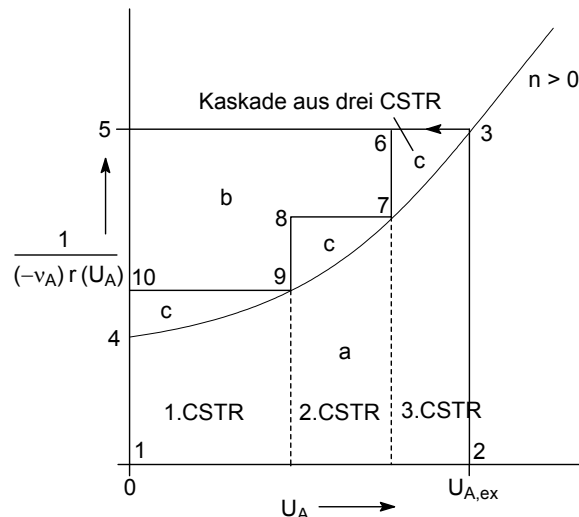


Abb. 4.41 Vergleich der Raumzeiten τ_{IR} und Reaktionszeiten t_{BR} eines PFTR und CSTR mit den Raumzeiten τ_{CSTR} , τ_N einer Kaskade mit $N = 3$ zur Erzielung des Umsatzes $U_{A,ex}$

$$\text{Integralfäche a bzw. 1, 2, 3, 4} : a = \frac{\tau_{IR}}{c_{A,in}} = \frac{t_{BR}}{c_{A,0}} = \frac{V_{IR}}{\dot{V}_{in} c_{A,in}} \quad \text{kleinste Fläche: BR, PFTR}$$

$$\text{Flächen } a + b + 3c \text{ bzw. 1, 2, 3, 5} : a + b + 3c = \frac{\tau_{CSTR}}{c_{A,in}} = \frac{V_{CSTR}}{\dot{V}_{in} c_{A,in}} \gg a \quad \text{größte Fläche: CSTR}$$

$$\text{Flächen } a + 3c \text{ bzw. 1, 2, 3, 6 + 7, 8, 9, 10} : (a + 3c) \hat{=} \tau_N \text{ einer Kaskade mit } N = 3 \text{ CSTR}$$

Entsprechend erhält man für den Vergleich eines PFTR mit einem CSTR bei verschiedenen Reaktionsordnungen n die folgenden Verhältnisse:

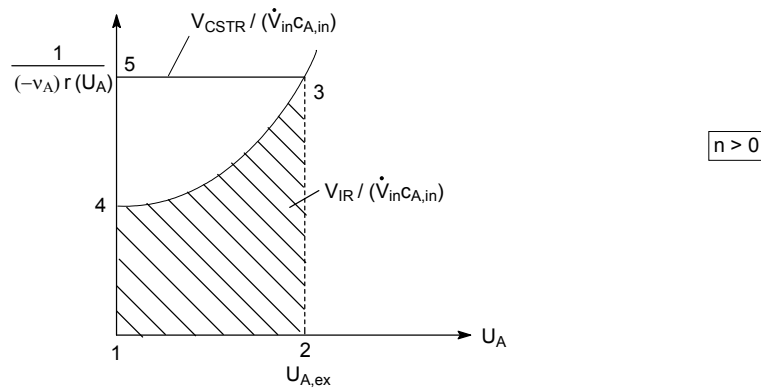


Abb. 4.42 Vergleich der Raumzeiten τ_{IR} bzw. t_{BR} mit der Raumzeit τ_{CSTR} zur Erzielung des Umsatzes $U_{A,ex}$

Integralfläche 1, 2, 3, 4 $\left[V_{IR} / (\dot{V}_{in} c_{A,in}) \right] <$ Rechteckfläche 1, 2, 3, 5 $\left[V_{CSTR} / (\dot{V}_{in} c_{A,in}) \right]$

\Rightarrow für $n > 0$: der PFTR hat die höchste Reaktorkapazität

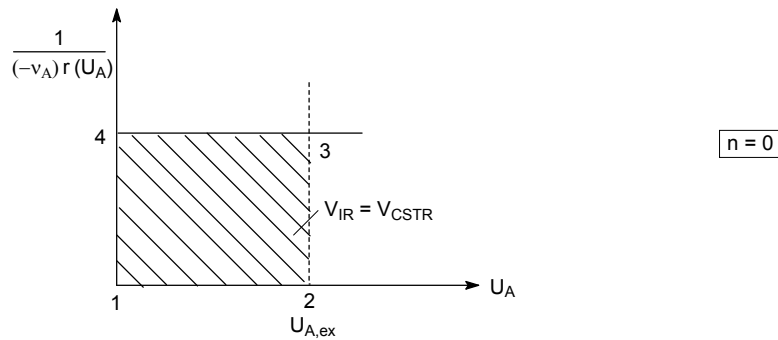


Abb. 4.43 Vergleich der Raumzeiten τ_{IR} bzw. t_{BR} mit der Raumzeit τ_{CSTR} zur Erzielung des Umsatzes $U_{A,ex}$

Integralfläche 1, 2, 3, 4 $\left[V_{IR} / (\dot{V}_{in} c_{A,in}) \right] =$ Rechteckfläche $\left[V_{CSTR} / (\dot{V}_{in} c_{A,in}) \right]$

\Rightarrow für $n = 0$: der PFTR und CSTR haben dieselbe Reaktorkapazität

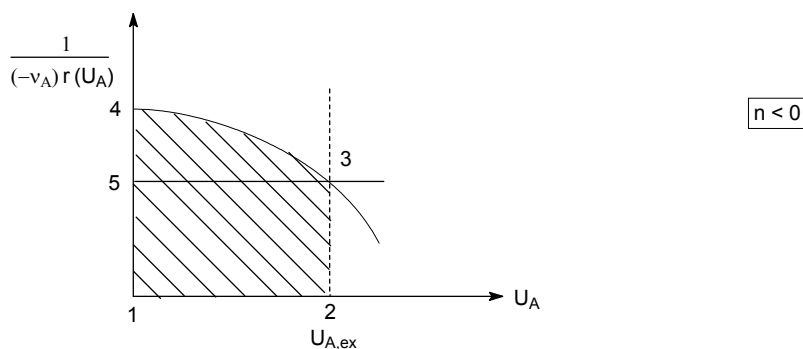


Abb. 4.44 Vergleich der Raumzeiten τ_{IR} bzw. t_{BR} mit der Raumzeit τ_{CSTR} zur Erzielung des Umsatzes $U_{A,ex}$

Integralfläche 1, 2, 3, 4 $\left[V_{IR} / (\dot{V}_{in} c_{A,in}) \right] >$ Rechteckfläche 1, 2, 3, 5 $\left[V_{CSTR} / (\dot{V}_{in} c_{A,in}) \right]$

