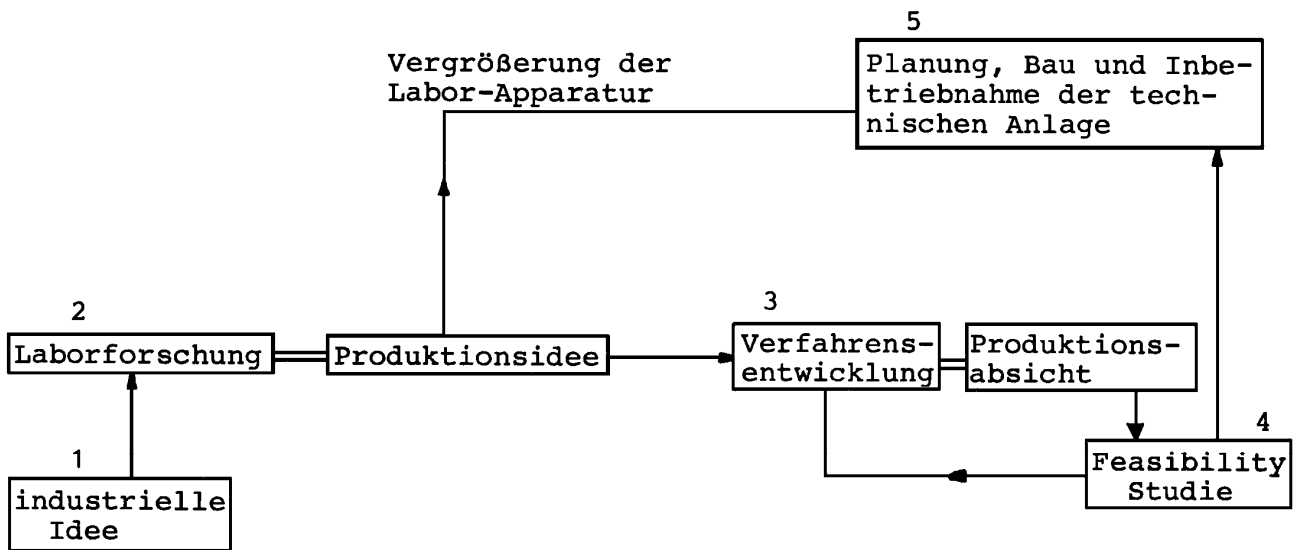




# 1 Begriff und Bedeutung der Verfahrensentwicklung

## Von der industriellen Idee zur fertigen Anlage



1,2,5: am Beginn der industriellen Chemie vor etwa >100 Jahren

1,2,3,4,5: modern

ab  $\approx$  1900 : chemische Reaktionskinetik mit Wärme- und Stofftransportvorgängen

ab  $\approx$  1930 : chemischer Apparatebau (Unit Operations)

### Ursachen für industrielle Ideen:

Neue Produkte  
 Neue Verfahren  
 Neue Rohstoffe  
 Bessere Qualität der Produkte  
 Niedrigere Produktionskosten  
 Geringere Umweltbelastung  
 Arbeitsmarktlage  
 Erhöhte Nachfrage  
 Rationalisierungsmaßnahmen

### Ergebnisse der Laborforschung

- aussichtsreiche Reaktionswege sind selektiert
- Hauptreaktion, wichtige Nebenreaktionen einschl. deren Ausbeuten sind bekannt
- mechanische, thermische, thermodynamische sowie sicherheitstechnische Eigenschaften der Reaktanden sind bekannt
- Stofftrennungsoperationen können überlegt werden



## Datensammlungen und Datenbanken für Reinstoff- und Gemischdaten

### Dampf/Flüssig - Gleichgewichte

Gmehling J, Onken U, Arlt W, Grenzheuser P, Weidlich U, Kolbe B, Rarey JR (ab 1977) Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. I, 23 vol, Frankfurt am Main.

Hiza MJ, Kidnay AJ, Miller RC (1975, 1982) Equilibrium Properties of Fluid Mixtures. 2 vol, IFI-Plenum, New York.

Knapp H, Döring R, Oellrich L, Plöcker U, Prausnitz JM (1982) Vapor - Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances. DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. VI, Frankfurt am Main

Kogan VB, Friedmann VM, Kafarov VV (1966) Dampf/Flüssig - Gleichgewichte. 2 Bd Nauka, Moskau

Ludmirskaya GS, Barsukova TA, Bogomolny AM (1987) Dampf/Flüssig - Gleichgewichte. Khimia, Leningrad.

Wichterle I, Linek J, Hala E (ab 1973) Vapor - Liquid Equilibrium Data Bibliography. 4 vol. Elsevier, Amsterdam.

Wichterle I, Linek J, Wagner Z, Kehiaian HV (1993) Vapor - Liquid Equilibrium Bibliographic Database. ELDATA, Montreuil. (Supplement 1 (1995) Supplement 2 (1996))

### Azeotrope Daten

Gmehling J, Menke J, Krafczyk J, Fischer K (1994) Azeotropic Data. 2 vol. VCH, Weinheim New York Basel

Gmehling J, Menke J, Krafczyk J, Fischer K (1995) A Data Bank for Azeotropic Data Status and Applications. Fluid Phase Equilibria 103: 51-76

Horsley LH (1973) Azeotropic Data III. American Chemical Society, Washington

Ogorodnikov SK, Lesteva TM, Kogan VB (1971) Azeotrope Gemische. Khimia, Leningrad

### Flüssig/Flüssig - Gleichgewichte

Sørensen JM, Arlt W, Macedo EA, Rasmussen P (ab 1979) Liquid - Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series. Vol V, 4 vol, Frankfurt am Main

### Gaslöslichkeiten

Landolt - Börnstein (1950) Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Bd II, Teil 2b. Springer, Berlin Heidelberg New York

Landolt - Börnstein (1976) Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Bd IV, Teil 4c1. Springer, Berlin Heidelberg New York

Molnar - Jobbagy M, Rarey-Nies JR, Gmehling J (1988) Gas Solubility Data Bank for Further Development of Phase Equilibrium Models. Fluid Phase Equilibria 42:185 -194

Kertes AS (ed) IUPAC (ab 1980) Solubility Data Series. Pergamon Press, Oxford

### Fest/Flüssig - Gleichgewichte

Landolt - Börnstein (ab 1950) Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl, Bd II, Teil 2b, 2c und 3. Springer, Berlin Heidelberg New York

Knapp H, Teller M, Langhorst R (1988) Solid - Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series. Vol VIII, Frankfurt am Main

### Exzessenthalpien

Gmehling J, Christensen C, Rasmussen P, Weidlich U, Holderbaum T (ab 1984) Heats of Mixing Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series. Vol III, 4 vol, Frankfurt am Main.

Christensen JJ, Hanks RW, Izatt RM (ab 1982) Handbook of Heats of Mixing. 2 vol. Wiley, New York

### **Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung**

Gmehling J, Tiegs D, Menke J, Schiller M, Medina A, Soares M, Bastos J, Alessi P, Kikic I (ab 1986) Activity Coefficients at Infinite Dilution. DECHEMA Chemistry Data Series. Vol IX, 4 vol, Frankfurt am Main

Gmehling J, Menke J, Schiller M (1993) Activity Coefficients at Infinite Dilution. Supplement 1+2, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt am Main

Gmehling J, Menke J, Schiller M (1994) Activity Coefficients at Infinite Dilution. Supplement 3+4, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt am Main

### **Sättigungsdampfdruck**

Boublik T, Fried V, Hála E (1984) The Vapour Pressure of Pure Substances. Elsevier, Amsterdam

Dykyj J, Repa's M, Svoboda J (1979, 1984) Tlak Nasy'tenej Pary Organicky'ch Zlu'cenin 2 Bd, Vydavatelstvo Slovenskej Akademe Vied, Bratislava

Gmehling J, Onken U, Arlt W, Grenzheuser P, Weidlich U, Kolbe B, Rarey JR (ab 1977) Vapor - Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series. Vol I, 23 vol, Frankfurt am Main

Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell J (2001) The Properties of Gases and Liquids, 5th edn. McGraw Hill, New York

Zwolinski BJ, Wilhoit RC (1971) Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbon and Related Compounds. Thermodynamic Research Center, College Station

### **Verdampfungsenthalpie**

Majer V, Svoboda V (1985) Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds. Blackwell Scientific Publications, Oxford

### **Verschiedene thermodynamische Größen**

Barin I (1995) Thermochemical Data of Pure Substances. Wiley-VCH, Weinheim New York

Binnewies M, Milke E (1999) Thermochemical Data of Elements and Compounds. Wiley - VCH, Weinheim New York

Daubert TE, Danner RP (1985) Tables of Properties of Pure Compounds. American Institute of Chemical Engineers, New York

Kreysa; G (ed) (1997) Solid and Liquid Heat Capacity Data Collection. Wiley - VCH, Weinheim New York

Peter EL, Reid RC, Buck E (1997) Physical and Chemical Data. In: Perry RH, Green DW, Maloney JO (eds) Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th edn. McGraw-Hill, New York

Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell J (2001) The Properties of Gases and Liquids, 5th edn. McGraw Hill, New York

Stephenson RM, Malanowski S (1987) Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. Elsevier, New York

Im Folgenden sind einige wichtige *Datenbanken* zusammengestellt.

#### **(1) DDB – Dortmunder Datenbank – Datenbank für thermophysikalische Eigenschaften der DDBST GmbH**

Die Dortmunder Datenbank enthält die weltweit zugänglichen Reinstoff- und Gemischdaten (Phasengleichgewichte, Exzessgrößen) für 15000 Verbindungen aus mehr als 41000 Literaturstellen von 1800 Zeitschriften. Im Einzelnen ( Stand November 2001 ):

Reinstoffeigenschaften (127500 Datensätze), Dampf - Flüssig - Gleichgewichtsdaten von Elektrolyt- und Nichtelektrolytsystemen (44000 Datensätze), Flüssig - Flüssig - Gleichgewichtsdaten (12600 Datensätze), Fest - Flüssig - Gleichgewichtsdaten von organischen Komponenten und Salzen (14000 Datensätze), Gaslöslichkeiten (13700 Datensätze), Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in reinen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen (37500 Datenpunkte), Azeotrope Daten (45100 Datenpunkte), Oktanol - Wasser - Verteilungskoeffizienten (6500 Datenpunkte), kritische Daten von Gemischen (4500 Datenpunkte), Adsorptionsgleichgewichte (3000 Datensätze), Mischungsenthalpien (15200 Datensätze), Exzessvolumina (15500 Datensätze), Exzesswärmekapazitäten (1450 Datensätze).

Die Datenbank wird kontinuierlich aktualisiert und intensiv überprüft im Rahmen der Entwicklung thermodynamischer Modelle ( UNIFAC, PSRK ).

*Zugriff:* AspenTech, Internet: DECHEMA, Online: STN International (FIZ - Karlsruhe) und Inhouse-Version: DDBST, DECHEMA.

Weitere Informationen erhältlich über: [www.ddbst.de](http://www.ddbst.de)

## (2) **DETERM-Datenbank für thermophysikalische Eigenschaften der DECHEMA**

Die Datenbank enthält thermophysikalische Eigenschaftsdaten von 19000 Reinstoffen und 90000 Gemischen, und zwar hauptsächlich: Dichten, pVT - Daten, Schallgeschwindigkeiten, spezifische Wärmen, Enthalpien, kritische Daten, Dampfdrücke, Phasengleichgewichte, Aktivitätskoeffizienten, Viskositäten, Wärmeleitfähigkeiten, elektrische Leitfähigkeiten, Diffusionskoeffizienten. Zur Zeit sind 436000 Datentabellen mit 3.9 Millionen Datenpunkten verfügbar. Die Datenbank deckt den Zeitraum von 1819 bis heute ab. Regelmäßig wird aktualisiert.

*Zugriff.* Internet: [www.dechema.de](http://www.dechema.de) ; Online: STN International (FIZ - Karlsruhe), Inhouse-Version: DECHEMA

## (3) **DIPPR-Datenbank der "Design Institute Physical Property Data"**

DIPPR beinhaltet physikalische Konstanten und physikalisch - chemische sowie Transport-Eigenschaften für kommerziell wichtige chemische Stoffe. Die gespeicherten Daten sind vom Institut "Design Institute für Physical Property Data (DIPPR) of the American Institute of Chemical Engineers" gesammelt, berechnet und bewertet. Alle Daten, wie z.B. auch chemische Stoffnamen, Summenformeln und CAS Registry Nummern sind suchbar.

*Zugriff.* [www.STN-international.com](http://www.STN-international.com) ; [www.fiz-karlsruhe.de](http://www.fiz-karlsruhe.de)

## (4) **CHEMSAFE-Datenbank für sicherheitstechnische Kenngrößen**

CHEMSAFE enthält bewertete sicherheitstechnische Kenngrößen des Brand- und Explosionsschutzes von gegenwärtig über 3000 brennbare Stoffe (Gase, Flüssigkeiten, Stäube und deren Gemische): Flammpunkt, Zündtemperatur, Explosionsgrenzen, Mindestzündenergie, Normspaltweite, Stabilitätsgrenzdruck, maximaler zeitlicher Druckanstieg, Glimmtemperatur, Schwelppunkt. Neben den bewerteten sicherheitstechnischen Kenngrößen sind folgende Informationen abrufbar: Angaben zur Stoffidentifikation, thermophysikalische Daten, maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK), technische Richtkonzentration (TRK).

Die Datenbank wird jährlich aktualisiert. Projektpartner: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Physikalisch - Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig und die Deutsche Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (DECHEMA), Frankfurt am Main.

*Zugriff.* [www.dechema.de](http://www.dechema.de) ; [www.STN-international.com](http://www.STN-international.com) ; [www.fiz-karlsruhe.de](http://www.fiz-karlsruhe.de) ; Inhouse-Version: DECHEMA

**(5) Landolt- Börnstein**

Der LB ist eine umfassende online Datenbank in allen Bereichen der Physik, Physikalischen Chemie, Geophysik, Astronomie, Materialtechnik und -engineering sowie Biophysik und existiert seit 1883 mit z. Zt. über 270 Bänden. Die LB - Datensammlung ist in die Gruppen I bis VIII gegliedert. Die Gruppe IV (Physikalische Chemie) beinhaltet *Daten* zu:

(a) *mechanischen* Eigenschaften, wie Dichten flüssiger Systeme, Oberflächenspannung und Viskosität reiner (organischer) Flüssigkeiten und binärer Flüssigkeitsgemische; (b) *elektrische* Eigenschaften, wie Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten und binärer Flüssigkeitsgemische; (c) *thermodynamische* Eigenschaften, wie z.B. Dampfdrücke, Mischungs- und Lösungswärmen, Gleichgewichtsdaten siedender Gemische, Phasengleichgewichtsdaten, Daten zu mikroporösen und zeolithischen Materialien.  
*Zugriff.* <http://www.landolt-boernstein.com>

(6) **NIST** (*National Institute of Standards and Technology*), <http://www.nist.gov>

(7) **PPDS** (*Physical Properties Data Service*), <http://www.ppds.net>

(8) **TRC** (*Thermodynamics Research Center*), <http://trcweb.tamu.edu>

**Adressen:**

**AspenTech:** Aspen Technology, Inc, Cambridge, Mass. USA

**BAM:** Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 12200 Berlin

**DDBST GmbH,** Industriestrasse 1, 26121 Oldenburg

**DECHEMA:** Deutsche Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.  
Theodor - Heuss - Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

**DIPPR:** Design Institute Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers,  
345 E. 47th Street, New York, NY 10017, USA

**FIZ-Chemie:** FIZ CHEMIE BERLIN (FACHINFORMATIONSZENTRUM CHEMIE GmbH)  
Franklinstraße 11, 10587 Berlin

**FIZ-Karlsruhe:** Fachinformationszentrum Karlsruhe: Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH Hermann - von - Helmholtz - Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

**Landolt-Börnstein:** Springer-Verlag, Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin

**PTB:** Physikalisch - Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

**STN International:** The Scientific and Technical Information Network

STN Service Centers:.

- FIZ Karlsruhe in Europe,
- CAS in North America, <http://www.cas.org> , USA
- The Japan Science and Technology Corporation (JST) in Japan

## 2.2. Definition wichtiger stöchiometrischer und thermodynamischer Größen

### ■ Umsatz (conversion) $U_A$

**batch** : 
$$\underbrace{U_A(t)}_{\text{(instationär)}} \equiv \frac{n_{A,0} - n_A(t)}{n_{A,0}} \equiv \frac{m_{A,0} - m_A(t)}{m_{A,0}} \quad (1a)$$

**conti** : 
$$\underbrace{U_A}_{\text{(stationär)}} \equiv \frac{\dot{n}_{A,in} - \dot{n}_{A,ex}}{\dot{n}_{A,in}} \equiv \frac{\dot{m}_{A,in} - \dot{m}_{A,ex}}{\dot{m}_{A,in}} \quad (1b)$$

$\Rightarrow U_A \leq 1$

● **Bemerkungen:**

-  $U_A$  ist stets auf ein Edukt (Unterschusskomponente), z. B. A oder B einer Reaktion  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$ , bezogen

- **batch** :  $U_A(t), U_B(t)$

**conti** : sobald Reaktor stationär, gilt:  $U_A$  und  $U_B \neq f(t)$

- **Endumsatz:**

**batch** : Umsatz nach Ende der Reaktion

**conti** : Umsatz nach einmaligem Durchgang oder bei Kreislaufreaktor (RR): Umsatz nach  $R$  ( $R \hat{=} \text{Kreislaufverhältnis}$ ) Durchgängen

- **relativer Umsatz:**

$$U_{rel} \equiv U \equiv \frac{U_A}{U_{A,max}}$$

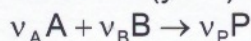
$U_{A,max} = 1$  : für irreversible Reaktion

-  $U_A \equiv \frac{\Delta n_A}{n_{A,0}} \equiv \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} \equiv 1 - \frac{n_A}{n_{A,0}}$

$\Delta n_A$  : umgesetzte Stoffmenge

- **bedeutsam:** der erzielbare Umsatz  $U_A$  ist für dieselbe Reaktion stark abhängig auch vom Typ des Reaktors in dem die Reaktion durchgeführt wird

### ■ Ausbeute (yield) $A_{P,A}$



**batch** : 
$$A_{P,A}(t) \equiv \frac{|v_A|}{v_P} \frac{n_P(t) - n_{P,0}}{n_{A,0}} = \frac{|v_A|}{v_P} \frac{m_P(t) - m_{P,0}}{m_{A,0}} \quad (2a)$$

häufig ist:  $n_{P,0} = 0$  bzw.  $m_{P,0} = 0$

**conti** : 
$$A_{P,A} \equiv \frac{|v_A|}{v_P} \frac{\dot{n}_{P,ex} - \dot{n}_{P,in}}{\dot{n}_{A,in}} = \frac{|v_A|}{v_P} \frac{\dot{m}_{P,ex} - \dot{m}_{P,in}}{\dot{m}_{A,in}} \quad (2b)$$

häufig ist:  $\dot{n}_{P,in} = 0$  bzw.  $\dot{m}_{P,in} = 0$

$\Rightarrow A_{P,A} \leq 1$

● **Bemerkungen:**

-  $A_{P,A} \hat{=} \text{integrale Ausbeute}$

-  $A_{P,A}$  ist stets im Hinblick auf ein Produkt (z. B. P) definiert und bezogen auf eine Bezugssubstanz (z. B. Edukt A)

- für eine single Reaktion ohne Kreislaufführung der Reaktionsmasse gilt zahlenmäßig:  $A_{P,A} \equiv U_A$

- **technische Ausbeute**

$A_{P,A}$  kann nicht nur auf einen chemischen Reaktor, sondern auch einen Gesamtprozess bezogen sein:

**batch** :  $A_{P,A} \equiv \frac{|v_A|}{v_P} \frac{n_P}{n_A}$       **conti** :  $A_{P,A} \equiv \frac{|v_A|}{v_P} \frac{\dot{n}_{P,ex}}{\dot{n}_A}$

enthält auch Verluste bei Aufarbeitung und infolge Leckagen  
häufig:  $\dim A_{P,A} = \%$

**Weitere Definitionen:**

*technische Ausbeute*  $A \equiv \frac{m_P}{m_A}$

- $m_P$  [kg] : Masse an Produkt P
- $m_A \equiv 100$  [kg] : Masse an Edukt A

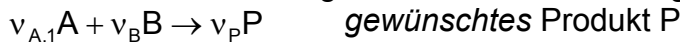
- $A_{P,A}$  hängt ebenfalls stark vom *Typ* des *Reaktors* ab in dem die Reaktion durchgeführt wird
- Raum - Zeit - Ausbeute RZA (s. Gl.(9c))

■ **Selektivitäten**

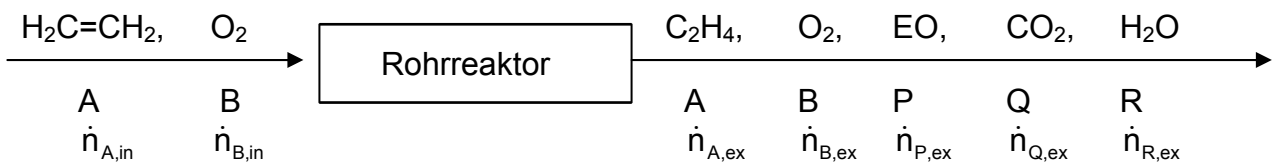
bei *komplexen* Reaktionen (z. B. Parallel- oder Folgereaktion) bilden sich *mehrere* Produkte z. B. P, Q. Dann sind i. A. nicht mehr der Umsatz oder die Ausbeute allein, sondern die *Selektivitäten* von entscheidender Bedeutung.

Die Selektivität  $S_{P,A}$  bezüglich eines gewünschten Produktes (z. B. P) ist eng mit der bestmöglichen Ausnutzung des Rohstoffes (Edukt, z. B. A) verknüpft:

- gebildete Nebenprodukte lassen sich häufig nicht wieder kostengünstig verwenden
- hohe Kosten infolge auch geringer Mengen an Nebenprodukten wenn deren Beseitigung aus Qualitäts- und Umweltschutzanforderung notwendig ist
- in einigen Fällen (z. B. Polymerisationsreaktionen) ist eine nachträgliche Aufarbeitung des gewünschten Endproduktes nicht mehr möglich
- Selektivität dominiert, wenn Schwierigkeiten mit Nebenprodukten auftreten und wenn deren Entfernung bzw. schadlose Beseitigung aufwändig ist



**Beispiel:**



- **integrale Selektivität** (selectivity)  $S_{P,A}$

$$S_{P,A} \equiv \frac{A_{P,A}}{U_A} \tag{3}$$

mit Gln. (1a) und (2a) folgt aus Gl. (3):

**batch** :  $S_{P,A}(t) \equiv \frac{|v_A|}{v_P} \frac{n_P(t) - n_{P,0}}{n_{A,0} - n_A(t)}$  (4a)

häufig ist:  $n_{P,0} = 0$

mit Gln. (1b) und (2b) folgt aus Gl. (3):

**conti** :  $S_{P,A} \equiv \frac{|v_A|}{v_P} \frac{\dot{n}_{P,ex} - \dot{n}_{P,in}}{\dot{n}_{A,in} - \dot{n}_{A,ex}}$  (4b)

häufig ist:  $\dot{n}_{P,in} = 0$

• **Bemerkungen**

- $S_{P,A} \equiv \frac{\text{gebildete Stoffmenge an Produkt P}}{\text{umgesetzte Stoffmenge eines Eduktes A}}$
- $S_{P,A}$  ist z. B. über den *Katalysator* gemittelt
- $S_{P,A}$  ist abhängig von der gesamten Konzentrations- und Temperaturführung

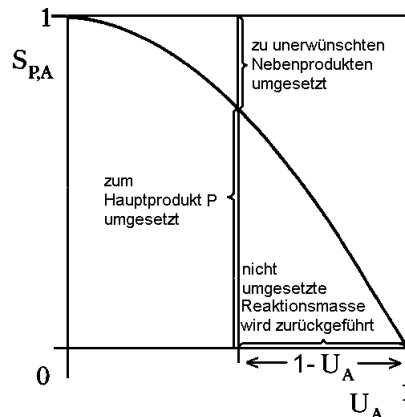


Abb. 2.1 Integrale Selektivität  $S_{P,A}$  in Abhängigkeit vom Umsatz  $U_A$

- liegt nur *eine*, stöchiometrisch unabhängige single - Reaktion vor, dann gilt:

$S_{P,A} = 1 \quad \Rightarrow \text{mit Gl. (3):} \quad A_{P,A} = U_A$

$S_{P,A} \leq 1 \quad \Rightarrow \text{mit Gl. (3):} \quad A_{P,A} \leq U_A$

- aus Gl. (3) folgt:

Ausbeute  $A_{P,A} = U_A S_{P,A}$  kann *klein* sein, weil:

- ▲  $U_A$  im Reaktor niedrig gehalten wird, z. B. wegen Nebenreaktionen
- ▲  $S_{P,A}$  niedrig ist
  - $\Rightarrow$  Preis für die Rohstoffe (Edukte) und die Kosten für die Abtrennung des eingesetzten Reaktanden werden die optimale Kombination von S und U bestimmen
  - $\Rightarrow$  bei z. B. unaufwändiger Abtrennung und Zurückführung des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials (Edukte) von den Produkten: dann erzielter Umsatz U von geringer Bedeutung, da eine *hohe Selektivität S* für eine hohe Ausnutzung der Rohstoffe sinnvoll ist

■ **Bedeutung und Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes bei reversiblen Gasreaktionen**

- Bedeutung von  $U_{A,gl}$

▲  $U_{A,gl} \approx 10\%$

wenn „*wirtschaftl.*“ *Mindestumsatz* z. B.  $U_{A,min} \approx 40\%$  beträgt, dann ist *Realisierung* dieses Prozesses *nicht* wirtschaftlich

▲  $U_{A,gl} \approx 40\%$

$U_{A,real} \approx 38\%$

⇒ Katalysatorentwicklung zur Erhöhung des Umsatzes  $U_{A,real}$  i. A. nur sinnvoll bei großer Produktionsleistung

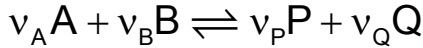
▲  $U_{A,gl} \approx 40\%$

$U_{A,real} \approx 10\%$

⇒ Katalysatorentwicklung i. A. sinnvoll

- **Basisgleichungen**

homogene reversible Gasphasenreaktion:



reale Gase:

$$f_i = \varphi_i p_i = \varphi_i y_i p \tag{5a}$$

- $y_i$  [-] : Stoffmengenanteil der Gaskomponente i
- $\varphi_i$  [-] : Fugazitätskoeffizient der Gaskomponente i
- $p_i$  [bar] : Partialdruck der Gaskomponente i
- $p$  [bar] : Gesamtdruck
- $f_i$  [bar] : Fugazität der Gaskomponente i

$$\frac{f_P^{v_P} f_Q^{v_Q}}{f_A^{v_A} f_B^{v_B}} \equiv \frac{y_P^{v_P} y_Q^{v_Q}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}} \frac{\varphi_P^{v_P} \varphi_Q^{v_Q}}{\varphi_A^{v_A} \varphi_B^{v_B}} \frac{p^{v_P} p^{v_Q}}{p^{v_A} p^{v_B}} \equiv K_f = \text{const.} \tag{5b}$$

Aus Gl. (5b) folgt:

$$\sum_i v_i \ln y_i = \ln K_f - \sum_i v_i \ln \varphi_i - \sum_i v_i \ln p \tag{5c}$$

Mit  $y_i(U_A)$  analog zu Gl. (2.2.4a) – TC-2.0 folgt aus Gl. (5c):

$$\sum_i v_i \ln \frac{y_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} y_{A,0} U_{A,gl}}{1 + \frac{i}{|v_A|} y_{A,0} U_{A,gl}} = \ln K_f - \sum_i v_i \ln \varphi_i - \sum_i v_i \ln p \tag{5d}$$

a( $U_A$ )
b(T)

mit  $K_f = \text{const.} \neq f(p) \equiv K_p(p = 1 \text{ bar})$  (5e)

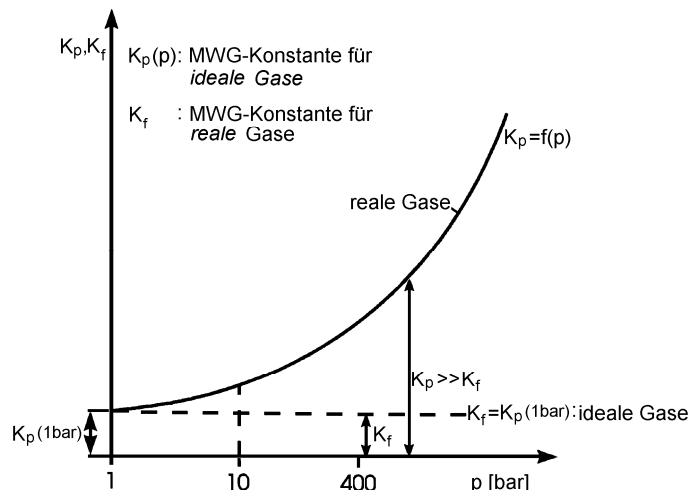


Abb. 2.2 Abhängigkeit von  $K_p$ ,  $K_f$  vom Gesamtdruck  $p$

für alle  $p > 1$  bar gilt:

$$K_f = K_p(p = 1 \text{ bar}) = \text{const.} \neq f(p) \quad (5f)$$

▲ Grafische Lösung der Gl. (5d)

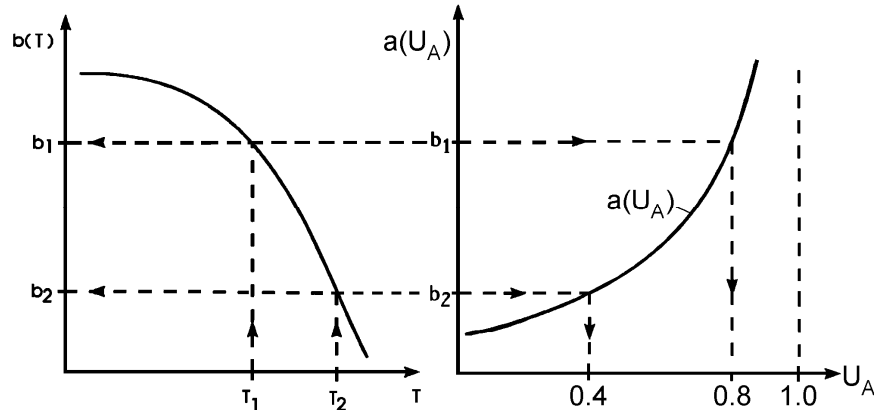


Abb. 2.3 Grafische Bestimmung des maximalen Gleichgewichtsumsatzes  $U_{A,gl}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ ; es müssen bekannt sein:  $y_{i,0}$ ;  $K_f$  bzw.  $K_p$  ( $p=1$  bar);  $\varphi_i$

Der *thermodynamisch berechenbare* maximale Umsatz  $U_{A,gl}$  ist – infolge reaktionskinetischer Hemmungen (z. B. Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  klein) sowie der (zu kurzen) Verweilzeit – nicht in allen Temperaturbereichen realisiert:

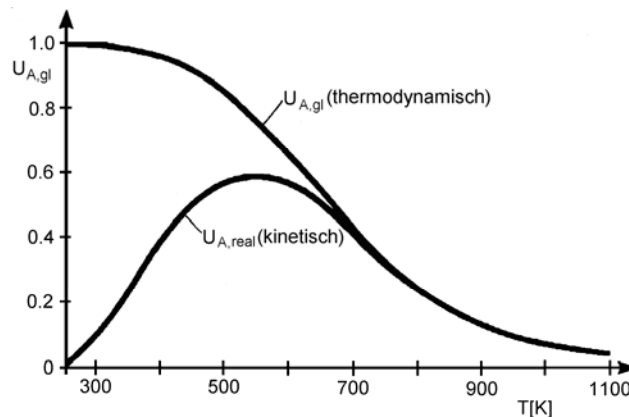


Abb. 2.4 Abhängigkeit des Gleichgewichtsumsatzes  $U_{A,gl}(T)$  sowie des tatsächlichen Umsatzes  $U_{A,real}(T)$  von der Temperatur  $T$

■  $U_A$ ,  $A_{P,A}$ ,  $S_{P,A}$  hängen ab:

- vom Reaktortyp, z. B. BR, SBR, CSTR, PFTR, oder RR
- von der *Konzentrationsführung* (z. B.  $\lambda_E > 1$ ) des Reaktors
- von der *Temperaturführung* (z. B.  $T(x, y, z)$ , adiabatisch, isotherm, oder polytrop) des Reaktors

■ **Charakterisierung eines Reaktors**

- *Durchsatz*

$$\text{Gesamt-Durchsatz} \equiv \frac{\text{insgesamt in den Reaktor eintretende bzw. austretende Stoffmenge}}{\text{Zeiteinheit}}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{m}_{in} = \dot{m}_{ex} \equiv \dot{m} & \quad [\text{kg/h}] & : & \text{(Massen-) (Gesamt-) Durchsatz; Massenstrom} \\
 \dot{n}_{in} \neq \dot{n}_{ex} \neq \dot{n} & \quad [\text{kmol/h}] & : & \text{(Stoffmengen-) (Gesamt-) Durchsatz; Stoffmengenstrom} \quad (6a) \\
 \dot{V}_{in} \neq \dot{V}_{ex} \neq \dot{V} & \quad [\text{m}^3/\text{h}] & : & \text{(Volumen-) (Gesamt-) Durchsatz; Volumenstrom}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Produktionsrate} & \equiv \frac{\text{Masse } m_p \text{ an Produkt P}}{\text{Zeiteinheit}} \Rightarrow & (6b) \\
 \dot{m}_p & \quad [\text{t/d}]
 \end{aligned}$$

• **(Reaktor-) Belastung**

$$- B \equiv \frac{\text{Gesamtdurchsatz}}{V} \quad (7a)$$

enthält auch die Verhältnisse bei *Kreuzstromreaktoren* (seitliche Zuführungen der Reaktionsmasse) und *Kreislaufreaktoren* (*Rückführung* der nicht umgesetzten Reaktionsmasse)

$$\begin{aligned}
 V & \quad [\text{m}^3] & : & \text{Gesamtvolumen des Reaktors } (V_R) \\
 V \approx V_M & & : & \text{näherungsweise gleich dem Reaktionsvolumen } (V_M) \text{ der Reaktionsmasse}
 \end{aligned}$$

$$- B \equiv S.V. \equiv \frac{\dot{V}_{in}}{V} \quad (7b)$$

$$S.V. \quad \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{h m}^3} \right] : \text{Space Velocity, d. h. Raumgeschwindigkeit bzw. Volumenleistung}$$

oder bei *katalytischen* Festbettreaktoren:

$$S.V. \equiv \frac{\dot{V}_{in}}{m_{Kat}} \quad (7c)$$

$$\begin{aligned}
 S.V. & \quad \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{h kg}} \right] \\
 m_{Kat} & \quad [\text{kg}] & : & \text{Masse an Katalysator}
 \end{aligned}$$

außerdem gilt:

$$\begin{aligned}
 \tau \equiv \frac{1}{S.V.} = \frac{V}{\dot{V}_{in}} & \quad (7d) \\
 \tau & \quad [\text{s}] \text{ oder } [\text{h}] & : & \text{Raumzeit}
 \end{aligned}$$