\Rightarrow für $n < 0$: der CSTR hat die höchste Reaktorkapazität

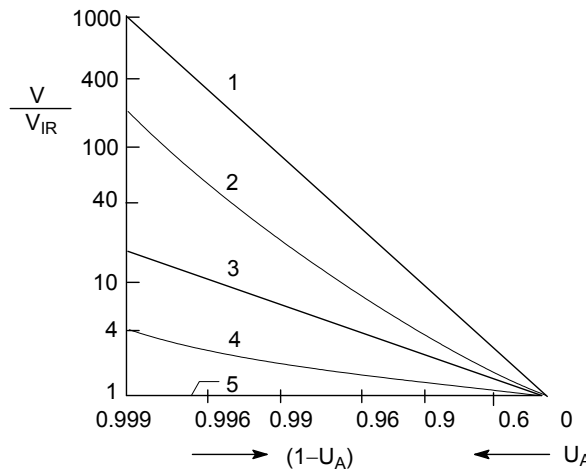
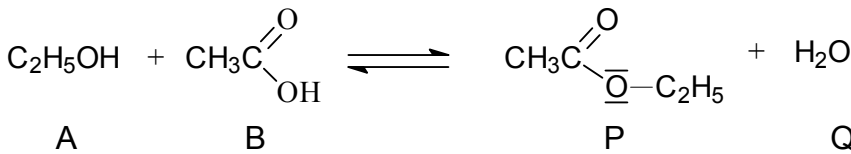


Abb. 4.45 Erforderliche Volumina V der Reaktionsmasse bzw. des Reaktors für isotherme Reaktionen verschiedener Ordnung n in Abhängigkeit vom zu erzielenden Umsatz U_A , s. Berechnungsformeln in Tab. 4.6:

- Kurve 1 : $n = 2$ in einem CSTR ($N = 1$) $\Rightarrow V_{CSTR} / V_{IR}$
- Kurve 2 : $n = 1$ in einem CSTR ($N = 1$) $\Rightarrow V_{CSTR} / V_{IR}$
- Kurve 3 : $n = 0.5$ in einem CSTR ($N = 1$) $\Rightarrow V_{CSTR} / V_{IR}$
- Kurve 4 : $n = 1$ in einer Kaskade von CSTRs ($N = 3$) $\Rightarrow V_{Ka} / V_{IR}$
- Kurve 5 : $n = 0$ in PFTR oder CSTR $\Rightarrow V_{IR} / V_{IR}$ bzw. V_{CSTR} / V_{IR}

Beispiel:



$$r = k \left(c_A c_B - \frac{c_P c_Q}{K} \right)$$

$$k = 7.93 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{kmol s})$$

$$K = 2.93 \equiv \left(\frac{c_P c_Q}{c_A c_B} \right)_{gl}$$

$$\dot{m}_p : \text{Ester - Produktionsrate; } \dot{n}_{A,in} / (-v_A) = \frac{1}{v_p M_p U_A} \dot{m}_p$$

Betriebsweise und Reaktortyp	Ester - Produktionsrate \dot{m}_p [t / d]	Reaktionsvolumen V [m ³]
PFTR (\rightarrow größte Reaktorkapazität) kleinstes Volumen (35m ³)	50	$V_{PFTR} = 35$
SBR	50	42
Kaskade aus 3 CSTR's	50	43
BR	50	52
CSTR (\rightarrow kleinste Reaktorkapazität) größtes Volumen (61m ³)	50	$V_{CSTR} = 61$
CSTR	43	52
BR	50	52
SBR	60	52
Kaskade aus 3 CSTR's	64	52
PFTR	75	52

Tab. 4.5 Berechnete Volumina V der Reaktionsmasse zur Erzielung einer bestimmten Esterproduktion \dot{m}_p nach obiger Reaktion (s. Beispiel)

4.7.3 Berechnungsformeln zur Auslegung isothermer chemischer Reaktoren

Reaktoren Größen	PFTR (IR)	CSTR	Kaskade (Ka) aus N_{ges} CSTRs	Recycle Reaktor (RR)
	$\int_0^{U_{\text{IR}}} \frac{dU_{\text{IR}}}{\Phi^*(U_{\text{IR}})} = Da_1$ <p>mit $Da_1 \equiv \frac{(-v_A) \bar{t}_{\text{IR}} r_0}{c_{A,\text{in}}}$</p>	$\frac{U_{\text{CSTR}}}{\Phi^*(U_{\text{CSTR}})} = Da_1$ <p>mit $Da_1 \equiv \frac{(-v_A) \bar{t}_{\text{CSTR}} r_0}{c_{A,\text{in}}}$</p>	$\left[(1 - U_{\text{Ka}})^{\frac{-1}{N_{\text{ges}}}} - 1 \right] \frac{1 - U_{\text{Ka}}}{\Phi^*(U_{\text{Ka}})} = \frac{Da_1}{N_{\text{ges}}}$ <p>mit $Da_1 \equiv \frac{(-v_A) \bar{t}_{\text{Ka}} r_0}{c_{A,\text{in}}}$</p>	$(1+R) \int_{\frac{R}{1+R} U_{\text{RR}}}^{U_{\text{RR}}} \frac{dU_{\text{RR}}}{\Phi^*(U_{\text{RR}})} = Da_1$ <p>mit $Da_1 \equiv \frac{(-v_A) \bar{t}_{\text{RR}} r_0}{c_{A,\text{in}}}$</p>
Reaktionsvolumen V $n = 1; \varepsilon = 0$ für $r_0 = k c_{A,\text{in}}$, $\Phi = 1 - U$, und $\bar{t}_{\text{IR}} = \tau_{\text{IR}}$	$V_{\text{IR}} = \frac{\dot{n}_{A,\text{in}}}{(-v_A) r_0} \int_0^{U_{\text{IR}}} \frac{dU_{\text{IR}}}{\Phi(U_{\text{IR}})}$ $V_{\text{IR}} = \frac{\dot{m}_P}{v_P \tilde{M}_P r_0 U_{\text{IR}}} \ln \frac{1}{1 - U_{\text{IR}}}$ $V_{\text{IR}} = \dot{V}_{\text{in}} (1 + \varepsilon U_A) \bar{t}_{\text{R}}$	$V_{\text{CSTR}} = \frac{\dot{n}_{A,\text{in}} U_{\text{CSTR}}}{(-v_A) r_0 \Phi(U_{\text{CSTR}})}$ $V_{\text{CSTR}} = \frac{\dot{m}_P}{v_P \tilde{M}_P r_0 (1 - U_{\text{CSTR}})}$	$V_{\text{Ka}} = \frac{\dot{m}_P N_{\text{ges}} \left[(1 - U_{\text{Ka}})^{\frac{-1}{N_{\text{ges}}}} - 1 \right]}{v_P \tilde{M}_P r_0 U_{\text{Ka}}}$	$V_{\text{RR}} = \frac{\dot{n}_{A,\text{in}}}{(-v_A) r_0} (1+R) \int_{\frac{R}{1+R} U_{\text{RR}}}^{U_{\text{RR}}} \frac{dU_{\text{RR}}}{\Phi(U_{\text{RR}})}$ $V_{\text{RR}} \equiv \tau_{\text{RR}} \dot{V}_{\text{in}}$ $= \frac{\dot{V}_{\text{in}}}{(-v_A)_{\text{IR}}} (1+R) \ln \frac{1 - \frac{R}{1+R} U_{\text{RR}}}{1 - U_{\text{RR}}}$
Raumzeit τ $n = 1$ $\varepsilon = 0; \bar{t}_{\text{IR}} = \tau_{\text{IR}}$ mit $\Phi = 1 - U$	$\tau_{\text{IR}} = \frac{c_{A,\text{in}}}{(-v_A) r_0} \int_0^{U_{\text{IR}}} \frac{dU_{\text{IR}}}{\Phi(U_{\text{IR}})}$ $\tau_{\text{IR}} = \frac{1}{(-v_A) k} \ln \frac{1}{1 - U_{\text{IR}}}$	$\tau_{\text{CSTR}} = \frac{c_{A,\text{in}} U_{\text{CSTR}}}{(-v_A) r_0 \Phi(U_{\text{CSTR}})}$ $\tau_{\text{CSTR}} = \frac{1}{(-v_A) k} \frac{U_{\text{CSTR}}}{1 - U_{\text{CSTR}}}$	$\tau_{\text{Ka}} = \frac{(1 - U_{\text{Ka}}) c_{A,\text{in}} N_{\text{ges}}}{(-v_A) r_0 \Phi(U_{\text{Ka}})} \left[(1 - U_{\text{Ka}})^{\frac{-1}{N_{\text{ges}}}} - 1 \right]$ $\tau_{\text{Ka}} = \frac{N_{\text{ges}}}{(-v_A) k} \left[(1 - U_{\text{Ka}})^{\frac{-1}{N_{\text{ges}}}} - 1 \right]$	$\tau_{\text{RR}} = \frac{c_{A,\text{in}}}{(-v_A) r_0} (1+R) \int_{\frac{R}{1+R} U_{\text{RR}}}^{U_{\text{RR}}} \frac{dU_{\text{RR}}}{\Phi(U_{\text{RR}})}$ $\tau_{\text{RR}} = \frac{1+R}{(-v_A) k} \ln \frac{1 - \frac{R}{1+R} U_{\text{RR}}}{1 - U_{\text{RR}}}$ $\tau_{\text{to}} = \frac{1}{1+R} \tau_{\text{RR}}$