- **Querschnittsbelastung (Massenstromdichte)**

$$\begin{aligned}
 \frac{\dot{m}}{A} & = \frac{\text{Massendurchsatz}}{\text{Querschnittsfläche des Reaktors}} & (7e) \\
 \frac{\dot{m}}{A} & \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{h m}^2} \right]
 \end{aligned}$$

• **(Reaktor-) Leistung, Produktionsleistung**

$$L_P \equiv \dot{n}_{P,ex} \quad (8a)$$

oder

$$\begin{aligned}
 L_P & \equiv \dot{m}_{P,ex} & (8b) \\
 \dot{m}_{P,ex} & \neq \dot{m}_{ex}
 \end{aligned}$$

aus Gl. (8b) folgt mit  $\dot{m}_{P,in} = 0$  aus den Gln. (2b), (3):

$$L_P = \frac{v_P}{|v_A|} \dot{m}_{A,in} A_{P,A} \quad \text{und} \quad (8c)$$

$$L_{P,U} = \frac{v_P}{|v_A|} \dot{m}_{A,in} U_A S_{P,A} \quad (8d)$$

Bei Ablauf nur *einer* stöchiometrisch unabhängigen single - Reaktion ergeben sich aus Gln. (8c), (8d) für  $v_P = 1$ ,  $|v_A| = 1$ ,  $S_{P,A} = 1$  die Beziehungen:

$$L_P = \underbrace{\dot{m}_{A,in}}_{\text{Durchsatz}} A_{P,A} \quad \text{und} \quad (8e)$$

$$L_{P,U} = \underbrace{\dot{m}_{A,in}}_{\text{Durchsatz}} U_A \quad (8f)$$

$$\dot{m}_{A,in} \neq \dot{m}_{in}$$

$L_P$  [kg/h] oder [t/h] : auf die *Ausbeute* bezogene Leistung; t  $\hat{=}$  Tonne

$L_{P,U}$  [kg/h] oder [t/h] : auf den Umsatz bezogene Leistung

### • (Reaktor-) Kapazität

$L_{P,max}$  oder  $L_{U,max}$  : meist zur Kennzeichnung einer *Gesamtanlage*

### • Raum - Zeit Ausbeute (RZA), spezifische Produktionsleistung

$$RZA \equiv \frac{\dot{m}_{P,ex}}{V} \quad V \equiv V_R \text{ oder } V_{kat} \quad (9a)$$

oder mit Gl. (8b)

$$RZA \equiv \frac{L_P}{V} \quad (9b)$$

Aus Gl. (9b) folgt mit Gl. (8e):

$$RZA = \frac{\dot{m}_{A,in} A_{P,A}}{V} \quad (9c)$$

$$RZA \quad \left[ \frac{\text{t Produkt}}{\text{h m}^3} \right]$$

bei *katalytischen* Festbettreaktoren:

$$V \hat{=} V_{Kat}$$

$V_{Kat}$  [m<sup>3</sup>] : Volumen des Katalysators

## 2.3 Definition wichtiger reaktionskinetischer Größen

### Grundbegriffe und Definitionen

#### ■ Zweck der *Reaktionskinetik* für den *Reaktionstechniker*.

- *liefern von Daten* mit deren Hilfe reale Reaktoren (d. h. in der industriellen Praxis) *dimensioniert* (ausgelegt), *betrieben*, *geregelt* und *optimiert* werden können
- quantitative Angabe von *Reaktionsgeschwindigkeiten*  $r_j$  aller *wesentlichen* Schlüsselreaktionen  $j$  eines chemischen Prozesses insbesondere in Abhängigkeit von *Konzentrationen*  $c_i$ , *Temperatur*  $T$  und eventuell weiterer Einflussgrößen und zwar innerhalb eines *bestimmten Konzentrations- und Temperaturbereichs* mit *angemessener Genauigkeit*

## ■ Lösungswege / Methoden der Reaktionskinetik

- die erforderlichen reaktionskinetischen Gesetze werden i. A. *nicht* über die molekularen Reaktionsmechanismen gesucht (da sie i. A. für technische Reaktionen **nicht** vorliegen), sondern es wird ein *direkter Weg* angestrebt
- wesentliche *Konzepte* sind:  
Reaktionsordnung, (Reaktions-) Geschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie, aktivierte Zentren, quasistationärer Zustand, geschwindigkeitsbestimmender Schritt bzw. geschwindigkeitsbestimmendes Zentrum
- **Algorithmen** stehen für *Teilabschnitte* des direkten Weges zur Verfügung:
  - bei Identifizierung aller Reaktionskomponenten lässt sich ein *stöchiometrisches Schema* aufstellen. Es gibt die *Anzahl* und *Art* der chemischen Reaktionen an, die für die Existenz aller Komponenten ausreichend ist.
  - mit Hilfe *reaktionskinetischer Messungen* und dem stöchiometrischen Schema lassen sich die *Anzahl* und *Art* der *linear unabhängigen Reaktionen zum Teil* festlegen. Hierfür sind weitere *chemische* Kenntnisse und *experimentelle* Untersuchungen erforderlich, wie z. B. die Produktverteilung, Einsatz von Tracern, Änderung der Konzentrationen von Zwischenprodukten die gezielt zugeführt werden oder Anwendungen moderner Methoden des *partiellen Gleichgewichtes* und der *kontrollierten Desaktivierung* (Löwe, 1980)
  - das *Ziel* ist die Postulierung eines *Reaktionsnetzwerkes*, das den Ablauf der beteiligten Reaktionen beschreibt.

## ■ formalkinetische Behandlung von Reaktionssystemen

- es ist durchaus nicht selten, dass die ermittelten, *pseudokinetischen* Konstanten den *elementarkinetischen* Theorien widersprechen:  
Beispiele sind:
  - $\tilde{E}_A(T)$
  - $k(c_{i,in} \text{ bzw. } c_i)$  oder  $n(c_{i,in} \text{ bzw. } c_i)$
- bei *technischen* Reaktionen, (meist komplexe und/oder *mehrphasige* Reaktionssysteme), wird die RG  $r(c_i, T)$  *wesentlich* von lokalen Transportvorgängen und *fluidodynamischen* Vorgängen beeinflusst  
⇒ die *eigentliche* Aufgabe der *chemischen Reaktionstechnik* ist:
  - das *Eliminieren* der *makrokinetischen* Einflüsse für Experimente, die zur Aufstellung eines Reaktionsmechanismus durchgeführt werden *oder*
  - die *makrokinetischen* Einflussgrößen auf die RG  $r_j$  quantitativ zu beschreiben und für die Dimensionierung technischer Reaktoren zu verwenden

## Mikroreaktionskinetik

Zeitlicher Ablauf chemischer Reaktionen zwischen den Molekülen, *ohne* Einfluss von Transportphänomenen, d. h. die eigentliche *Reaktionskinetik*:

### ■ Physikalische Chemie: Reaktionskinetik

- mit der *Stoßtheorie* bzw. der *Theorie des Übergangszustandes* können einzelne Schritte *homogener* Reaktionen bezüglich der *Reaktionsgeschwindigkeiten*  $r$  prinzipiell *theoretisch* berechnet werden (so genannte *Elementar* - Reaktionen)
- bei Reaktionen in *reiner Phase* des *Reaktanden*: i. A. gute Vorausberechnung von  $r$  möglich
- bei Reaktionen in einem *Lösungsmittel* / *technisches Reaktionsgemisch*:  
i. A. (große) Abweichungen von  $r_{\text{theor}}$  und  $r_{\text{exp}}$  (Einfluss des LM führt i. A. zu einem unterschiedlichen Reaktionsmechanismus)

- ⇒ für *Reaktorberechnungen* ist die RG  $r$  stets experimentell zu bestimmen
- **Mikroreaktionskinetik** befasst sich allein mit Reaktionen in *einer* Phase (z. B. gasförmige oder flüssige), d. h. mit *homogenen Reaktionen*
  - **Formalkinetik**  
 der eigentliche ("wirkliche") Reaktionsmechanismus ist für die chemische Reaktionstechnik i. A. von geringer Bedeutung. Es genügt für die Reaktorauslegung die zeitabhängigen Konzentrationsmessungen – innerhalb eines bestimmten Konzentrations-, Temperatur- und Druckbereichs – ausreichend genau (quantitativ) zu beschreiben  
 - Nachteile : *Extrapolationen* sind nur sehr eingeschränkt möglich, die z. B. zum Scale-up von Reaktoren erforderlich sind
  - **Modellfreie Reaktionskinetik**
  - aus experimentell bestimmten Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten  $R_i$  lassen sich die *Reaktionsgeschwindigkeiten*  $r_j$  der Teilreaktionen  $j$  berechnen:

$$\frac{dc_i}{dt} = R_i = \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j \quad (10)$$

- (*Äquivalent-*)**Reaktionsgeschwindigkeit**  $r_j$  (der Teilreaktion  $j$ )  
 [Reaktion läuft in einem diskontinuierlichen Reaktor ab]

$$r_j \equiv \frac{1}{v_{ij}} \frac{1}{V} \frac{dn_{ij}}{dt} = \frac{1}{v_{ij}} \frac{1}{V} \frac{d}{dt} (c_{ij} V) = \frac{1}{v_{ij}} \frac{1}{V} \left[ V \frac{dc_{ij}}{dt} + c_{ij} \frac{dV}{dt} \right] \quad (11a)$$

oder für  $V = \text{const.}$  Bzw.  $dV / dt = 0$

$$r_j \equiv \frac{1}{v_{ij}} \frac{dc_{ij}}{dt} \quad (11b)$$

- $\frac{dn_{ij}}{dt}$  : zeitliche Änderung der Stoffmenge  $n_{ij}$  der Komponente  $i$  infolge der Reaktion  $j$ : *nicht* messbar bei komplexen Reaktionen
- $\frac{dc_{ij}}{dt}$  : zeitliche Konzentrationsänderung der Komponente  $i$  infolge der Reaktion  $j$ : *nicht* messbar
- $r_j$  [mol/(s m<sup>3</sup>)] : *intensive* Größe (massen- / volumenunabhängig, nicht additiv): *messbar* über Gl. (10)

- Reaktionsgemisch in dem *eine single* Reaktion ( $j = 1$ ) abläuft, d. h. es liegt *kein* Reaktionsnetzwerk vor [(*homogenes*) Einphasensystem]:  
 $j = 1$  Reaktion:



$$v_A < 0, v_B < 0 \quad : \text{für } i \equiv \text{Edukte A, B} \quad (12a)$$

$$v_P > 0, v_Q > 0 \quad : \text{für } i \equiv \text{Produkte P,Q} \quad (12b)$$

- **Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit**  $R_j$ :  
 aus Gl. (10) folgt für  $j = 1$  die einfache Beziehung:

$$R_i = v_i r \equiv r_i = \frac{dc_i}{dt} \quad (13)$$

$r_i$ : auf die Komponente  $i$  bezogene Reaktionsgeschwindigkeit

- **Reaktionsgeschwindigkeit**  $r$  bzw.  $r_R$  (*Äquivalent*reaktionsgeschwindigkeit)

[Reaktion läuft in einem diskontinuierlichen Reaktor ab]

$$r \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}, \quad r \equiv r_R \quad (14a)$$

für  $i = A, B, \dots, P, Q$  ( $i = 1, 2, \dots, N$  Komponenten)

oder für  $V = \text{const.}$ :

$$r \equiv \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (14b)$$

-  $r > 0$ : für jede Reaktionskomponente  $i$  nach Gl. (14a):

$$\frac{dn_i}{dt} < 0, \quad v_i < 0 \quad : \text{für } i \equiv \text{Edukte}$$

$$\frac{dn_i}{dt} > 0, \quad v_i > 0 \quad : \text{für } i \equiv \text{Produkte}$$

## ■ Einflussgrößen

• wichtige Einflussgrößen auf die  $RG$   $r$  sind

- Konzentration  $c_i$ 
  - ▲  $f(c_i)$  ist abhängig vom *Reaktionsmechanismus*
  - ▲ bei *komplexen* Reaktionen : Berücksichtigung von Schlüsselkomponenten
- Reaktionstemperatur  $T$   
 $k(T)$ : häufig nach *Arrhenius*, s. Gl. (24a)
- Gesamt - Druck  $p$

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^*}{RT} \quad (15)$$

$p$  [Pa] : Gesamtdruck

$\Delta V^*$  [m<sup>3</sup>] : Aktivierungsvolumen

$\Delta V^* > 0$  oder  $< 0$

$\Delta V^*$  ist häufig recht klein  $\Rightarrow k(p)$  wird (meist) vernachlässigt

$$\Rightarrow r = f(c_i, T, p) \quad (16)$$

die *Form* der Funktion  $f$  kann allein für so genannte *Elementar* - Reaktionen *näherungsweise* berechnet werden. Die *Form* der Funktion  $f$  ist *unabhängig* vom Reaktortyp

• grundsätzliche Einflussgrößen auf die  $RG$   $r_{\text{eff}}$  (*Makroreaktionskinetik*) sind

- die Größen,  $c_i$ ,  $T$ ,  $p$  über die  $RG$   $r$  (*Mikroreaktionskinetik*)
- Stoff-, Wärme- und Impulstransportkoeffizienten, d. h. Transportgeschwindigkeit der Reaktionspartner in (Diffusions-) Grenzschichten, die i. A. die  $RG$   $r_{\text{eff}}$  *vermindern*
- Phasengrenzfläche  $a$  pro Volumeneinheit, Schüttdichte  $\rho_m$ , Porengröße, Porenstruktur, Reaktionsfähigkeit fester Edukte
- *turbulente Schwankungen* z. B. von  $c_i$ ,  $T$ ,  $u$

## Geschwindigkeitsgleichungen (Formalkinetik)

### Reaktionsordnung und Molekularität

#### ■ Reaktionsordnung

selbst bei *homogenen* Reaktionen ist die  $RG$   $r$  abhängig von:

$$r = f(k(T), c_i \text{ bzw. } a_i) \quad (17)$$

$a_i$  : Aktivität der Komponente  $i$

mit

$i = \text{Edukte, Produkte, Katalysatoren, Inhibitoren sowie Inertstoffe und z. B.}$

Reaktorwände

- bei Gasreaktionen:  
über die Auswirkung des Gesamtdruckes  $p$  auf die Stoßhäufigkeit bzw. auf die Diffusion
- bei Flüssigphasen - Reaktionen:  
über die Auswirkung der Zähigkeit des inerten LM auf die Diffusion der Reaktanden oder der Dielektrizitätskonstanten auf die Dissoziation

- bei allen *einfachen* Reaktionen sowie bei vielen zusammengesetzten Reaktionen lässt sich folgende(s)(r) *Geschwindigkeitsgleichung (rate equation) / -gesetz / -ansatz* bzw. *Zeitgesetz* im Sinne einer *Formalkinetik* angeben:

$$r(T, c_i) = k(T) \prod_i c_i^{n_i} \text{ (Potenzansatz)*} \tag{18a}$$

$i \equiv A, B, C, \dots P, Q, R$

- $\prod_i c_i^{n_i}$  : *Geschwindigkeitsausdruck*
- $n_i$  : *Reaktionsordnung (Teilordnung)* bezüglich der Komponente  $i$ : *positive, negative, ganze oder gebrochene Zahlen*; i. A. *empirisch*; allein bei *Elementarreaktionen* Übereinstimmung mit der  $\rightarrow$  *Molekularität*
- $n \equiv \sum_i n_i$  : *Gesamtordnung* der Reaktion
- $k$  : (Reaktions-) *Geschwindigkeits"konstante"* ( $f(T)$ ); konstant bezüglich Konzentrationen  $c_i$

\* *hyperbolische* Geschwindigkeitsansätze: z. B. bei heterogener Katalyse

• **Beispiele**

$$r = k(T)c_A^{n_A} \tag{18b}$$

Typ 1

- $n \equiv n_A = 1$  1. Ordnung  $r = k(T)c_A$
- $n \equiv n_A = 2$  2. Ordnung  $r = k(T)c_A^2$

$$r = k(T)c_A^{n_A} c_B^{n_B} \tag{18c}$$

Typ 2

- $r = k(T)c_A c_B$  :  $n_A = 1; n_B = 1 \Rightarrow n = 2$
  - $r = k(T)c_A^{0.5} c_B^{1.5}$  :  $n_A = 0.5; n_B = 1.5 \Rightarrow n = 2$
  - $r = k(T)c_A^{-0.5} c_B^{2.5}$  :  $n_A = -0.5; n_B = 2.5 \Rightarrow n = 2$
- └──────────────────┘  
Teilordnungen