Tab. 4.6 Berechnungsformeln für isotherme *kontinuierliche* Idealreaktoren PFTR, CSTR, RR im *stationären* Zustand; *Ausdehnungszahl* ε nach Gl. (4.1.5b) : für $\varepsilon = 0$ gilt $\Phi^*(U) = \Phi(U)$ und $\bar{t} = \tau$.

Reaktoren	PFTR (IR)	CSTR	Kaskade aus N_{ges} CSTRs	Recycle Reaktor (RR)
Größen Umsatz U $n = 1, \varepsilon = 0$ $\Phi = 1 - U$ $n = 2$ für $\Phi \equiv (1 - U)^2$ und $r_0 = k c_{A,\text{in}}^2$	$U_{\text{IR}} = 1 - \exp(-Da_1)$ mit $Da_1 \equiv (-v_A)k \tau_{\text{IR}}$ $U_{\text{IR}} = \frac{Da_1}{1 + Da_1}$ mit $Da_1 \equiv (-v_A)k \tau_{\text{IR}} c_{A,\text{in}}$	$U_{\text{CSTR}} = \frac{Da_1}{1 + Da_1}$ mit $Da_1 \equiv (-v_A)k \tau_{\text{CSTR}}$ $U_{\text{CSTR}} = 1 + \frac{1}{2Da_1} (1 - \sqrt{1 + 4Da_1})$ mit $Da_1 \equiv (-v_A)k \tau_{\text{CSTR}} c_{A,\text{in}}$	$1 - U_{\text{Ka}} = \left(1 + \frac{\Phi(U_{\text{Ka}}) Da_1}{1 - U_{\text{Ka}} N_{\text{ges}}} \right)^{-N_{\text{ges}}}$ $1 - U_{\text{Ka}} = \left(1 + \frac{Da_1}{N_{\text{ges}}} \right)^{-N_{\text{ges}}}$ mit $Da_1 \equiv (-v_A)k \tau_{\text{Ka}}$ $1 - U_{\text{Ka}} = \left(1 + (1 - U_{\text{Ka}}) \frac{Da_1}{N_{\text{ges}}} \right)^{-N_{\text{ges}}}$ mit $Da_1 \equiv (-v_A)k \tau_{\text{Ka}} c_{A,\text{in}}$	$U_{\text{RR}} = \frac{1 - \exp\left(\frac{Da_1}{1 + R}\right)}{\frac{R}{1 + R} - \exp\left(\frac{Da_1}{1 + R}\right)}$ mit $Da_1 \equiv (-v_A)k \tau_{\text{RR},\text{in}}$ und für $n=1$: $U_{\text{ro}} = 1 - \exp(-k \tau_{\text{RR},\text{ro}}) = \frac{U_{\text{RR}}}{R(1 - U_{\text{RR}}) + 1}$
mittlere Verweilzeit \bar{t} $\Phi^* \equiv (1 + \varepsilon U)\Phi$ $n = 1, \varepsilon \neq 1$ $\bar{t}_{\text{IR}} = \frac{c_{A,\text{in}}}{(-v_A)r_0} Da_1$	$\bar{t}_{\text{IR}} = \frac{c_{A,\text{in}}}{(-v_A)r_0} \int_0^{U_{\text{IR}}} \frac{dU_{\text{IR}}}{\Phi^*(U_{\text{IR}})}$	$\bar{t}_{\text{CSTR}} = \frac{\tau_{\text{CSTR}}}{1 + \varepsilon U_{\text{CSTR}}} \quad \text{oder}$ $\bar{t}_{\text{CSTR}} = \frac{1}{(-v_A)k} \frac{U_{\text{CSTR}}}{(1 - U_{\text{CSTR}})(1 + \varepsilon U_{\text{CSTR}})}$	$\bar{t} \equiv \tau_{N_{\text{ges}}} = \tau_{\text{Ka}} / N_{\text{ges}}$	$\bar{t} \equiv \tau_{\text{RR}}$