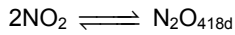
■ **Molekularität**

• **Definition und Eigenschaften**

- Anzahl der Moleküle, die *gleichzeitig* zusammenstoßen müssen, um die chemische (Elementar- oder Ur-) Reaktion zu ermöglichen.
- die Molekularität kann auf 2 bis 3 eingeschränkt werden ( $\rightarrow$  Stoßtheorie)
- nur für *einfache* Reaktionen gültig, d. h. i. A. *nicht* anwendbar bei *komplexen* Reaktionen
- die Molekularität stimmt allein bei den so genannten Elementarreaktionen mit der Reaktionsordnung  $n$  überein

*typische so genannte Brutto - Reaktionen*

- Bildung von HNO<sub>3</sub> durch Auswaschen *nitroser Gase* [NO<sub>2</sub>, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]:



$$\begin{matrix} \text{A} & \text{B} & \text{P} & \text{Q} \\ v_A = -3 & v_B = -2 & v_P = 4 & v_Q = 2 \end{matrix}$$

experimentell gilt:

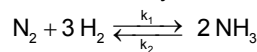
$$r = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_4} - k_2 c_{\text{N}_2\text{O}_4}^{1/4} c_{\text{NO}}^{1/2} \quad (18e)$$

$$\Rightarrow n_A = 1 \neq |v_A| \quad n_B = 0 \neq |v_B| \quad n_P = \frac{1}{4} \neq |v_P| \quad n_Q = \frac{1}{2} \neq |v_Q|$$

⇒ die Reaktionsordnungen  $n_i$ , d. h. damit auch die Formalkinetik, lassen sich also i. A. *nicht* aus der stöchiometrischen Umsatzgleichung folgern

*nach der Stoßtheorie* : Reaktion (18d) müsste als ein 5-er Stoßprozess ablaufen: jedoch völlig falsch, da extrem *unwahrscheinlich*

- Ammoniak - Synthese



*Temkin* - Gleichung (Adsorption von N<sub>2</sub>; Kat.-Oberfläche mit N-Atomen bedeckt):

$$r = k_1 p_{\text{N}_2} \left( \frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left( \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad 0.5 < \alpha < 0.75$$

- Berechnung einer Formalkinetik durch *Zerlegung in Elementarreaktionen*:  
*homogen* katalysierte Reaktion:



wird zerlegt in (K ≡ Katalysator):



Anwendung des *Bodenstein'schen Stationaritätsprinzip* für die kurzlebige Zwischenverbindung  $i \equiv \text{AK}$  (*Bodenstein* - Körper) in sehr geringer Konzentration:

nach Gl. (10) ist:

$$\frac{dc_{\text{AK}}}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 = 0 \Rightarrow$$

$$c_{\text{AK}} = \frac{k_1 c_A c_K}{k_2 + k_3 c_B} \quad (18j)$$

für die RG  $r$  ergibt sich aus der 3. Elementarreaktion ( $v_P = 1$ ):

$$r \equiv \frac{dc_P}{dt} = r_3 \quad (18k)$$

aus den Gln. (18i j k) folgt der Geschwindigkeitsgleichung bzw. die Formalkinetik:

$$r = \frac{k_1 k_3 c_A c_B c_K}{k_2 + k_3 c_B}$$

## Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz

- **Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und *dimensionslose* Reaktionsgeschwindigkeit  $\Phi(U)$**

*Gesucht wird* eine formal einfache Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten  $r(c_i, T)$ . Z. B. wichtig zur Auswertung von Labormessungen und zur Beurteilung der *thermischen* Auslegung von Reaktoren

**Lösung:**

die Konzentrationsabhängigkeit der Formalkinetik wird auf eine *Abhängigkeit vom* relativen Umsatz U bzw.  $U \equiv U_A$  zurückgeführt

die *Formalkinetik*

$$r = r(c_i, T) \tag{19}$$

kann mit den Relationen  $c_i(U)$ , die in Kap. 2.2 behandelt wurden, umgeformt werden zu:

$$r = r_0 \Phi(U) \tag{20}$$

oder

$$\Phi(U) \equiv \frac{r}{r_0}$$

$$r_0(t) \equiv k(T)f(c_{A,in}) \\ \equiv k(T)f(c_{A,0})$$

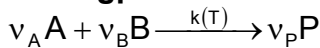
: *Anfangsreaktionsgeschwindigkeit* bei den Eintrittsbedingungen oder bei  $t = 0$ , d. h. beim Umsatz  $U = 0$ , wobei  $\Phi(U = 0) = 1$  ist; in relativ *einfachen* (näherungsweise häufigen) Fällen, z. B. bei einer Reaktion mit  $n = 2$ , lässt sich ein *Arrheniusgesetz* für  $k_0(T)$  anwenden:

$$k_0(T) = k_\infty \exp\left(-\frac{\tilde{E}_A}{RT}\right); r_0 = k_\infty f(c_{A,in}) e^{-\frac{E_A}{RT}} \equiv r_{0,\infty} e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{21}$$

$\Rightarrow \Phi(U)$  ist dann  $\neq f(T)$

$\Phi(U)$  : *dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit*, enthält für isothermen Betrieb als einzige *Variable* den Umsatz U neben allein konstanten Parametern ( $\rightarrow$  Tab. 1)

• **Flüssigphasen-Reaktionen**



Es gilt am Beispiel von *conti*-Reaktoren:

$$c_A = c_{A,in} (1 - U) \tag{22a}$$

$$c_B = c_{B,in} (1 - \lambda_E U) \tag{22b}$$

$$c_P = \frac{v_P}{-v_A} c_{A,in} U \tag{22c}$$

mit  $\lambda_E = \frac{v_B c_{A,in}}{v_A c_{B,in}}$  : *Einsatzverhältnis / Zulaufzusammensetzung*

- **Reaktion 1. Ordnung** ( $n = 1$ ) :

$$r = k(T) c_A \text{ mit Gl. (22a) folgt:}$$

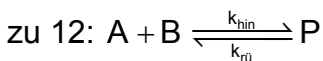
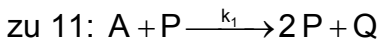
$$= \underbrace{k(T) c_{A,in}}_{r_0} \underbrace{(1-U)}_{\Phi(U)} \Rightarrow$$

$$r_0 \equiv k(T) c_{A,in} \text{ und } \Phi(U) \equiv 1 - U \tag{23a), (23b)}$$

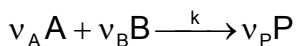
Entsprechende  $r_0$  und  $\Phi(U)$  für einige formalkinetischen Ansätze sind in *Tab. 1* enthalten.

Es zeigt sich, dass die typischen Verläufe  $\Phi(U)$  für verschiedene Formalkinetiken *alle* (Ausnahme: autokatalytische Reaktionen) *ziemlich ähnlich* sind.

Nr.	Geschwindigkeitsgleichung	$r_0$	$\Phi(U)$	zusätzliche Parameter
1	$r = k c_A^{-1}$	$k c_{A,in}^{-1}$	$(1 - U)^{-1}$	
2	$r = k$	$k$	1	
3	$r = k c_A^{1/2}$	$k c_{A,in}^{1/2}$	$(1 - U)^{1/2}$	
4	$r = k c_A$	$k c_{A,in}$	$(1 - U)$	
5	$r = k c_A^2$	$k c_{A,in}^2$	$(1 - U)^2$	
6	$r = k c_A^n$	$k c_{A,in}^n$	$(1 - U)^n$	
7	$r = k c_A c_B$	$k c_{A,in} c_{B,in}$	$(1 - U) (1 - \lambda_E U)$	$\lambda_E = \frac{v_B c_{A,in}}{v_A c_{B,in}}$
8	$r = \frac{k_1 k_3 c_{Kat} c_A c_B}{k_2 + k_3 c_B}$	$\frac{k_1 k_3 c_{Kat} c_{A,in} c_{B,in}}{k_2 + k_3 c_{B,in}}$	$\frac{(1 - U)(1 - \lambda_E U)}{1 - a_4 \lambda_E U}$	$a_4 = \frac{k_3 c_{B,in}}{k_2 + k_3 c_{B,in}}$ $c_{Kat} = \text{const.}$
9	$r = \frac{k c_A c_B}{1 + b(T) c_A}$	$\frac{k c_{A,in} c_{B,in}}{1 + b(T) c_{A,in}}$	$\frac{(1 - U)(1 - \lambda_E U)}{(1 - a_1 U)}$	$a_1 \equiv \frac{b(T) c_{A,in}}{1 + b(T) c_{A,in}}$
10	$r = k \frac{c_A c_B^2}{1 + b(T) c_A c_B}$	$k \frac{c_{A,in} c_{B,in}^2}{1 + b(T) c_{A,in} c_{B,in}}$	$\frac{(1 - U) (1 - \lambda_E U)^2}{1 - a_2 (1 + \lambda_E) U + a_2 \lambda_E U^2}$	$a_2 \equiv \frac{b(T) c_{A,in} c_{B,in}^2}{1 + b(T) c_{A,in} c_{B,in}}$
11	<b>Autokatalyse-Reaktion</b> $r = (k_0 + k_1 c_P) c_A c_B$	$k_0 c_{A,in} c_{B,in}$	$(1 + a_3 U) (1 - U) (1 - \lambda_E U)$	$a_3 = \frac{k_1}{k_0} c_{A,in}$
12	<b>reversible Reaktion</b> $r = k_{hin} (c_A c_B - \frac{c_P}{K_c})$	$k_{hin} c_{A,in} c_{B,in}$	$(1 - \frac{U}{U_{gl}}) (1 - \lambda_E U_{gl}^2 \frac{U}{U_{gl}})$	$K_c c_{B,in} = \frac{U_{gl}}{(1 - U_{gl}) (1 - \lambda_E U_{gl})}$



Tab. 2.1 Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $r_0$  und dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit  $\Phi(U)$  für unterschiedliche Geschwindigkeitsgleichungen bei *Flüssigphasen - Reaktionen* in einem *conti*-Reaktor:



- $k_0$  : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *unkatalysierten* irreversiblen Hinreaktion
- $k_1$  : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *autokatalysierten* irreversiblen Hinreaktion
- $K_c \equiv \frac{k_{hin}}{k_{r0}}$  : Massenwirkungskonstante einer reversiblen Reaktion
- $b(T)$  : temperaturabhängiger Adsorptionskoeffizient

## Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

### ■ Experimentelle Befunde

- je höher T umso größer k(T)  
*van't Hoff*:  $\Delta T \approx 10 \text{ K}$  : z. B. Temperaturerhöhung

$$\text{bei } \vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Rightarrow 2 < \frac{k_2}{k_1} < 50$$

$$\text{bei } \vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Rightarrow 1.1 < \underbrace{\frac{k_2}{k_1}}_{\text{Reaktions- beschleunigung}} < 1.6$$

- chemische Reaktionen haben allein dann eine RG  $r > 0$ , wenn eine *Mindestenergie* zugeführt wird  $\Rightarrow$  *Arrhenius* (1889):

$$k(T) = k_\infty e^{-\frac{\tilde{E}_A}{RT}} = k_\infty e^{-\frac{T_A}{T}} \quad (24a)$$

$$T_A \equiv \frac{\tilde{E}_A}{R} \quad : \text{Aktivierungstemperatur in K}$$

oder

$$\ln k(T) = \ln k_\infty - \frac{\tilde{E}_A}{RT} \quad (24b)$$

worin bedeuten:

$k_\infty$  : *Häufigkeits-, Frequenzfaktor, maximale Geschwindigkeitskonstante* für  $T \rightarrow \infty$  oder  $1/T \rightarrow 0$

$20 < \tilde{E}_A < 420 \text{ kJ/mol}$ : molare *Aktivierungsenergie (Mindestenergie, die für den Ablauf einer chemischen Reaktion erforderlich ist)*

$\tilde{R}T$  : molare *thermische* Energie bei der Temperatur T

zur *Ermittlung* von  $\tilde{E}_A$  :

- *grafisch* bzw. durch lineare Regression nach Gl. (24b)

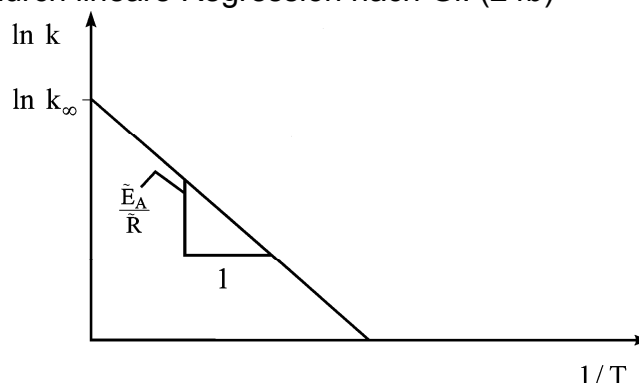


Abb. 2.5 *Arrhenius* - Diagramm für eine *single* Reaktion *ohne* Limitierung durch *Stofftransportvorgänge*

- *rechnerisch* aus mindestens 2 bekannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1(T_1)$ ,  $k_2(T_2)$  bei 2 verschiedenen Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$ :

$$k_1(T_1) = k_\infty e^{-\frac{\tilde{E}_A}{RT_1}} \quad (25a)$$

$$k_2(T_2) = k_\infty e^{-\frac{\tilde{E}_A}{RT_2}} \quad (25b)$$

⇒

$$\tilde{E}_A = \frac{\tilde{R} \ln \frac{k_1(T_1)}{k_2(T_2)}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (25c)$$

• **Bemerkungen** zu Gl. (25a)

- → Abb. 7 und 8

- *Transportlimitierung* von Reaktionen

bei hohen Temperaturen ist:  $k(T) \gg \beta$  bzw.  $\frac{1}{k} \ll \frac{1}{\beta}$ , d. h. Reaktionswiderstände ( $1/k$ ) sind gegenüber

Transportwiderständen (z. B. Stoffübergangswiderstand ( $1/\beta$ )) zu vernachlässigen

⇒ bei hohen Temperaturen ( $k$  groß) kann es zu einer Transportlimitierung von Reaktionen kommen

-  $\tilde{E}_A$  als "Überwinden" eines *Energieberges*

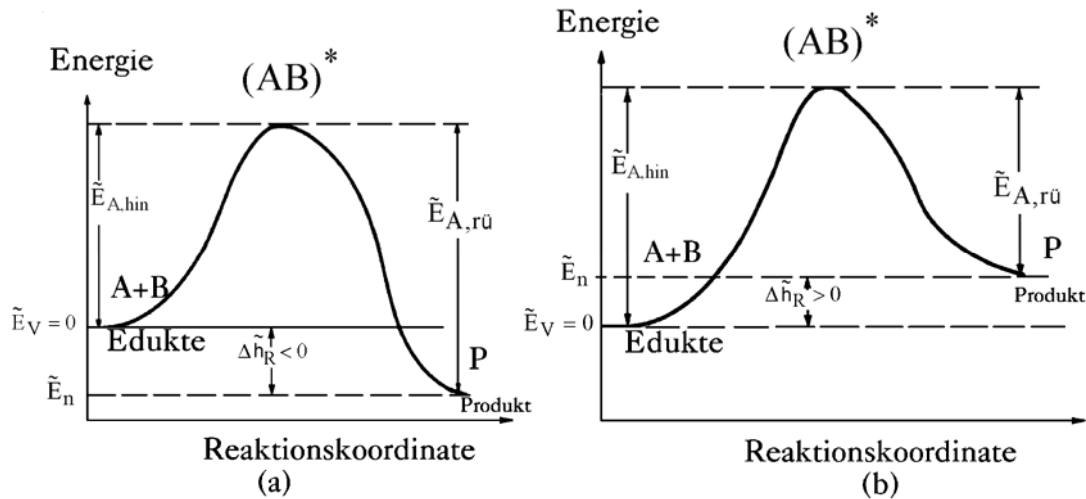
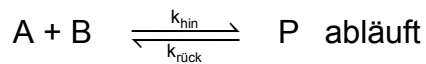


Abb. 2.6 Energieberg den die Edukt- / Produktmoleküle überwinden müssen [(AB): aktivierter Komplex], wenn die Reaktion:



(a) *exotherm* :  $\Delta \tilde{h}_R \equiv \tilde{E}_n - \tilde{E}_v \equiv \tilde{E}_{A,\text{hin}} - \tilde{E}_{A,\text{rück}} < 0$

(b) *endotherm* :  $\Delta \tilde{h}_R \equiv \tilde{E}_n - \tilde{E}_v \equiv \tilde{E}_{A,\text{hin}} - \tilde{E}_{A,\text{rück}} > 0$

$\tilde{E}_v$  : molare Energie der Eduktmoleküle *vor* der Reaktion

$\tilde{E}_n$  : molare Energie der Produktmoleküle *nach* der Reaktion

$\tilde{E}_{A,\text{hin}}$  : molare Aktivierungsenergie für die *exotherme* ( $\Delta \tilde{h}_R < 0$ ) *Hinreaktion*

$\tilde{E}_{A,\text{rück}}$  : molare Aktivierungsenergie für die *endotherme* ( $\Delta \tilde{h}_R > 0$ ) *Rückreaktion*

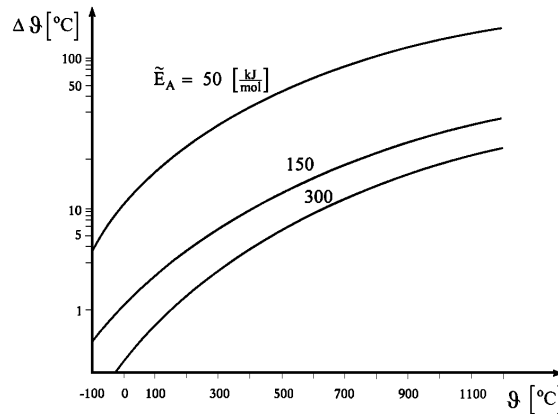


Abb. 2.7 Erforderliche Temperaturerhöhung  $\Delta T = \Delta \vartheta$  die zu einer Verdopplung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  führt:

$$\frac{k_2(T_2)}{k_1(T_1)} = 2 \text{ f\"ur } T_2 - T_1 \equiv \Delta \vartheta \text{ in Abh\"angigkeit von } T \text{ bzw. } \vartheta \text{ und } \tilde{E}_A$$

Folgerungen aus Abb. 7:

- ▲ je größer  $\tilde{E}_A$  umso stärker ist die Abhängigkeit  $k(T)$
- ▲ die Abhängigkeit  $k(T)$  wird *schwächer* bei *höheren* Temperaturen  $T$ , wobei der absolute Wert von  $k$  zunimmt, wenn  $T$  größer ist
- ▲  $\Delta T$  ist umso größer, je *kleiner*  $\tilde{E}_A$ : je kleiner  $\tilde{E}_A$  umso geringer ist die Temperaturabhängigkeit, also größeres  $\Delta T$  erforderlich.