Fortsetzung Tab. 4.6

Reaktoren	BR	SBR
Größen	$\int_0^{U_{BR}} \frac{dU_{BR}}{\Phi^*(U_{BR})} = Da_1$ <p>mit $Da_1 \equiv \frac{(-v_A)t_{BR}r_0}{c_{A,0}}$</p>	$\frac{1}{\theta_S} \int_0^{U_{SBR}} \frac{dU_{SBR}}{\Phi^*(U_{SBR}, \theta_S)} = Da_1$ <p>mit $Da_1 \equiv \frac{(-v_A)V_{BR}r_{0,BR}}{\dot{n}_{A,d}} = \frac{(-v_A)r_{0,BR}t_d V_{BR}}{n_{A,d}}$</p>
Reaktionszeit t_R $V = V_{in}(1 + \varepsilon U)$ $\Phi^* = (1 + \varepsilon U)\Phi(U)$ $\varepsilon = 0$ $\Phi^*(U) = \Phi(U)$ $n = 1$ für $r_0 = k c_{A,0}$ und $\Phi = (1 - U)$	$t_{BR} = \frac{n_{A,0}}{(-v_A)r_0} \int_0^{U_{BR}} \frac{dU_{BR}}{\Phi^*(U_{BR})}$ $t_{BR} = \frac{c_{A,0}}{(-v_A)r_0} \int_0^{U_{BR}} \frac{dU_{BR}}{\Phi(U_{BR})}$ $t_{BR} = \frac{1}{(-v_A)k} \ln \frac{1}{1 - U_{BR}}$	$U_{SBR}(\theta_S) = \frac{1}{Da_1} [(Da_1 \theta_S - 1) + \exp(-Da_1 \theta_S)]$ <p>mit $\theta_S \equiv t_{SBR} / t_d$</p>
Umsatz U $n = 1 ; \varepsilon = 0$ $n=2, \varepsilon=0$ für $r_0 = k c_{A,0}^2$ und für $\Phi = (1 - U)^2$	$U_{BR} = 1 - \exp(-Da_1)$ <p>mit $Da_1 \equiv (-v_A)k t_{BR}$</p> $U_{BR} = \frac{Da_1}{1 + Da_1}$ <p>mit $Da_1 \equiv (-v_A)k t_{BR} c_{A,0}$</p>	$U_{SBR}(\theta_S = 1) = \frac{Da_1 + \exp(-Da_1) - 1}{Da_1}$ <p>mit $Da_1 \equiv (-v_A)k t_d$</p> $U_{SBR}(\theta_S = 1) = 1 - \left[\exp\left(\frac{-Da_1}{2}\right) + \sqrt{\frac{\pi Da_1}{2}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{Da_1}{2}}\right) \right]^{-1}$ <p>mit $Da_1 \equiv (-v_A)k t_d n_{B,0} / V_{BR}$</p>
Reaktionsvolumen V $\dot{m}_P = \bar{n} \tilde{M}_P$: vorgegeben	$V_{BR} = \frac{(-v_A) \bar{m}_P (t_{BR} + t_{tot})}{v_P \bar{M}_P c_{A,0} U_{BR}}$	$V_{SBR} = V_{BR} \frac{1 + \delta \theta_S}{1 + \delta}$ <p>mit $\delta \equiv \frac{V_{BR} - V_0}{V_0}$</p>

Tab. 4.7 Berechnungsformeln für isotherme *Batch*-Idealreaktoren Br, SBR im *instationären* Zustand;
Volumenzunahmefaktor δ : nach Gl. (4.5.4k); für $\varepsilon = 0$ gilt $\Phi^*(U) = \Phi(U)$

4.7.3.1 Diskussion der Umsätze

Wie bereits in Kap. 4.3.4 (Folgerungen) behandelt und in Tab. 4.4 für den CSTR sowie in Tab. 4.2 für den PFTR bzw. BR sowie in Tab.4.6, 4.7 zusammengestellt lässt sich der Umsatz U eines isothermen Idealreaktors darstellen als:

$$U = f[\text{Da}_1(\tau \text{ bzw. } t_R), r_0[k(T), c_{A,in}^n], \Phi(U), \lambda_E, \text{stoffliche Vermischung}] \quad (4.7.1a)$$

■ Analogie zwischen PFTR und BR

Wie bereits in Kap. 4.1.3 (Bemerkungen) ausgeführt, können alle Formeln des PFTR (IR) für den BR übernommen werden, wenn in der *Damköhler* - Zahl Da_1 anstelle der Raumzeit τ_{IR} die Reaktionszeit t_{BR} verwendet wird. Für die Berechnung der Umsätze U_{IR} und U_{BR} gilt dann nach den Gln. (4.2.7e) und (4.1.12d) für alle Geschwindigkeitsgleichungen:

die allgemeine Funktion $\Phi(U)$ in Gl. (4.7.1a) kann näherungsweise mit dem "modellreduzierten" Ansatz

$$\Phi(U) = (1 - U)^{n_{\text{eff}}} \quad (4.7.1b)$$

erfolgen. Hierin bedeutet n_{eff} eine effektive Reaktionsordnung, die an die exakte Funktion $\Phi(U)$ angepasst werden muss. Diese Näherung ist zur Diskussion der grundsätzlichen Zusammenhänge geeignet, wird aber insbesondere bei *sehr hohen* Umsätzen zu ungenau:

für den PFTR:

$$\int_0^{U_{IR}} \frac{dU_{IR}}{\Phi(U_{IR})} = \text{Da}_1 \quad (\text{s. Gl. 4.2.7e}) \quad (4.7.2a)$$

$$\text{mit } \text{Da}_1 \equiv \frac{(-v_A)\tau_{IR}}{c_{A,in}} r_0 \quad (4.7.2b)$$

und für den BR:

$$\int_0^{U_{BR}} \frac{dU_{BR}}{\Phi(U_{BR})} = \text{Da}_1 \quad (\text{s. Gl. 4.1.12d}) \quad (4.7.3a)$$

$$\text{mit } \text{Da}_1 \equiv \frac{(-v_A)t_{BR}}{c_{A,0}} r_0 \quad (4.7.3b)$$

● Bemerkungen / Folgerungen

- an die Stelle des *zeitlichen* Nacheinanders (t_{BR}) beim BR tritt beim PFTR das *örtliche* Hintereinander

$$\left(\tau_{IR} = \frac{L}{u} \sim x \right)$$

- Verhalten eines isothermen PFTR im technischen Maßstab kann durch *Laborversuche* im isothermen BR simuliert werden
- *explizite* Berechnungsformeln für Reaktionen der Ordnungen $n=1$, $n=2$ entsprechend den *impliziten* Gln. (4.7.2a), (4.7.3a) und sind in der Tab 4.6 und 4.7 enthalten. Hierzu wurden die *exakten* Ansätze $\Phi(U)$ nach Tab. 4.2 verwendet.

■ Vergleich zwischen PFTR und CSTR

● Einfluss der *stofflichen Vermischung*

Es werden die Umsätze U_{IR} und U_{CSTR} am Beispiel einer effektiven Reaktionsordnung $n_{\text{eff}} = 1$ berechnet zu (\rightarrow Tab. 4.6):

$$U_{IR}(\text{Da}_1) = 1 - \exp(-\text{Da}_1) \quad (4.7.4a)$$

und

$$U_{CSTR}(Da_1) = \frac{Da_1}{1 + Da_1} \tag{4.7.4b}$$

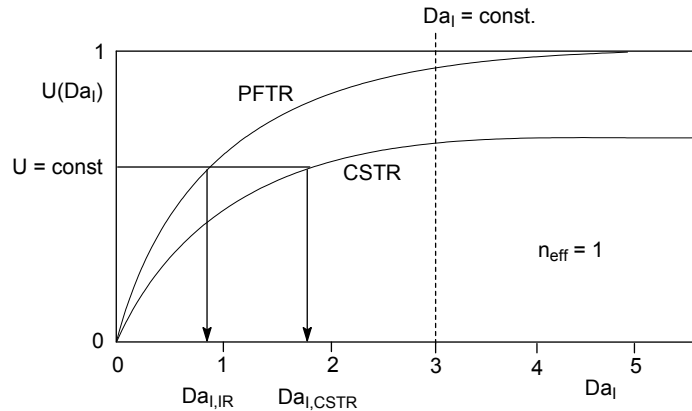


Abb. 4.46 Umsätze U_{IR} , U_{CSTR} für die effektive Reaktionsordnung $n_{eff} = 1$

- Folgerungen

▲ bei $Da_1 = \text{const.}$ gilt allgemein für alle Formalkinetiken mit $n_{eff} > 0$:

$$U_{CSTR} < U_{IR}$$

(4.7.4c)

Ursache: die Edukte werden im CSTR beim Zulauf (Reaktoreintritt) mit Produkt vermischt und sind damit *verdünnt*

⇒ die *Vermischung* im CSTR führt also zu einer Umsatz - *Erniedrigung*.

Im *idealen* Rohrreaktor PFTR findet *keine axiale* Vermischung statt (Rückvermischung = 0)

▲ dieser Vermischungseffekt nimmt mit wachsender Reaktionsordnung n_{eff} zu, d. h. $U_{CSTR} \downarrow$:

dazu bildet man das Verhältnis $\frac{Da_{1,CSTR}}{Da_{1,IR}} > 1$ in Abhängigkeit von n_{eff} und U

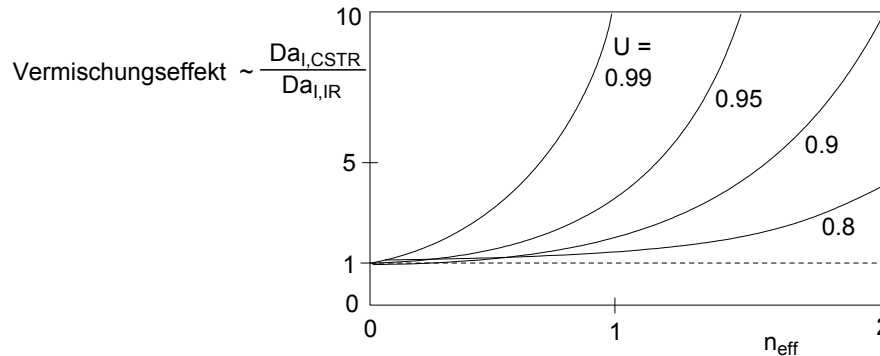


Abb. 4.47 Verhältnis der *Damköhler* - Zahlen $Da_{1,CSTR}$ und $Da_{1,IR}$, das zu gleichen Umsätzen $U_{CSTR} = U_{IR} \equiv U$ führt, in Abhängigkeit von n_{eff}

$$\frac{Da_{1,CSTR}}{Da_{1,IR}} \equiv \frac{\tau_{CSTR}}{\tau_{IR}} > 1 \quad \text{bedeutet:}$$

im CSTR ist zum Erreichen eines gleich großen Umsatzes ($U_{CSTR} = U_{IR} \equiv U$) eine längere Raumzeit $\tau_{CSTR} > \tau_{IR}$ erforderlich als im PFTR. Je größer der Quotient der *Damköhler* - Zahlen umso länger ist der Zeitbedarf τ_{CSTR} zum Erreichen des Umsatzes $U_{CSTR} \equiv U_{IR} \equiv U$:

⇒ je intensiver der Vermischungseffekt (je *größer Verdünnungseffekt*) im CSTR ist, umso größer ist

$$\text{das Verhältnis } \frac{Da_{1,CSTR}}{Da_{1,IR}} \gg 1$$

⇒ aus Abb. 4.47 ist zu erkennen, dass das Verhältnis der *Damköhler* - Zahlen insbesondere bei großen n_{eff} und höheren Umsätzen sehr groß ist.

⇒ insbes. bei $n_{eff} > 1$ und Umsätzen $U \geq 0.8$ ist der Vermischungseffekt sehr groß, da

$$\frac{Da_{1,CSTR}}{Da_{1,IR}} \gg 1 \quad \text{bzw.} \quad \tau_{CSTR} \gg \tau_{IR} \quad \text{zur Erzielung des gleichen Umsatzes } U_{CSTR} = U_{IR}$$

⇒ zur Erzielung hoher Umsätze sind *CSTR - ähnliche* Reaktoren infolge ihres intensiven Vermischungsverhältnisses *ungeeignet*

- ⇒ der „Dennoch - Einsatz CSTR“ - ähnlicher Reaktoren hat verschiedene *technische* oder *reaktionsspezifische* Gründe:
- *thermische* Beherrschung des Reaktors (CSTR) infolge der intensiven Durchmischung der Reaktionsmasse und auch wegen der geringeren Umsätze ist einfacher als im PFTR
 - Aufrechterhalten von Suspensionen oder Emulsionen
 - selektives Ausschleusen eines Produktes bei reversiblen Reaktionen
 - Einhalten einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit r_{brutto} im *gesamten* Reaktor, z.B. bei bestimmten Polymerisationsreaktionen

■ Rohrreaktor (PFTR)

wenn die erwähnten „Dennoch - Einsatz“ - Gründe *keine* entscheidende Rolle spielen, dann gilt:

kontinuierliche Reaktoren vom PFTR - Typ sind dem CSTR überlegen, da sie bei sonst gleichen Betriebsbedingungen bei wesentlich kleinerer Raumzeit $\tau_{IR} \ll \tau_{CSTR}$ den gleichen Umsatz wie im CSTR erreichen:

oder anders formuliert:

bei gleicher Raumzeit $\tau_{IR} = \tau_{CSTR}$ werden in PFTR - ähnlichen Reaktoren sehr viel höhere Umsätze erreicht als im CSTR;

allerdings gilt:

im Bereich *hoher* Umsätze wird U_{IR} erheblich durch n_{eff} beeinflusst.

- es wird $U_{IR}(Da_I, n_{eff})$ nach Tab. 4.2 mit $\Phi(U_{IR}) = (1 - U_{IR})^{n_{eff}}$ berechnet:

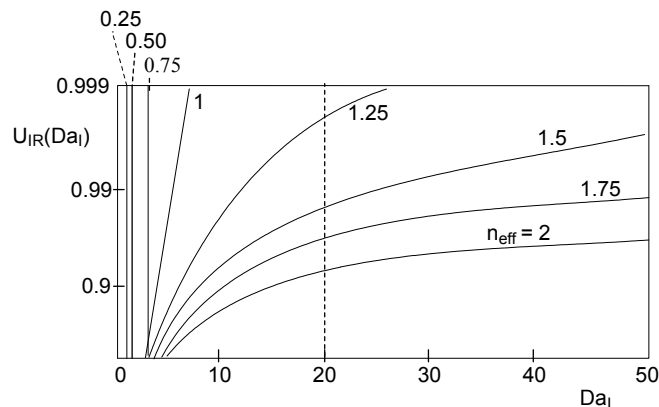
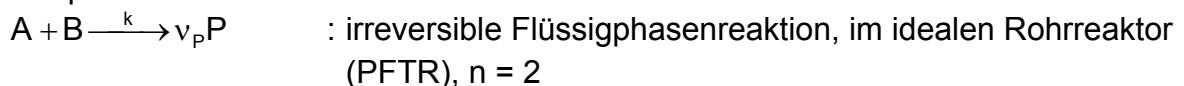


Abb. 4.48: Umsatz - Abhängigkeit $U_{IR}(Da_I)$ für verschiedene Parameter n_{eff}