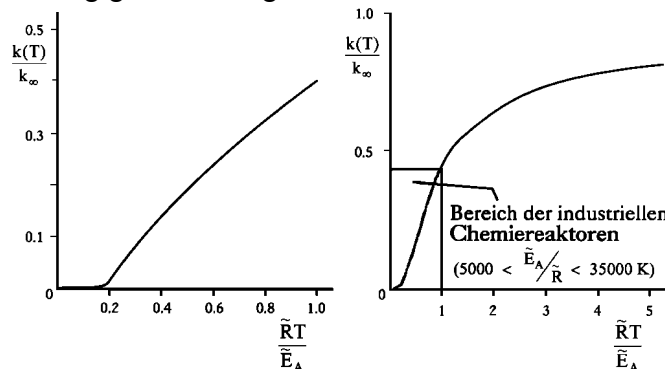


Abb. 2.8 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  bei verschiedenen Aktivierungsenergien  $\tilde{E}_A$

Folgerungen:

▲	je kleiner $\tilde{E}_A$ : umso größer ist $k$ bei $T = \text{const.}$ je größer $\tilde{E}_A$ : umso kleiner ist $k$ bei $T = \text{const.}$	}	je höher $T$ umso kleiner ist dieser Effekt
---	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---	---------------------------------------------

- ▲ bei hohen Temperaturen : die Steigung  $\frac{dk}{dT}$  wird flacher, d. h. die Abhängigkeit  $k(T)$  wird schwächer
- ▲ bei *sehr* hohen Temperaturen:  $k(T)$  nähert sich einem *Grenzwert*  $k_\infty$ , der allerdings in der Verfahrenstechnik *stark unterschritten* wird

## • komplexe Reaktionen

- **Bruttoaktivierungsenergie**  $\tilde{E}_{A,ges}$

bei komplexen Reaktionen setzt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_{ges}$  *multiplikativ* aus den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1, k_2, \dots, k_j$  der Reaktionen  $j$  zusammen:

$$k_{ges} = \prod_j k_j^{m_j} \quad (26)$$

$m_j$  [-] : empirischer Faktor (häufig ist  $m_j = \pm 1$  oder  $\pm 1/2$ )

infolge Gl. (24a) ergibt sich aus Gl. (26):

$$\tilde{E}_{A,ges} = \sum_j m_j \tilde{E}_{A,j} \quad (27)$$

$\tilde{E}_{A,ges}$  : Bruttoaktivierungsenergie der Gesamtreaktion

$\tilde{E}_{A,j}$  : Aktivierungsenergie der Reaktion  $j$

### ▲ Beispiele

$$- k_{ges} = \frac{k_1 k_2}{k_3} \Rightarrow \tilde{E}_{A,ges} = \tilde{E}_{A,1} + \tilde{E}_{A,2} - \tilde{E}_{A,3} \quad (28)$$

$$- k_{ges} = \frac{k_1 k_2}{\sqrt{k_3}} \Rightarrow \tilde{E}_{A,ges} = \tilde{E}_{A,1} + \tilde{E}_{A,2} - \frac{1}{2} \tilde{E}_{A,3} \quad (29)$$

## **Klassifizierung chemischer Reaktionen**

eine *Klassifizierung* chemischer Reaktionen kann nach sehr unterschiedlichen Kriterien erfolgen:

- bei Berücksichtigung vorwiegend *stofflicher Aspekte*
  - organische Synthesen
  - anorganische Synthesen

oder bei Verwendung von *Sammelbegriffen*, z. B.:

  - Hydrierungen
  - Nitrierungen
  - Alkylierungen
- bei Berücksichtigung von Aspekten, die für die *Dimensionierung* und Auswahl von *Reaktoren* sowie deren *Betriebsbedingungen* entscheidend sind:

- Art der *Aktivierung* chemischer Reaktionen
- *Phasenverhältnisse* im Reaktor
- *Kompliziertheit des Reaktionsablaufs* (s. Tab. 2.2)

Reaktionstyp	Beispiel	Konzentrationsverlauf	Bemerkung
Einfache Reaktion	$A + B \rightarrow P$ $C_P + C_B = C_{B,in}$ $C_P + C_A = C_{A,in}$		Reaktion verläuft <i>irreversibel</i> bis zum vollständigen Umsatz $U_B = 1$ der Unterschusskomponente B ( $C_{A,in} > C_{B,in}$ )
Gleichgewichtsreaktion	$A + B \rightleftharpoons P$		Es stellt sich ein druck- und temperaturabhängiges <i>Gleichgewicht</i> ein
Parallelreaktion			<i>Teilreaktionen</i> verlaufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ( $r_1 \neq r_2$ )
Folgereaktion	$A \xrightarrow{r_1} P \xrightarrow{r_2} Q$		Es treten <i>Zwischenprodukte</i> auf, die weiter reagieren: $r_2 / r_1 \approx 1$ , oder $r_2 / r_1 \gg 1$ , oder $r_2 / r_1 \ll 1$
Autokatalyse	$A \xrightarrow[r]{[P]} P$		Die Reaktion wird durch das entstehende <i>Produkt beschleunigt</i> z.B. $r = k C_A C_P$

Tab. 2.2: Konzentrationsverläufe  $c_i(t)$  in Abhängigkeit vom Reaktionstyp

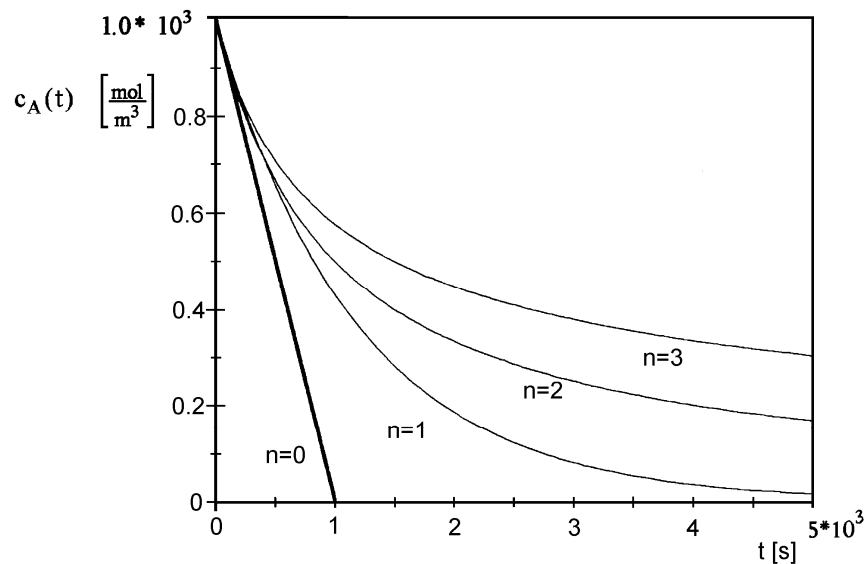


Abb. 2.9 Berechnete Konzentrations- / Zeitverläufe  $c_A(t)$  für Reaktionen der Ordnungen  $n = 0$ ,  $n = 1$ ,  $n = 2$  und  $n = 3$  mit den Daten:

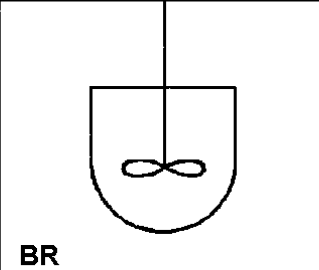
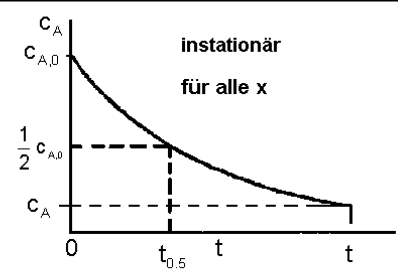
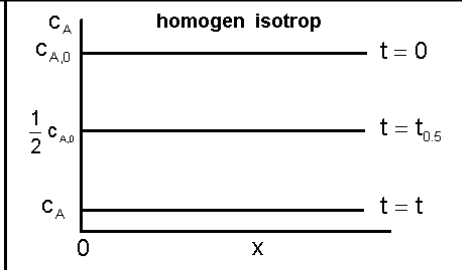
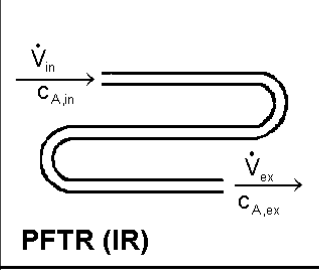
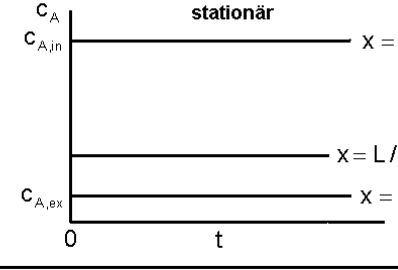
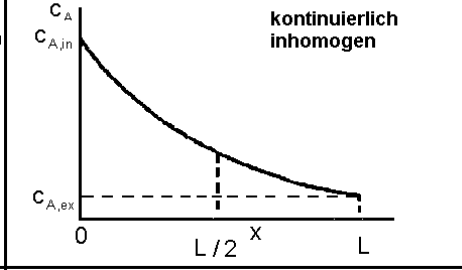
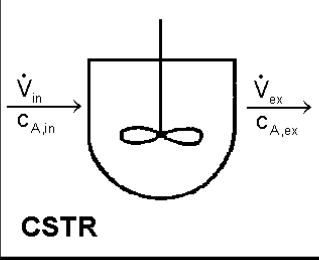
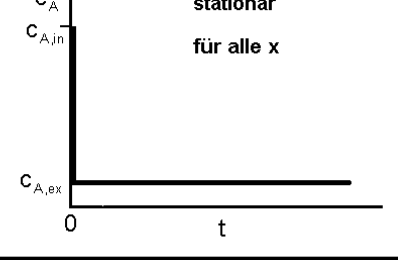
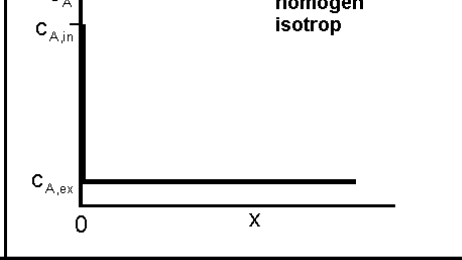
$$c_{A,0} = 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, \quad v_A = -1, \quad k = 10^{-6} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{n-1} \frac{1}{\text{s}}$$

• **Folgerungen** aus Abb. 2.9

- für alle  $n > 0$  (außer  $n = 0$ ) ist die Reaktion erst nach der Zeit  $t \rightarrow \infty$  beendet
- Reaktion ist umso langsamer beendet, je größer  $n$
- Startgeschwindigkeit (*Anfangs* - Reaktionsgeschwindigkeit RG)  $r_0(t \rightarrow 0) = \text{const.}$  für alle  $n$ ;  $r$  bleibt allein bei  $n = 0$  konstant.
- je größer  $n$ , umso kleiner ist  $r < r_0$  und umso schneller nimmt die

$$\text{RG } r(t) = \underbrace{\frac{dc_A(t)}{dt}}_{\text{Steigung}} \text{ ab, d. h. umso geringere Umsätze } U_A(t) \equiv 1 - \frac{c_A(t)}{c_{A,0}} \text{ werden erzielt.}$$

## 2.4. Grundtypen isothermer Ideal-Reaktoren und Verweilzeit

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

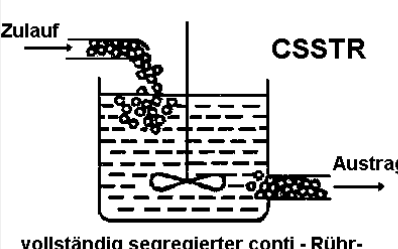
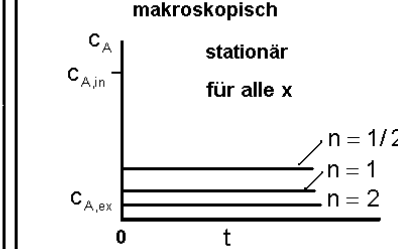
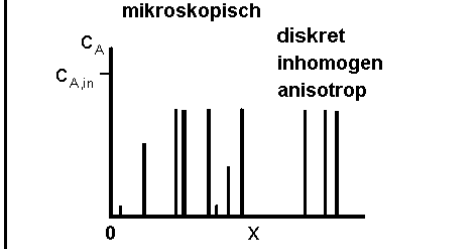
 <p><b>CSSTR</b> vollständig segregierter conti - Rührkesselreaktor</p>	<p>makroskopisch</p>  <p>stationär für alle x</p>	<p>mikroskopisch</p>  <p>diskret inhomogen anisotrop</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------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

Abb. 2.10 Konzentrationsverläufe  $c_A(t)$  und Konzentrationsprofile  $c_A(x)$  in den unterschiedlichen *Ideal*reaktoren sowie im realen CSSTR (Continuous Segregated Stirred Tank Reactor); Länge des PFTRs,  $t_{0.5}$  : Halbwertszeit

von den Idealreaktoren leiten sich ab:

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

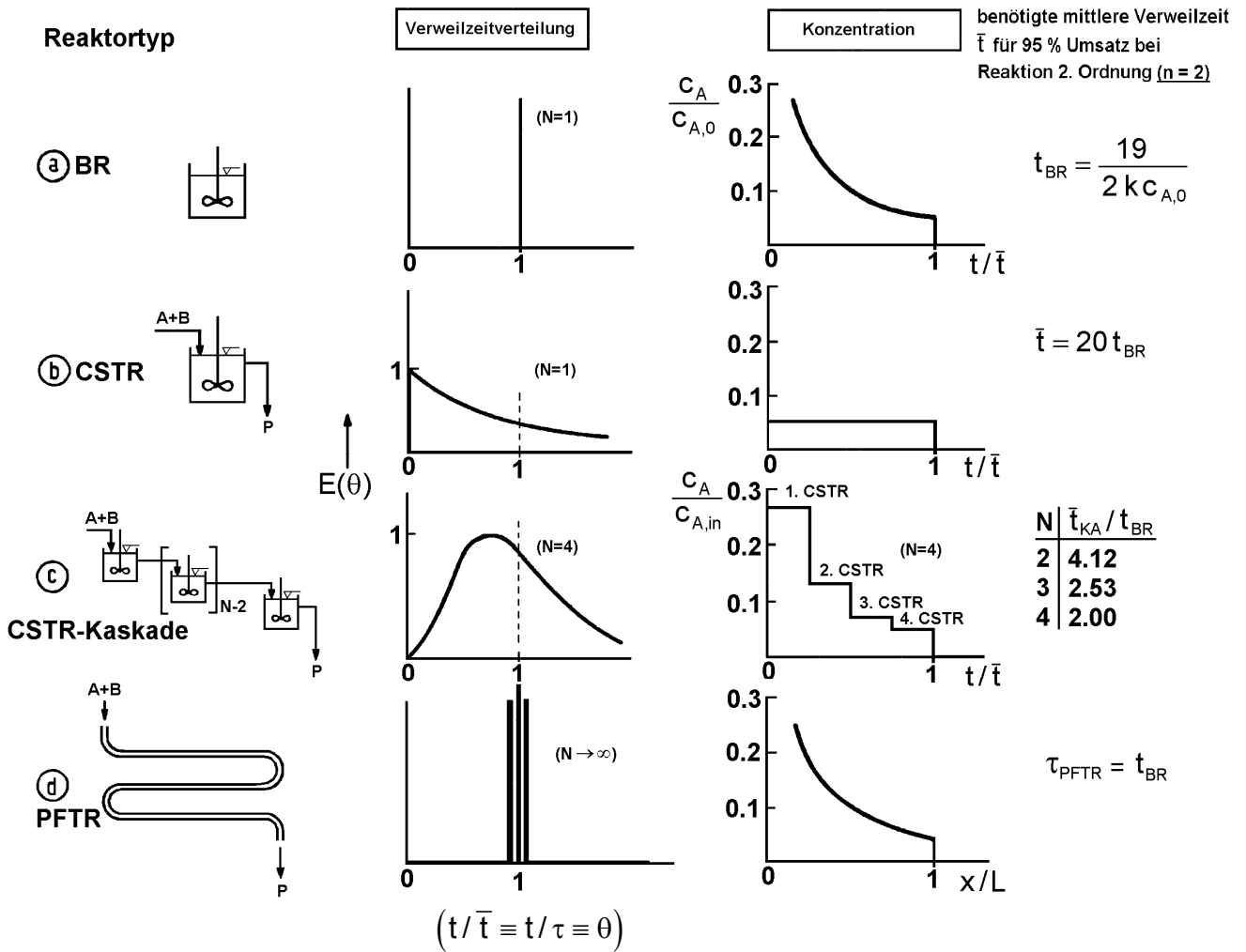
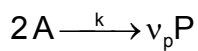