- Folgerungen
 - ⇒ für höhere n_{eff} - Werte nimmt der Umsatz U_{IR} bei $Da_I = const.$ mit wachsendem n_{eff} stark ab
 - ⇒ im Bereich sehr hoher Umsätze U_{IR} ändert sich U_{IR} sehr viel stärker durch Änderung von n_{eff} als durch Da_I
 - ⇒ bei Reaktionen höherer Ordnung lässt sich n_{eff} (sollte möglichst *klein* sein) durch die Wahl der *Zulaufzusammensetzung* λ_E beeinflussen (→ Abb. 3.7)

● Beispiel



$\nu_A = \nu_B = -1$

$r = k C_A C_B$

- gegeben : $k(T), \tau_{IR}$

$C_{ges,in} = C_{A,in} + C_{B,in}$ (4.7.5a)

$\lambda_E = \frac{\nu_B C_{A,in}}{\nu_A C_{B,in}} = \frac{C_{A,in}}{C_{B,in}}$ (4.7.5b)

⇒ $Da_I = (-\nu_A) k C_{B,in} \tau_{IR}$

oder mit $c_{B,in} = \frac{c_{ges,in}}{1 + \lambda_E}$ [folgt aus den Gln. (4.7.5a, b)]

$$Da_I = \frac{k c_{ges,in} \tau_{IR}}{1 + \lambda_E} \quad (4.7.5c)$$

oder mit den *vorliegenden* Reaktionsbedingungen:

$$Da_I = \frac{78}{1 + \lambda_E} \quad (4.7.5d)$$

- gesucht : $U_{IR}(Da_I, \lambda_E)$
nach Tab. 4.2, Nr.7 bzw Nr.5 ist für $\lambda_E = 1$:

$$U_{IR}(Da_I) = \frac{Da_I}{1 + Da_I} \quad (4.7.6a)$$

und für $\lambda_E \neq 1$:

$$U_{IR}(Da_I) = \frac{a - 1}{a - \lambda_E} \quad (4.7.6b)$$

$$\text{mit } a \equiv \exp[(1 - \lambda_E) Da_I] \quad (4.7.6c)$$

- Ergebnisse:

$$\lambda_E = 1$$

aus Gl. (4.7.5d) folgt:

$$Da_I = 39$$

aus Gl. (4.7.6a) folgt:

$$U_{IR} = U_A = 0.975 \quad \text{und} \quad U_B = \lambda_E U_A = U_A$$

$$\Rightarrow c_A = (1 - U_{IR}) c_{ges,in} \quad \text{und} \quad c_B = (1 - U_{IR}) c_{ges,in}$$

$$\Rightarrow \frac{c_A}{c_{ges,in}} = 0.025 \quad \text{und} \quad \frac{c_B}{c_{ges,in}} = 0.025$$

2.5 Mol % A

im Reaktorausritt

2.5 Mol % B

im Reaktorausritt

\Rightarrow der Reaktorablauf enthält also noch jeweils 2.5 Mol % der Rohstoffe A *und* B und folglich 95 Mol % Produkt.

infolge $c_{A,in} = c_{B,in}$ ist auch $c_A = c_B$, so dass sich stöchiometrisch ergibt (stöchiometrische Bilanz):

$$c_{ges,in} = c_P + 2c_A$$

oder

$$c_P = c_{ges,in} - 2c_A = 0.95 c_{A,in}$$

95 Mol % Produkt P

im Reaktorausritt

$\lambda_E = 0.95$ [es hätte auch $\lambda_E > 1$ gewählt werden können, dann wäre nicht A, sondern B *Unterschusskomponente*]

aus Gl. (4.7.5b) folgt:

$$c_{A,in} = 0.95 c_{B,in} \quad (5 \text{ Mol \% } \textit{Überschuss an B})$$

⇒ aus Gl. (4.7.5d):

$$Da_1 = \frac{78}{1.95} = 40$$

also nur sehr geringe Änderung von Da_1 im Vergleich zu Da_1 bei $\lambda_E = 1$

⇒ aus Gln. (4.7.6b, 4.7.6c) folgt für den Umsatz U_{IR} der *Unterschussskomponente A*:

$$U_{IR}(Da_1, \lambda_E) = \frac{e^2 - 1}{e^2 - 0.95} = 0.992$$

d.h. *Unterschussskomponente A* wird praktisch *vollständig* umgesetzt

⇒ im Reaktoraustritt befinden sich jetzt nur noch 5 Mol % *nicht umgesetzte Überschussskomponente B* (jedoch *kein* Edukt A) und somit ebenfalls ca. 95 Mol % Produkt P.

⇒ die absolute Produktmenge an Produkt P ändert sich durch Variation von λ_E also praktisch nicht.

Es *ändert* sich jedoch die Zusammensetzung und damit die *Aufarbeitung* der ablaufenden Reaktionsmasse: es liegt *eine* Überschussskomponente (hier B) vor, um U_{IR} zu erhöhen

→ technisch wird meist ein *Überschuss* der *einfacher* abzutrennenden Komponente, hier B gewählt, da die Abtrennung dieser Überschussskomponente i. A. wesentlich einfacher ist *als die Abtrennung mehrerer* Komponenten (die bei kleineren U_A vorlägen)

⇒ die Reaktionstechnik muss stets den Zusammenhang mit verschiedenen insbes. *thermischen Grundoperationen* der Prozessführung berücksichtigen

- Vergleich der Umsätze U_A von SBR, BR (bzw. PFTR) und CSTR für Reaktion 2. Ordnung ($n = 2$) und $\lambda_E = 1$ sowie für $\delta = 0$ ergibt sich für den *SBR*:

$$U_A(\theta_S = 1, Da_1) = 1 - \left[e^{-Da_1/2} + \sqrt{\frac{\pi Da_1}{2}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{Da_1}{2}}\right) \right]^{-1} \quad (4.5.11b)$$

$$\approx 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi Da_1}} \quad \text{für } Da_1 > 6 \quad (4.5.11c)$$

für den *BR* und *PFTR* (→ Tab. 4.7, 4.6):

$$U_A(Da_1) = \frac{Da_1}{1 + Da_1}, \quad \text{d.h. } U_{BR} = U_{IR} \text{ für } n=2 \quad (4.7.7)$$

für den *CSTR* :

$$U_A(Da_1) = 1 + \frac{1}{2Da_1} (1 - \sqrt{1 + 4Da_1}) \quad (4.7.8)$$

Grafische Darstellung der Umsätze $U_A(Da_i)$ für den SBR, BR, PFTR und CSTR nach den Gln. (4.5.11b, c), (4.7.7) und (4.7.8)

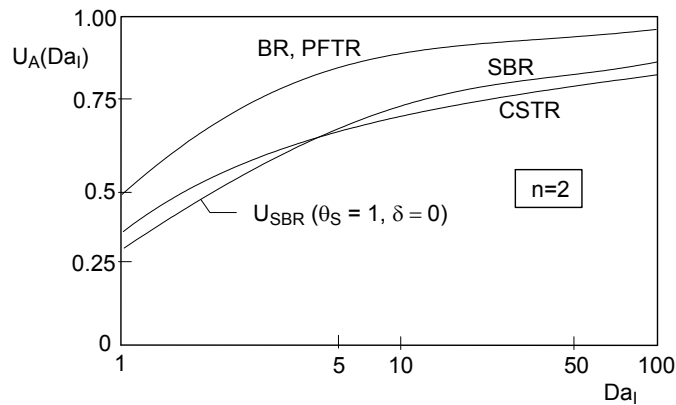
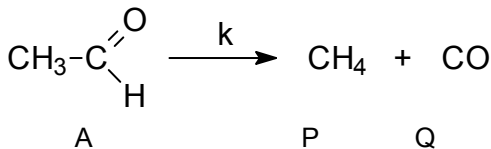


Abb. 4.49 Vergleich des (relativen) Umsatzes U_A von SBR, BR, PFTR und CSTR bei einer Reaktion 2. Ordnung ($n = 2$) und stöchiometrischen Einsatz ($\lambda_E = 1$) der Edukte; ($\theta_S = 1$: bedeutet am Ende der Dosierphase) entsprechend den Gln. (4.5.11b, c, 4.7.7 und 4.7.8)

Folgerungen aus Abb. 4.49:

- $U_{A,CSTR}(Da_i) \approx U_{A,SBR}(Da_i) \Rightarrow$ bei geringen Änderungen des Volumens der Reaktionsmasse, d.h. bei $\delta \rightarrow 0$ sowie bei "normalen" Geschwindigkeitsgleichungen lässt sich der Umsatz $U_{SBR}(\theta_S = 1)$ in einem SBR bei $n = 2$ mit guter Näherung aus einer *Ersatzberechnung* über den Umsatz U_{CSTR} in einem CSTR ermitteln
- $U_{A,SBR}(Da_i) \approx U_{A,CSTR}(Da_i) < U_{A,BR}$

4.7.4 Anwendung der Berechnungsformeln für die drei Idealreaktoren am Beispiel der thermischen Zersetzung von Acetaldehyd



$$n_{\text{ges}} = n_P + n_Q \equiv n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}}$$

$$v_A = -1 \tag{1a}$$

$$n_{A,\text{in}} = n_{A,0} = 1 \text{ mol} ; \quad n_{\text{CH}_4} = 1 \text{ mol}; \quad n_{\text{CO}} = 1 \text{ mol} \tag{1b}$$

$$r = k c_A^2; \quad n = 2 ; \quad V \neq \text{const.} \text{ bzw. } \varepsilon \neq 0 \tag{2}$$

Reaktionsbedingungen (gegeben) :

$$T = 793 \text{ K (520}^\circ\text{C)} \tag{3a}$$

$$p = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} \tag{3b}$$

$$M_A = 44 \text{ kg / kmol} \tag{3c}$$

$$k = 0.43 \text{ m}^3 / (\text{kmol s}) \tag{3d}$$

$$\dot{m}_{A,\text{in}} = \dot{m}_{A,0} = 0.1 \text{ kg / s} \tag{3e}$$

$$\Rightarrow \dot{n}_{A,\text{in}} = \dot{n}_{A,0} = \frac{\dot{m}_{A,\text{in}}}{M_A} = \dot{m}_{A,0} = (0.1 / 44) \text{ kmol / s} \tag{3f}$$

$$\dot{m}_P = \frac{v_P}{(-v_A)} \dot{m}_{A,\text{in}} U_A ; \text{ für } v_P = 1 , v_A = -1 \text{ folgt: } \dot{m}_P = \dot{m}_{A,\text{in}} U_A \tag{3g}$$

gesucht:

V , τ , \bar{t} , t_{BR} bei $U_A = 0.35$ und 0.9 für CSTR, PFTR, BR

Berechnungsformeln: siehe auch Tab. 4.6 und 4.7

■ CSTR

- Berechnung von V_{CSTR} (\rightarrow Gl. (4.3.1d)):

$$V_{CSTR} = \frac{\dot{n}_{A,in}}{(-v_A) r(U_A)} U_A \quad (4a)$$

- Ermittlung von $r(U_A)$ nach Gl. (2) :

$$r = k c_A^2, \text{ mit}$$

$$c_A \equiv \frac{\dot{n}_A}{\dot{V}} = c_{A,in} \frac{1-U_A}{1+\varepsilon U_A} \quad (\rightarrow \text{Gl. (4.3.2g)}) \quad (4b)$$

mit $V \sim n_i$ folgt für ε nach Gl. (4.1.5b)

$$\varepsilon \equiv \frac{n(U_A = 1) - n(U_A = 0)}{n(U_A = 0)} = \frac{n_P + n_Q - n_{A,in}}{n_{A,in}} = \frac{1+1-1}{1} = 1 \quad (4c)$$

Ermittlung von $c_{A,in}$:

$$pV = nRT \Rightarrow p\dot{V}_{in} = \dot{n}_{A,in} RT \Rightarrow c_{A,in} \equiv \frac{\dot{n}_{A,in}}{\dot{V}_{in}} = \frac{p}{RT} \quad (p = \text{const.}) \quad (4d)$$

aus Gl. (2) folgt mit Gln. (4b), (4c), (4d):

$$r(U_A) = k c_A^2 = k \left(\frac{p}{RT} \right)^2 \left(\frac{1-U_A}{1+U_A} \right)^2 \quad \text{für } \varepsilon = 1 \quad (4e)$$

Gl. (4e) in (4a) liefert für V_{CSTR} ($v_A = -1$):

$$V_{CSTR} = \frac{\dot{n}_{A,in}}{k} \left(\frac{RT}{p} \right)^2 \left(\frac{1+U_A}{1-U_A} \right)^2 U_A \quad (4f)$$

oder mit Gln. (3d), (3f), (3c) :

$$V_{CSTR} = \frac{0.1}{44 \cdot 0.43} \left(\frac{RT}{p} \right)^2 \left(\frac{1+U_A}{1-U_A} \right)^2 U_A \quad (4g)$$

- Berechnung von τ

$$\tau_{CSTR} \equiv \frac{V_{CSTR}}{\dot{V}_{in}} \quad (5a)$$

oder mit Gl. (4d) :

$$\tau_{CSTR} = \frac{p}{RT} \frac{1}{\dot{n}_{A,in}} V_{CSTR} \quad (5b)$$

$$\tau_{CSTR} = \frac{1}{0.1479} V_{CSTR} \quad (5c)$$

- Berechnung von \bar{t}_{CSTR}

$$\bar{t}_{\text{CSTR}} = \frac{\tau_{\text{CSTR}}}{1 + \varepsilon U_A} \quad (\rightarrow \text{Gl. (4.3.5b)}) \quad (6a)$$

oder mit Gl. (4c) :

$$\bar{t}_{\text{CSTR}} = \frac{1}{1 + U_A} \tau_{\text{CSTR}} \quad (6b)$$

■ PFTR

- Berechnung von V_{IR} (\rightarrow Gl.(4.2.1d)):

$$V_{\text{IR}} \equiv V_{\text{PFTR}} = \dot{n}_{\text{A,in}} \int_{U_{\text{A,in}}}^{U_A} \frac{dU_A}{(-v_A)r(U_A)} \quad (7a)$$