Abb. 2.11 Verweilzeitverhalten *idealer* Reaktoren

- a) BR (Chargenreaktor)      b) CSTR (Rührkesselreaktor)  
 c) CSTR - Kaskade              d) PFTR (Rohrreaktor)

**BR**



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

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

$$t \equiv t_{BR} = \frac{19}{2kc_{A,0}} \tag{30a}$$

**CSTR**

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{c_{A,in}}{\bar{t}} - \frac{c_{A,ex}}{\bar{t}} - 2kc_{A,ex}^2 = 0 \tag{30b}$$

mit  $\frac{c_{A,ex}}{c_{A,in}} = 1 - 0.95 = 0.05$  folgt hieraus

$$2k c_{A,in} \bar{t} = 380 \Rightarrow \text{mit } c_{A,0} = c_{A,in} \text{ und } \bar{t} \equiv \bar{t}_{CSTR} \quad (30c)$$

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

**PFTR**

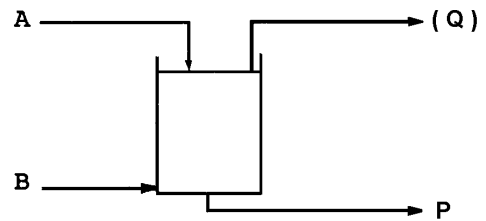
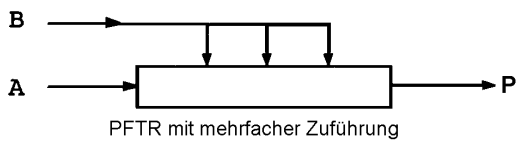
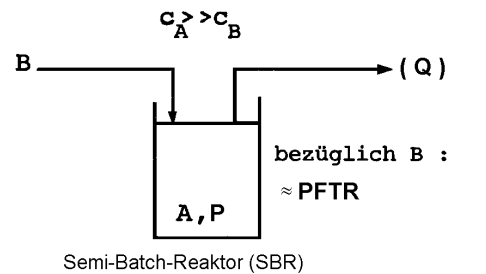
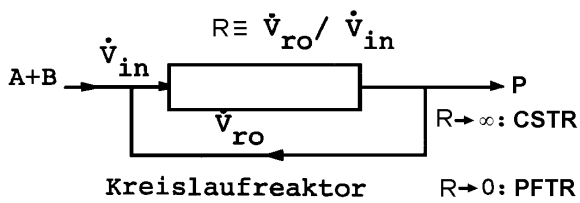
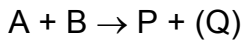
$$\frac{c_A(\tau_{PFTR})}{c_{A,in}} = \frac{1}{1 + 2 c_{A,in} k \tau_{PFTR}} = \frac{1}{20} \quad (30d)$$

oder

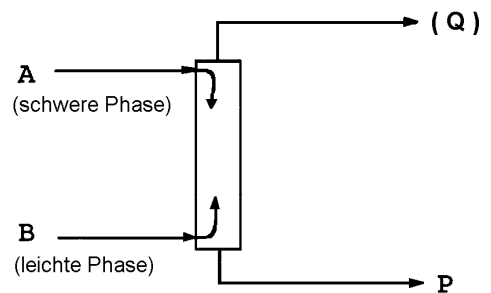
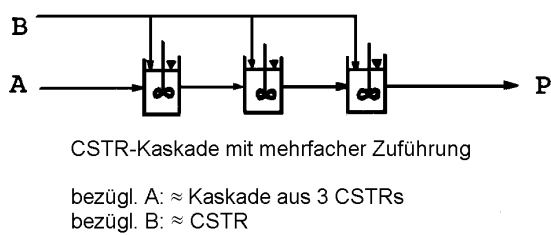
$$\tau_{PFTR} = \frac{19}{2 c_{A,in} k} \quad (30e)$$

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

**2.4.1 Zwischentypen und Schaltungen chemischer Reaktoren**

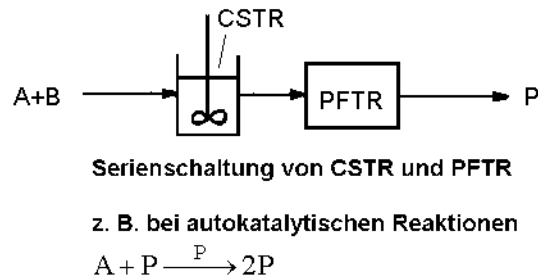
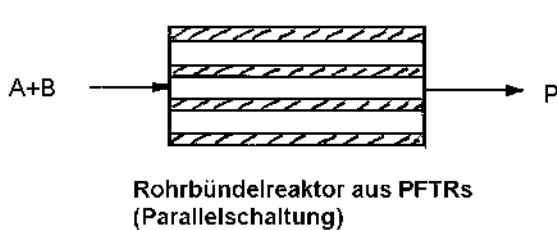
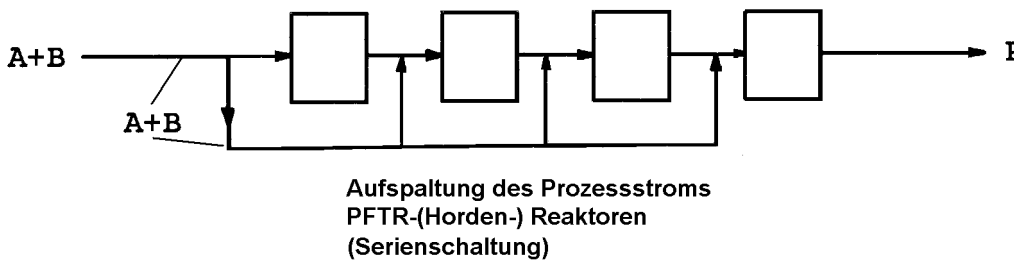
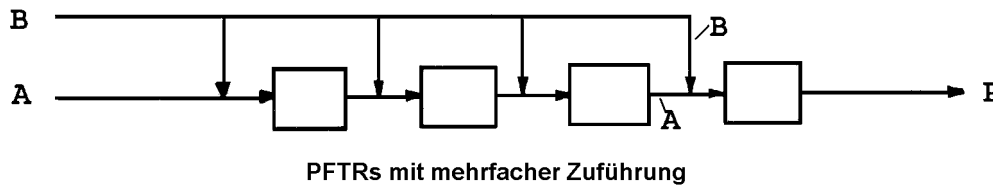
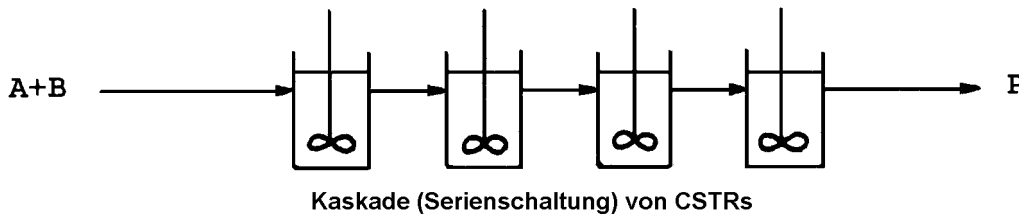
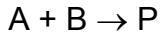


bezügl. A :  $\approx \text{PFTR}$   
bezügl. B :  $\approx \text{CSTR}$



- Q : Nebenprodukt
- A, B : Edukte, haben stets unterschiedliches Verweilzeitverhalten
- P : Reaktionsprodukt
- R : Kreislaufverhältnis

Einfache *Reaktorschaltungen* durch Kombination von CSTRs und PFTRs



## 2.5 Betriebsweise chemischer Reaktoren

3 Grundtypen von Modellreaktoren	abgeleitete Modellreaktoren	Betriebsweise
BR	SBR	absatzweise
CSTR	Kaskade (CSTR-)	kontinuierlich
PFTR	RR	kontinuierlich

Allgemeingültige Regeln für die Art der Betriebsweise, d.h. batch oder kontinuierlich, können *nicht* aufgestellt werden.

In Folgendem werden einige Hinweise gegeben.

## 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  $t_R$  und den im Verhältnis relativ *langsamen* Reaktionen, d.h. hierzu kurzen Zeiten zum Füllen, Kontrollieren und Entleeren ( $t_{\text{tot}} \ll t_R$ ) und für relativ kleine Produktionsraten  $\dot{m}_p$
- häufig bei *Mehrweckanlagen* (multi - purpose - Anlagen), d.h. zur Herstellung vieler unterschiedlicher Chemikalien relativ kleiner Mengen
- zur Herstellung von Spezialprodukten in relativ geringen Stoffmengen bzw. bei relativ kleiner  $\dot{m}_p$ , 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 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)

Überwiegend Kennzeichen des Batch - Betriebs, wobei jedoch einzelne Komponenten ganz oder teilweise während der Umsetzung kontinuierlich zugegeben werden.

(z.B.: Veresterungsreaktionen (Produkt  $\text{H}_2\text{O}$  wird ausgetragen)

Polymerisationsreaktionen (Monomere und / oder Initiatoren werden zudosiert)

- große Reaktionszeiten  $t_R$  verlangen *Satzbetrieb*
- Schwierigkeiten bei der kontinuierlichen Förderung des dichten oder viskoser Mediums verlangen *Satzbetrieb* (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 (bei stationärem 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 den Arbeitsplatz und die Umwelt

Nachteile:

- Die Investitionskosten für den mechanisierten und automatisierten Fließbetrieb sind höher als für einen nicht mechanisierten kontinuierlich Betrieb des Reaktors, aber im allgemeinen geringer als für den voll mechanisierten Chargenbetrieb.
- Die Anpassungsfähigkeit an veränderte Marktverhältnisse ist geringer als beim Chargenbetrieb

■ Wirtschaftlichkeits-Diagramme

Kosten: monetary units (MU) (Geldeinheit, z.B. €, \$); bep: break - even point

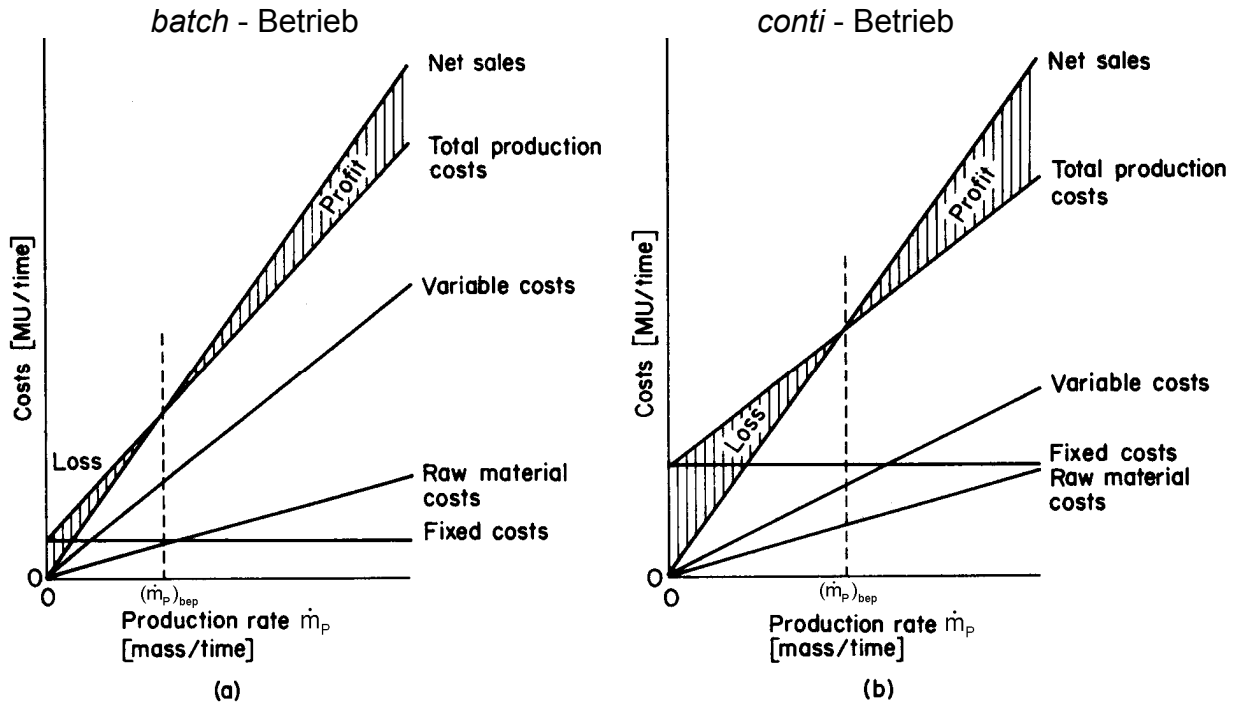


Abb. 2.12 Wirtschaftlichkeitsdiagramme für den *batch* - und *conti* – Betrieb

$$(\dot{m}_p)_{bep}^{batch} \approx 0.3 \text{ bis } 0.5 \dot{m}_{p,max} < (\dot{m}_p)_{bep}^{conti}$$

$$(\dot{m}_p)_{bep}^{conti} \approx 0.5 \text{ bis } 0.8 \dot{m}_{p,max} > (\dot{m}_p)_{bep}^{batch}$$

bei größeren  $\dot{m}_p$  :  $(\text{Profit})_{conti} > (\text{Profit})_{batch}$

⇒ größere ökonomische Flexibilität bei *batch* - Betrieb als bei *conti* - Betrieb

**2.6 Verfahrensbeschreibung und Fließschemata** (→ Vorlesungsskript Fließschemata)

**3. Ermittlung externer Informationen**

Energieflüsse, Stoffflüsse

**3.1 Rohstoffe**

Verfügbarkeit, Reinheit, Preis, Standort der Anlage

Organische Rohstoffe: Erdöl, Erdgas, Kohle, Biomasse

Anorganische Rohstoffe: Luft, Wasser, Salze, Mineralien, Erze

### **3.2 Endprodukte**

Bedarf, Spezifikation, Verkaufspreis

### **3.3 Nebenprodukte**

Koppelprodukte, Aufarbeitung der Reaktionsmasse

z. B.:  $\text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow$  bei wässriger NaCl - Elektrolyse; Rotschlamm bei Al - Herstellung;  $\text{CaCl}_2$  - Schlamm bei Solvay - Sodaverfahren

→ Vorlesungsskript : Aspekte der Energie- und Rohstoffversorgung .

### 3.4 Feasibility - Studie

1. **Einführung**
2. **Marktsituation und -entwicklung**
  - 2.1 Anlagenkapazität
  - 2.2 Empirische Preis- und Produktionskurven
3. **Ermittlung von Investitionskosten**  
**Onsites, offsites**
  - 3.1 Kapitalumschlagkoeffizienten (Turnover ratios)
  - 3.2 Kapazitäts-Preis-Diagramme
  - 3.3 Zuschlagfaktoren
  - 3.4 Wilson-Formel
    - 3.4.1 Apparatekosten
    - 3.4.2 Preisindex
    - 3.4.3 Investment-Faktor
    - 3.4.4 Zuschlagfaktoren für Werkstoff, Temperatur und Druck
4. **Ermittlung von Produktionskosten**  
**Low-cost-Anlagen**
5. **Ermittlung der Rentabilität**
  - 5.1 Zeitlicher Ablauf einer Investition
  - 5.2 *Statische* Rentabilität
    - 5.2.1 Kapitalrückflusszeit
    - 5.2.2 Return on Investment (ROI) bzw. Rendite
  - 5.3 *Dynamische* Rentabilität (DCF-Methode)
  - 5.4 Sensibilitäts-Analyse
6. **Standort einer Chemieanlage**
  - 6.1 Sicherheitstechnische Aspekte/Anlagensicherheit

Feasibility - Studie: (Durchführbarkeits- bzw. Machbarkeitsstudie)

- Marktsituation und voraussichtliche Marktentwicklung der Produkte und der Rohstoffe
- Prüfung konkurrierender Verfahren; Patentlage; Erwerb von Lizenzen
- Auflagen von Behörden, Umweltschutz
- Erweiterung oder NEU - Anlage
- Entwicklungskosten
  - Investitionskosten
  - Rohstoffkosten
  - Kosten für Betriebsmittel
  - Personalkosten
  - sonstige Kosten
- Rentabilität
- Standort

→ Vorlesungsskript : Feasibility - Studie

## 4 Verfahrensbewertung (zur *Auswahl* des Verfahrens)

### 4.1 Bewertungsliste

für jedes Verfahren wird diese Liste durchgegangen

Bewertungskriterium	negativ bewertet	positiv bewertet
<b>1. Finanzen</b> spezifische Kapitalbindung Kapitalrückfluss - Quotient r interner Zinssatz $p_0$ Risiko	> 500 € / (t / a) < 25 % < 13 % groß	< 500 € / (t / a) > 25 % >13 % klein
<b>2. Entwicklung</b> Patentsituation  fremde Lizenzen Entwicklungsabteilung geschätzte Entwicklungskosten Erfahrung auf dem Arbeitsgebiet Technologie	abhängig von Patenten Dritter  verfügbar hat keine ausreichende Kapazität > 20% der Investitionskosten keine nicht anderweitig verwendbar	eigene Schutzrechte, keine fremde Patente nicht verfügbar hat ausreichende Kapazität < 20 % der Investitionskosten vorhanden weiterverwendbar
<b>3. Betrieb</b> Voraussetzungen für die Produktion Erfahrungen mit ähnlichen Anlagen Rohstoffe Transport und Verkehr Ort Anlageteile Nebenprodukte  Sicherheit Umweltsituation	bei vielen Firmen vorhanden keine beschränkt verfügbar ungünstig grüne Wiese überwiegend neuartig spezielle Einrichtungen erforderlich  spezielle Einrichtungen erforderlich Belästigungen zu befürchten	bei wenigen Firmen vorhanden vorhanden verfügbar günstig in vorhandenem Komplex überwiegend Standardapparate verkäuflich oder mit Standardmethoden zu vernichten Sicherheitseinrichtungen Standard keine Belästigungen
<b>4. Markt</b> Produkt - Palette Einfluss auf andere Firmenprodukte Kundenkreis Anzahl der potentiellen Kunden Verkaufsorganisation Marktstabilität Marktentwicklung anwendungstechnische Beratung	passt nicht in Palette ersetzt anderes Produkt vorwiegend neu sehr viele oder sehr wenige muss neu aufgebaut werden häufige Preisänderungen abnehmend oder stationär großer Aufwand erforderlich	passt in Palette wirkt fördernd auf anderes Produkt vorwiegend vertraut mittlere Anzahl mit bestehender Organisation stabiler Markt expansiv geringer Aufwand ausreichend

Tab. 4.1 Bewertungsliste für Produkt X nach Verfahren Y

## 4.2 Risiko und Sicherheit von Chemieanlagen, Anlagensicherheit

aus A. Schönbacher (2002): Thermische Verfahrenstechnik, Springer - Verlag, Berlin,

### Sicherheitstechnische Aspekte

*Sicherheitstechnische* Überlegungen sind in *allen* Lebensphasen einer verfahrenstechnischen Anlage erforderlich, müssen aber bereits bei der *Entwicklung* eines Verfahrens beginnen und sollen zum rechtzeitigen Erkennen von Schwachstellen in der Anlage führen.