Gl. (4e) in Gl. (7a) liefert:

$$V_{\text{PFTR}} = \frac{\dot{n}_{\text{A,in}}}{k} \left(\frac{RT}{p} \right)^2 \int_{U_{\text{A,in}}}^{U_A} \left(\frac{1+U_A}{1-U_A} \right)^2 dU_A \quad (7b)$$

oder:

$$V_{\text{PFTR}} = 22.4 \int_{U_{\text{A,in}}=0}^{U_A} \left(\frac{1+U_A}{1-U_A} \right)^2 dU_A \quad (7c)$$

bzw. durch *Integration*

$$V_{\text{PFTR}}(U_A) = 22.4 \left[\frac{4}{1-U_A} + 4 \ln(1-U_A) + U_A - 4 \right] \quad (7d)$$

Zur *Berechnung* des Integrals Gl. (7c):

$$\int_0^{U_A} \frac{(1+U_A)^2}{(1-U_A)^2} dU_A = \int_0^{U_A} \left[\frac{1}{(1-U_A)^2} + \frac{2U_A}{(1-U_A)^2} + \frac{U_A^2}{(1-U_A)^2} \right] dU_A \quad (7e)$$

$\searrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \swarrow$
 "Bronstein-Integrale"

- Berechnung von τ

$$\tau_{\text{PFTR}} \equiv \frac{V_{\text{IR}}}{\dot{V}_{\text{in}}} = \frac{1}{0.1479} V_{\text{IR}}(U_A) \quad (7f)$$

- Berechnung von \bar{t}_{IR} (\rightarrow Gl. (4.2.9b)):

$$\bar{t}_{\text{PFTR}} = c_{\text{A,in}} \int_{U_{\text{A,in}}}^{U_A} \frac{dU_A}{(-v_A)r(U_A)(1 + \varepsilon U_A)} \quad (8a)$$

mit den Gln. (4c), (4d) und (4e) folgt aus Gl. (8a):

$$\bar{t}_{\text{PFTR}} = \frac{RT}{kp} \int_0^{U_A} \frac{1+U_A}{(1-U_A)^2} dU_A \quad (8b)$$

oder

$$\bar{t}_{PFTR} = 151.4 \int_0^{U_A} \left[\frac{1}{(1-U_A)^2} + \frac{U_A}{(1-U_A)^2} \right] dU_A \quad (8c)$$

oder

$$\bar{t}_{PFTR}(U_A) = 151.4 \left[\frac{1+U_A}{1-U_A} + \ln(1-U_A) - 1 \right] \quad (8d)$$

■ BR

- Berechnung von t_{BR} (→ Gl. (4.2.9c)): für $\varepsilon \neq 0$ ($\varepsilon = 1$) gilt:

$$t_{BR} \equiv \bar{t}_{PFTR} = 151.4 \left[\frac{1+U_A}{1-U_A} + \ln(1-U_A) - 1 \right] \quad (9a)$$

für $\varepsilon = 0$ folgt aus Gln. (2), (4b), (4d):

$$r(U_A) = k \left(\frac{p}{RT} \right)^2 (1-U_A)^2 \quad (9b)$$

Gl. (9b) und Gl. (4d) in Gl. (4.1.4c) liefert:

$$t_{BR} = \frac{RT}{kp} \int_0^{U_A} \frac{dU_A}{(1-U_A)^2} = 151.4 \frac{U_A}{1-U_A} \neq \bar{t}_{PFTR}; \quad t_{BR} < \bar{t}_{PFTR} \quad (9c)$$

aus Gl. (4.1.14b) folgt mit $c_{A,0} = p/(RT)$, $t_{tot} = 0$, $\tilde{M}_{CH_4} = 16 \text{ kg/kmol}$, $\dot{m}_p = 0.1 \text{ kg/s}$
 $V_{BR} \approx 0.411 t_{BR}/U_A \text{ [m}^3\text{]}$

Reaktor	V [m³] erforderliches Volumen		τ [s] bzw. [h:min:s] erforderliche Raumzeit		\bar{t} [s] bzw. t_{BR} [s] bzw. [h:min:s] erforderliche mittlere Verweilzeit	
	$U_A = 0.35$	$U_A = 0.90$	0.35	0.90	0.35	0.90
CSTR (p = const.)	33.8	7277.0	228.5 [0:3:48.5]	49201.0 [13:40:1]	169.0 [0:2:49]	25896.0 [7:11:36]
PFTR (p= const.)	17.5	620.5	118.3 [0:1:58.3]	4195.0 [1:9:55]	97.8 [0:1:37.8]	2377.0 [0:39:37]
BR (V = const., $\varepsilon = 0$)	95.7	606.9	-	-	$t_{BR} = 81.5$ [0:1:21.5]	$t_{BR} = 1392.0$ [0:23:12]
(V \neq const., $\varepsilon = 1$)	114.9	1085.5	-	-	$t_{BR} = 97.8$ [0:1:37.8]	$t_{BR} = 2377.0$ [0:39:37]

Tab. 4.8 V, τ und \bar{t} bzw. t_{BR} bei den 3 Idealreaktoren CSTR, PFTR und BR in denen jeweils die thermische Zersetzung von Acetaldehyd durchgeführt wird.

Folgerungen aus Tab. 4.8:

- 1.) $\bar{t}_{IR} \ll \tau_{IR} \quad : \quad U_A = 0.90$
 $\bar{t}_{IR} \approx \tau_{IR} \quad : \quad U_A = 0.35$
- 2.) $\bar{t}_{IR} \approx t_{BR} \quad : \quad U_A = 0.35$
- 3.) $t_{BR} \ll \bar{t}_{CSTR}$ für alle U_A
 $t_{BR} < \bar{t}_{IR}$ für alle U_A
 \Rightarrow Reaktorleistung des BR ist am größten
- 4.) $\tau_{IR} \ll \tau_{CSTR}$ für alle U_A
 $\bar{t}_{IR} \ll \bar{t}_{CSTR}$ für alle U_A
 \Rightarrow Leistung des PFTR \gg Leistung des CSTR

4.7.5 Ersatzberechnung *realer* Rohr- und Rührkesselreaktoren

Berechnung von <i>technischen</i> Reaktoren mit	<i>Kaskadenmodell</i> (Kaskade aus N CSTR)	<i>Kreislaufmodell</i> (CSTR mit Kreislaufverhältnis R)	<i>Dispersionsmodell</i> (PFTR mit Rückvermischung infolge Dispersion (D_{ax}))
<i>realer</i> CSTR	N = 1	R $\rightarrow \infty$	$D_{ax} \rightarrow \infty$
<i>realer</i> Rohrreaktor (TR)	N $\rightarrow \infty$	R $\rightarrow 0$	$D_{ax} \rightarrow 0$

Tab. 4.9 *Ersatzberechnung* für *reale* CSTR und *reale* Rohrreaktoren (TR, tube reactor) mit drei verschiedenen Modellen; Der „Grad“ der Rückvermischung lässt sich variieren durch die Modellparameter:

- Anzahl N der Reaktoren (*Kaskadenmodell*)
- Kreislaufverhältnis R (*Kreislaufmodell*)
- Dispersionskoeffizient D (*Dispersionsmodell*, \rightarrow Kap. 5.4.1)

Folgerung / Ergebnis:

Mit den drei Modellen lässt sich das fluiddynamische Verhalten *realer* Rohrreaktoren (TR) und *realer* CSTR *approximieren* (*Ersatzberechnung*). Als Modellparameter treten N, R oder D_{ax} auf.