### Zur Abgrenzung der Sicherheitstechnik

Die *Sicherheitstechnik* hat unmittelbaren Bezug zum *Umweltschutz* und *Arbeitsschutz* bis hin zur *Produktsicherheit* und ist die Basis der *Anlagensicherheit* (→ Abb. 1.1). Diese gliedert sich in den *prozessorientierten* Teil und den *anlagenorientierten* Teil. Der *Anwendungsbereich* der Anlagensicherheit umfasst die Planung, die Errichtung, den Betrieb, die Sanierung, die Stilllegung und den Rückbau industrieller *Anlagen* mit/ohne *Stoffumwandlungsprozessen* bei möglichst geringer Gefährdung für *Mensch* und *Umwelt*. Die in den Anlagen realisierten Sicherheitsmaßnahmen sind meist in einer Vielzahl (staatlicher) *Regelwerke* wie z.B. BImSchG [1.24] insbes. mit der *novellierten* 12. BImSchV (der sog. *Störfall-Verordnung*) als Umsetzung der Seveso-II-RL [1.150] in deutsches Recht, ChemG, GefStoffV, DruckbehV, VbF, GenTG, festgelegt.

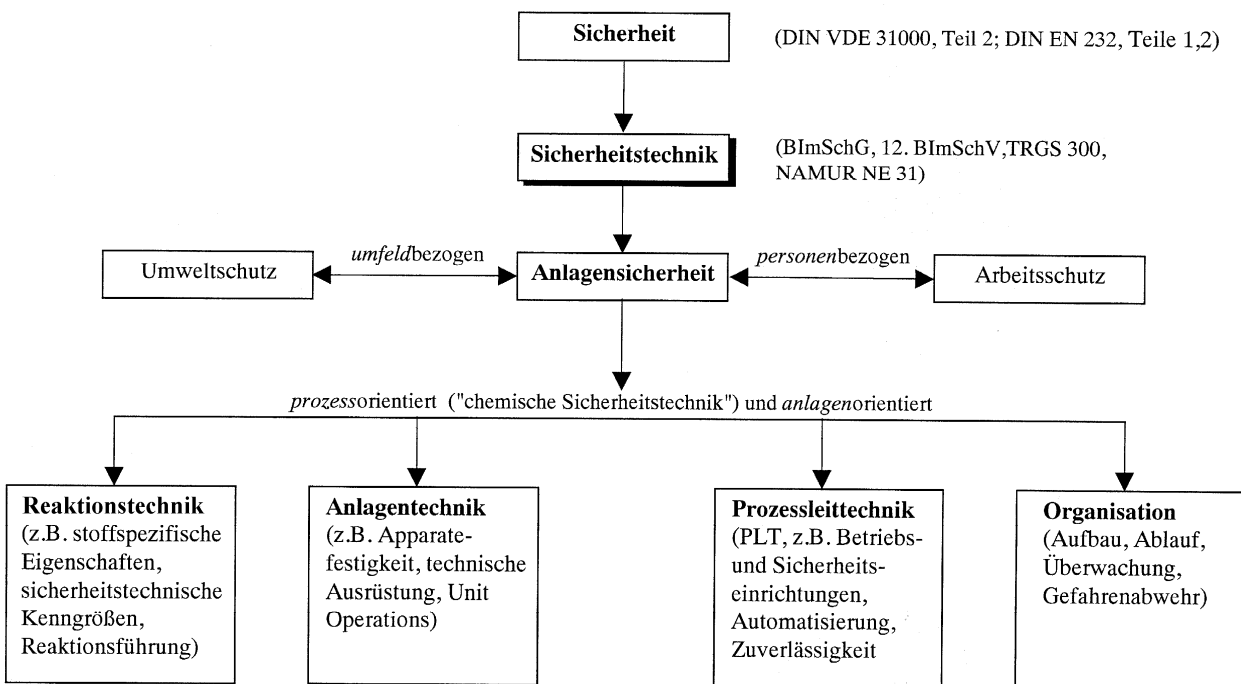


Abb. 4.1 Zur Abgrenzung der *Sicherheitstechnik*

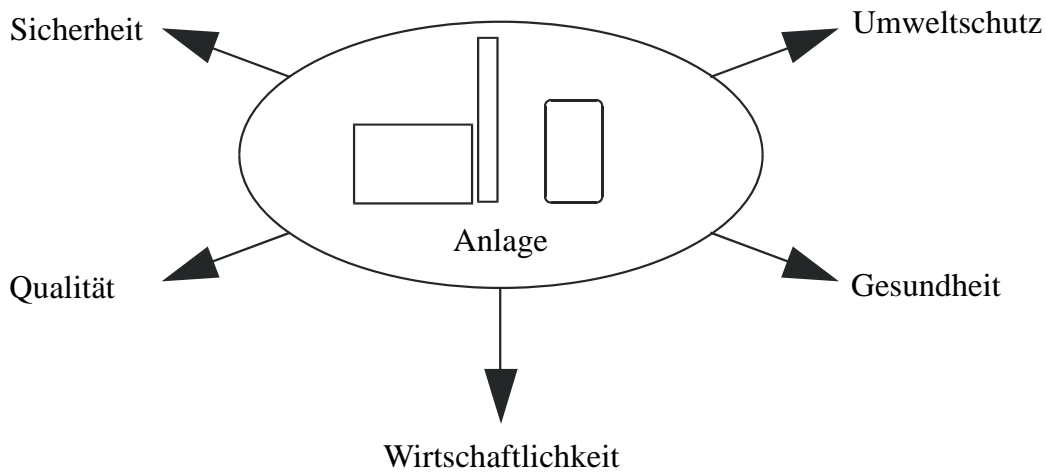


Abb. 4.2 Zur *Optimierung* verfahrenstechnischer Anlagen hinsichtlich *unterschiedlicher, heute jedoch gleichrangiger* Unternehmensziele

### Zu *Risiko* und *Sicherheit*

Zur *Minimierung* des *Risikos* R, z.B. einer verfahrenstechnischen Anlage mit Stoffumwandlungsprozessen oder eines thermischen Trennapparates, der *brennbare* Stoffe enthält, ist es zunächst unerlässlich mit (meist) *qualitativen* sowie mit *deterministischen* und/oder *probabilistischen* Methoden eine systematische Suche nach den Gefährdungspotentialen durchzuführen.

### 4.3 Markt - Gesichtspunkte

Marktanalyse für Mengen und Preise der Produkte und Rohstoffe für die zur Kalkulation unterstellte Laufzeit der Anlage.

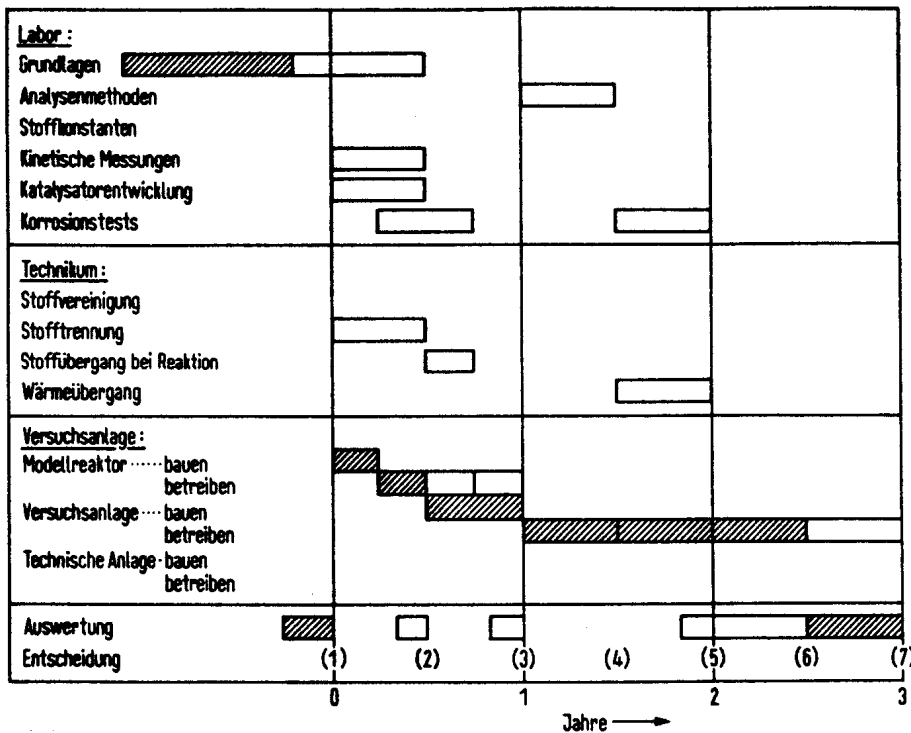
Beachtung von Angebot, Nachfrage und Substitutionsprodukten.

Evtl. langfristige Verträge.

→ Vorlesungsskript : Feasibility - Studie

## 5 Experimentelle Bearbeitung

### 5.1 Terminplan



Terminplan für die Verfahrensentwicklung



terminbestimmt

Verfahrensbewertung wird wiederholt (s. Kap. 4, Tab. 2)

### 5.2 Analysenmethoden \*

\*) werden hier nicht behandelt

### 5.3 Bestimmung von Stoffwerten \*

\*) s. A. Schönbacher (2002): Thermische Verfahrenstechnik, Springer - Verlag, Berlin

### 5.4 Kinetische Messungen ( → Vorlesungsskript Messung und Auswertung reaktionskinetischer Daten)

5.4.1 Differentielle Methode zur Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeits - Gleichungen

5.4.2 Integralmethode

5.4.3 Vergleich der Methoden und ihrer Anwendung

5.4.4 Integral- und Differentialreaktoren

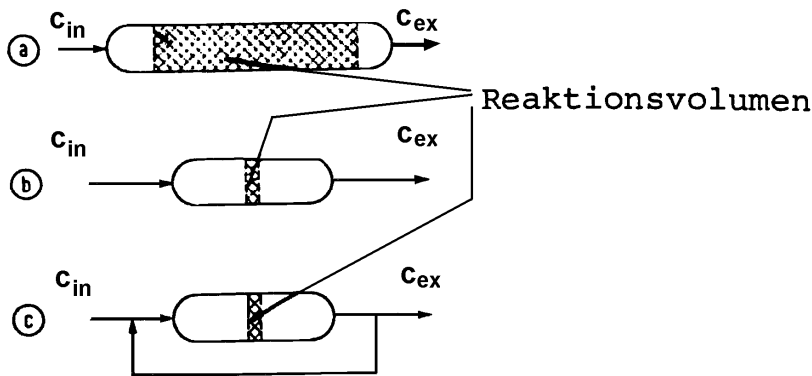


Abb. 5.1 Integral- und Differentialreaktoren

a) Integralreaktor,  $c_{in} \gg c_{ex}$ ,  $\partial T / \partial x \neq 0$ b) Differentialreaktor,  $c_{in} \cong c_{ex}$ ,  $\partial T / \partial x \approx 0$ c) Differentialreaktor mit Rückführung,  $c_{in} > c_{ex}$ ,  $\partial T / \partial x \approx 0$ 

## 5.5 Katalysatorentwicklung \*

\*) wird hier nicht behandelt

## 5.6 Werkstoffe \*

\*) werden hier nicht behandelt

## 5.7 Thermische und mechanische Grundoperationen

### 5.7.1 Thermische Grundoperationen [aus A. Schönbacher (2002): Thermische Verfahrenstechnik, Springer - Verlag, Berlin]

Die *verfahrenstechnische* Bearbeitung ist insbes. in den folgenden *Bereichen* von großer Bedeutung: Erdöl-/Erdgas-Industrie; petrochemische Industrie; Lebens-, Futter- und Genussmittelindustrie; Industrie der Steine und Erden; Wasseraufbereitung (Entkeimen und Desodorisieren von Trinkwasser, Enthärten von Kesselspeisewasser, Meerwasserentsalzung); biomedizinische Technik (künstliche Niere, Herz-Lungen-Maschine); Pharmazeutische Industrie (insbes. chromatografische Trennung von Enantiomeren); Bioverfahrenstechnik (Biotechnologie); Umweltschutztechnik; Sicherheitstechnik.

Wichtige *technische* Anwendungsbeispiele bei denen die *thermische* Verfahrenstechnik allein vorkommt bzw. von zentraler Bedeutung ist, sind die:

- Wärmeübertragung und Kältetechnik (Wärmeübertrager sind die am häufigsten vorkommenden Apparate in verfahrenstechnischen Anlagen),
- *Kraftstoffraffinerie*: zur Herstellung von z.B. Ottokraftstoffen, LDF (Light Distillate Feedstock, d.h. Rohbenzin, Leichtbenzin und Naphtha), Düsentreibstoffe sowie von Dieselmotoren, Heizölen und Bitumen (→ Destillation, → Rektifikation),
- *Petrochemische Raffinerie*: zur Herstellung von z.B. Ethen, Propen, Benzol, Ethylbenzol, Butadien (→ Destillation, → Rektifikation),
- *Schmierölraffinerie*: zur Herstellung von z.B. Grundöle für Motorenöle, Weißöle (→ Destillation, → Rektifikation),
- Destillation flüssiger Luft (bei  $\approx -190$  °C) zur Erzeugung von reinem Sauerstoff, Stickstoff und Argon

- Zuckergewinnung (→ Extraktion, Eindampfen, Kristallisation),
- Papierherstellung (insbes. Trocknungsprozesse),
- Rauchgasreinigung (→ Absorption, → Adsorption).

Obwohl der chemische *Reaktor* als die zentrale Ausrüstung einer Chemieanlage betrachtet wird, entfallen auf die *Aufarbeitung* (Abb.15) insbes. bei organisch-chemischen Massenprodukten häufig bis zu 80 % der Gesamtkosten des Verfahrens.

Die *Aufarbeitung* bewirkt die *Trennung* der unterschiedlichen Reaktionsprodukte von den nicht umgesetzten Edukten und zwar so, dass die sog. *Nebenprodukte* (darunter meist auch nicht mehr verwertbare Reststoffe) entfernt werden, *Produkte* in der gewünschten Reinheit erhalten werden und *nicht umgesetzte Edukte* in den Reaktor zurückgeführt werden können. Für solche Trennaufgaben sowie zur Reinigung der anfallenden Abgas- und Abwasserströme werden in der verfahrenstechnischen Industrie insbes. *thermische* Trennprozesse (*meist* die Rektifikation) herangezogen.

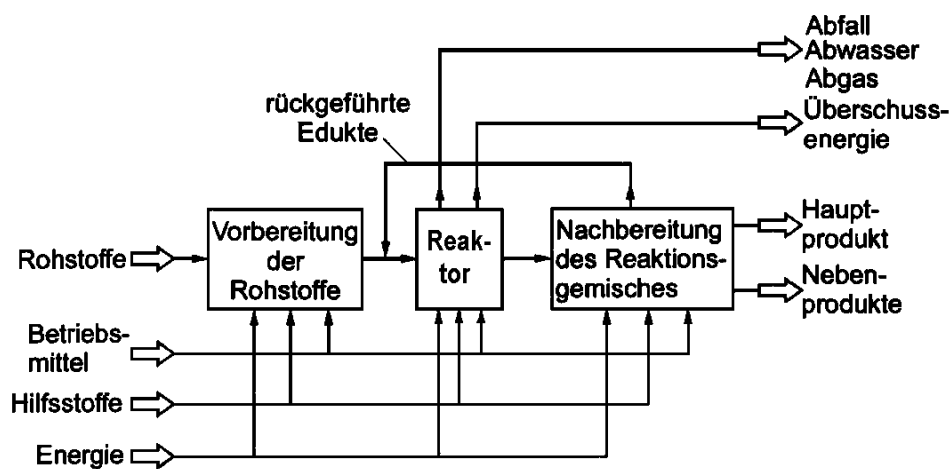


Abb. 5.2 Schema einer *verfahrenstechnischen* Anlage: *Veredlung* von Rohstoffen (Edukte), *Weiterverarbeitung* von Zwischenprodukten, *Abtrennung* von Wertstoffen, *Reinigung* von Abfallstoffen

Gegenstand der *thermischen* Verfahrenstechnik, die im Rahmen des erwähnten Buches behandelt wird, sind die Prozesse der *Wärme- und Stoffübertragung* unter Berücksichtigung des *fluidodynamischen* Verhaltens einschließlich der technischen Gestaltung mit den dazu erforderlichen *Ausrüstungen*. Die thermische Verfahrenstechnik gliedert sich in die:

- Prozesse der *Wärmeübertragung*
    - Erwärmen/Abkühlen (*ohne* Phasenänderung)
    - Verdampfen/Kondensieren
    - Schmelzen/Erstarren
    - Sublimieren/Desublimieren (Solidisieren)
  - Prozesse der *Stoffübertragung*
    - Eindampfen/Verdampfen von Stoffgemischen
    - partielles Kondensieren/Verdampfen
    - Destillieren/Rektifizieren
- } *mit* Phasenänderungen, *ohne* Veränderung der stofflichen Zusammensetzung

- Absorbieren und Gaswäsche
- Extrahieren/Hochdruckextrahieren
- Adsorbieren/Desorbieren und Ionenaustausch, chromatografische Trennverfahren
- Kristallisieren
- Membrantrennverfahren
- Trocknen fester Stoffe.

Die wesentlichen *Merkmale* der thermischen Verfahrenstechnik sind: die Änderung des Aggregatzustands der beteiligten Stoffe; die Zu- oder Abfuhr meist großer Energiemengen (insbes. Wärme, Strömungsenergie, Arbeit) bzw. Zugabe eines selektiven *Zusatzstoffes*; das *molekular*disperse Gemisch, das die abzutrennenden Stoffe bilden.

Der *Zusatzstoff* zur Erzeugung der *zweiten* Phase bei einem *thermischen* Trennprozess kann z.B. ein Absorptions-, Extraktionsmittel oder ein Adsorbens sein.

Das in der mineralölverarbeitenden und chemischen Industrie am häufigsten (zu ca. 90 %) realisierte *thermische* Trennverfahren ist die *Rektifikation* mit den folgenden *Vorteilen*: es ist kein Zusatzstoff erforderlich, so dass keine Regenerierung und damit keine zusätzlichen Kosten auftreten; es kann eine einfache Trennung der Phasen erfolgen und es findet ein einfacher Transport der Stoffströme statt.

Die Charakterisierung wichtiger thermischer Trennprozesse, entsprechend dem allgemeinen Trennschema in Abb. 16, ist in Tabelle 3 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 5.1 Charakterisierung wichtiger *thermischer* Trennprozesse

thermische Grundoperation	Weg zur Erzeugung der 2. Phase	Prinzip der Trennung	Technische Beispiele
Verdampfung	Wärmezufuhr (E)	unterschiedliche Flüchtigkeit	Meerwasserentsalzung
Rektifikation	Wärmezufuhr, Kühlung (E)	unterschiedliche Flüchtigkeit	Zerlegung von Erdöl in verschiedene Fraktionen
azeotrope Rektifikation	Wärmezufuhr, Kühlung (E)	Erzeugung eines leichter siedenden und trennbaren Azeotrops durch einen Zusatzstoff (Z)	Absolutierung von Ethanol
extraktive Rektifikation	Wärmezufuhr, Kühlung (E)	Beeinflussung der relativen Flüchtigkeit durch schwer flüchtigen selektiven Zusatzstoff (Z)	Butan/Buten-, Buten/Butadien-, Aliphaten/Aromaten-, Ethanol/Wasser-Trennung
Absorption	Absorptionsmittel (Z)	unterschiedlich gute Löslichkeit	Abtrennung saurer Gase aus Erdgas, Absorption von Ethenoxid
Extraktion	Zugabe des kaum mischbaren Extraktionsmittels (Z)	unterschiedliche Löslichkeiten in den beiden flüssigen Phasen	Aliphaten/Aromaten-Trennung
Extraktion mit überkritischen Gasen	Zugabe des Überkritischen Gases (Z)	unterschiedlich gute Löslichkeit im komprimierten Gas	Entkoffeinierung von Kaffee
Kristallisation	Kühlung (E)	unterschiedliche Löslichkeiten von Feststoffen	Trennung von Xylolisomeren
Adsorption	Adsorptionsmittel (Z)	unterschiedliche Tendenz zur Anreicherung an Feststoffoberflächen	Trennung von Gasgemischen, Abtrennung von Schadstoffen aus der Luft
Membrantrennprozess	Membran (Z)	unterschiedliche Permeabilität	Meerwasserentsalzung

E Trenneffekt durch Energiezufuhr oder -abfuhr; Z Trenneffekt durch Zugabe eines Zusatzstoffes

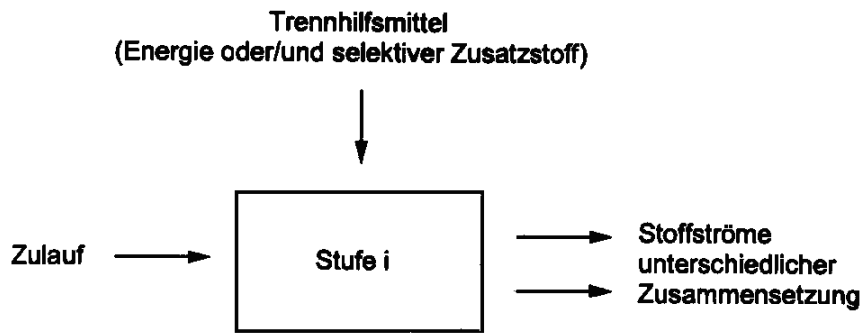


Abb. 5.3 Allgemeines Schema eines thermischen Trennprozesses

### Kosten der thermischen Trennung

Diese Kosten hängen stark von der erforderlichen *Aufkonzentrierung* der gewünschten Produkte ab, die häufig in relativ großer Verdünnung anfallen. Die Trennkosten haben Auswirkung auf den Verkaufspreis eines Produktes.

### Energieverbrauch der thermischen Trennprozesse

Neben den Crackverfahren, der Chloralkalielektrolyse und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schmelzflusselektrolyse zählen die *thermischen* Trennverfahren zu den *größten* Energieverbrauchern in der mineralölverarbeitenden Industrie :

Energieverbrauch (USA, 1989) :

gesamt	: $E_{\text{ges}} = 8.45 \cdot 10^{16} \text{ kJ}$
der Kraftstoffraffinerien und der petrochemischen Raffinerien	: $E_{\text{VT}} = 6.13 \cdot 10^{15} \text{ kJ}$ ( $\hat{=}$ 7.25 % von $E_{\text{ges}}$ )
der <i>Trennprozesse</i> (95 % betrifft den Betrieb von ca. 40 000 Rektifikationskolonnen)	: $E_{\text{TP}} = 2.64 \cdot 10^{15} \text{ kJ}$ ( $\hat{=}$ 43 % von $E_{\text{VT}}$ ).

Die charakteristischen Unterschiede zwischen den *thermischen* und *mechanischen* Trennverfahren lassen sich wie folgt darstellen:

- die Zerlegung von *heterogenen* Gemischen (z.B. Korngemische, Nebel) in deren homogene Teile ( $\rightarrow$  Phasen) erfolgt durch *mechanische* Verfahren,
- eine Zerlegung von *homogenen* Gemischen (z.B. Gasgemische, Flüssigkeitsgemische, Salzlösungen) in Teilströme (Fraktionen, Komponenten) ist *allein* durch *mechanische* Verfahren *nicht* möglich, sondern es müssen *thermische* Verfahren (Trennprozesse, d.h. Trennung von Komponenten) herangezogen werden,
- für die Bewegung relativ (makroskopisch) großer, vieler Einzelteilchen (sog. Teilchenkollektive), von Feststoffen, Flüssigkeiten (Tröpfchen) oder Gasen (Gasmoleküle) gelten die Gesetze der *Mechanik*, d.h. es dominiert die *mechanische* Verfahrenstechnik. Die Geschwindigkeit dieser relativ großen Teilchen ist durch *äußere* Kräfte (z.B. Schwerkraft, konvektive Kräfte) bestimmt, während die *thermische* Molekularbewegung (sog. *Brownsche* Bewegung) *vernachlässigbar* ist. Nach der *kinetischen Gastheorie* berechnet sich die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit  $\sqrt{w_M^2}$  (2. Moment der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung) der Teilchen (z.B. *Moleküle* bei der *Brownschen* Bewegung) aus der Beziehung:

$$\sqrt{w_M^2} = \sqrt{3\tilde{R}T/\tilde{M}_i} = \sqrt{3k_B T/M_i}.$$

*Beispiele:* für ein H<sub>2</sub>O-Tröpfchen ( $d = 10^{-6}$  m,  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 5.24 \cdot 10^{-16}$  kg) ist  $\sqrt{w_M^2} = 4.22$  mm/s;  
für ein makroskopisches Teilchen  $i$  ( $M_i = 10^{-3}$  kg) ist dagegen  
 $\sqrt{w_M^2} = 3.48 \cdot 10^{-6}$  mm/s.

- im Bereich der *thermischen* Verfahrenstechnik dominiert die ungeordnete (inkohärente, chaotische) *Brownsche* Bewegung von *Molekülen*.

*Beispiel:* ein O<sub>2</sub>-Molekül mit  $\tilde{M}_{\text{O}_2} = 32$  kg/kmol ( $M_{\text{O}_2} = 5.3 \cdot 10^{-26}$  kg) hat bei  $T = 293$  K

die Geschwindigkeit  $\sqrt{w_M^2} = \sqrt{3 \cdot 8314 \cdot 293 / 32}$  m/s = 478 m/s.

Die ungeordnete (d.h. *thermische*) Molekularbewegung ist also eng mit den *thermodynamischen* Größen Temperatur  $T$ , innere Energie  $U$  und Entropie  $S$  verknüpft,

- die makroskopische Masse  $M_i$  bzw. die *molare* Masse  $\tilde{M}_i$  der bewegten Teilchen entscheidet, ob ein Vorgang nach den Gesetzen der *Mechanik* ( $\rightarrow$  *mechanische* Verfahrenstechnik) oder der *Thermodynamik* ( $\rightarrow$  *thermische* Verfahrenstechnik) zu berechnen ist,
- zur Berechnung *realer* thermischer Trennverfahren müssen teilweise jedoch auch die Gesetze der *Mechanik* berücksichtigt werden, wie z.B. zur Erzeugung einer erforderlichen Austauschfläche  $A$  zwischen Gas und Flüssigkeit durch Zerteilen des Gases in einzelne Blasen oder der Flüssigkeit in einzelne Tropfen sowie zur Realisierung des *Gegenstromprinzips* von Gas- und Flüssigkeitsphasen.

$\rightarrow$  Vorlesung : Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik (s. A. Schönbacher (2002) Springer - Verlag

## 5.7.2 Mechanische Verfahrenstechnik

### ■ **Fluid- bzw. Strömungsmechanik** [s. A. Schönbacher (2002): Thermische Verfahrenstechnik, Springer - Verlag, Berlin]

- Navier-Stokes-Gleichungen
- Viskosität von Fluiden
  - Berechnungsmethoden für Viskositätskoeffizienten
  - Rheologische Eigenschaften von Stoffen
- Strömung realer fluide
  - Bernouilli-Gleichung
  - Strömungszustände
- Druckverluste
  - Allgemeine Berechnungsformel
  - ruhende Schüttschichten
  - Wirbelschichten
  - Rohre, Membranen, Rohrleitungselemente und Leitungssysteme

### ■ **Fördern und Lagern von Flüssigkeiten, Gasen und Feststoffen**

#### ■ **Trennen disperser Systeme**

- Sedimentieren (flüssige Dispergierphase)
- Hydrozyklonieren
- Filtrieren und Auspressen

- Zentrifugieren
- Sedimentieren und Prallabscheiden (gasförmige Dispergierphase)
- Aerozyklonieren [Entstauben]
- Nassabscheiden [Entschlärmen]
- Akustisches Abscheiden
- Filtergeräte und poröse Filtermassen, benetzte Metallfilter
- Elektroabscheiden

■ **Trennen von Feststoffen**

- Zerkleinern
- Klassieren
- Sortieren
- Flotieren

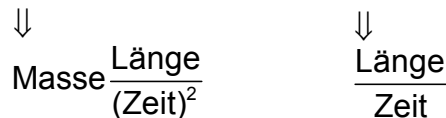
■ **Stoffvereinigung**

- Mischen
- Versprühen bzw. Zerstäuben
- pneumatisches und *mechanisches* Rühren
- Homogenisieren
- Kneten
- Vermengen
- Dosieren
- Kompaktieren
- Kontaktieren (von Fluiden mit Fluiden)

## 5.8 Ähnlichkeitstheorie

### 5.8.1 Definitionen

- *Grundgrößen (Einflussgrößen, Grundgrößenarten):* z.B. Länge, Zeit, Masse, Temperatur
- *abgeleitete Größen:* z. B. Kraft, Geschwindigkeit



- *Basiseinheiten (Grundeinheiten) des SI - Systems:* z.B. m, s, kg, K (*Kurzzeichen*)
- Beispiel für die Angabe einer Größe:

u	=	3	$\text{m}^1 \text{s}^{-1}$	← reelle Exponenten
abgeleitete Größe		Maßzahl, Zahlenwert	( <i>Maß</i> ) <i>Einheit</i> :	Potenzprodukt, das aus Basiseinheiten besteht
		(Betrag, Skalar: bei <i>Vektorgrößen</i> )		

- Dimension der Geschwindigkeit:

$\text{dim}(u) = L^1 Z^{-1}$       Potenzprodukt aus den Dimensionen der Grundgrößen mit

$\text{dim}(\text{Länge}) = L$

$\text{dim}(\text{Zeit}) = Z$

$\text{dim}(\text{Masse}) = M$

$\text{dim}(\text{Temperatur}) = T$

z.B. ist eine Größe *dimensionslos*, wenn  $\text{dim}(\text{Größe}) = M^0 L^0 Z^0 = 1$  gilt, d.h. wenn die *Summe aller Exponenten gleicher Dimension* gleich Null ergibt.

- dimensionslose *Kenngrößen* (Kennzahlen):

$$\Pi = v_1^{a_1} v_2^{a_2} v_3^{a_3} \dots v_n^{a_n}$$

$\Pi$  : dimensionsloses Potenzprodukt

$v_i$  : Einflussgrößen

$a_i$  : reelle Exponenten

Beispiel:

$$\Pi = k^1 l^1 u^{-1} \left( Da_1 \equiv \frac{kl}{u} \right), Da_1: \text{Damköhler - Zahl I}$$

$$\dim(\Pi) = Z^{-1} L^1 Z^1 L^{-1} = Z^0 L^0 = 1$$

- *Größengleichungen:*

$$s = \frac{1}{2} g t^2$$

für alle Maßsysteme richtig, wenn alle Größen in den zugehörigen *kohärenten Einheiten* eingesetzt wurden

heute: Weltweit Basiseinheiten des *SI* – Systems verwenden

- *Zahlenwertgleichungen:*

$s = 5 t^2$ , wenn  $g \equiv 10 \text{ m/s}^2$  verwendet wird, dann

nur für die *kohärenten* Basiseinheiten des *SI* - Systems richtig: d.h.

[s] = m

[t] = s

## 5.8.2 $\Pi$ - Theorem und Matrizen

$\Pi$  - Theorem:

Anzahl  $\bar{Z}$  unabhängiger, dimensionsloser Kennzahlen (Potenzprodukte):

$$\bar{Z} = N - r \tag{30}$$

Berechnung von  $\bar{Z}$

$N$  : Anzahl der (physikalischen) Einflussgrößen

$r$  : Rang der Dimensionsmatrix

- *Beispiel 1:*

Die Energie  $E$  soll nach *physikalischen* Überlegungen gegeben sein durch:

$$E = f(m, u)$$

$m$  : Masse

$u$  : Geschwindigkeit

$E$  : kinetische Energie

Durch Aufstellen folgender Tabelle wird eine *Dimensionsmatrix A* formuliert, wenn das *SI* - System  $\langle M, L, Z \rangle$  verwendet wird:

( $M$ : Masse,  $L$ : Länge,  $Z$ : Zeit)

		Einflussgrößen			
		A	m	u	E
Dimension der Einflussgrößen	{	M	1	0	1
	{	L	0	1	2
	{	Z	0	-1	-2

$$\Rightarrow A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & -1 & -2 \end{pmatrix} \text{ Dimensionismatrix}$$

**Rang**  $Rg \equiv r$  einer Matrix A:

Eine nicht-verschwindende Matrix A hat den Rang r dann, wenn A mindestens eine *reguläre* r-zeilige Untermatrix besitzt und alle höherzeiligen Untermatrizen von A *singulär* sind:

regulär :  $\det A \neq 0$

singulär :  $\det A = 0$

$$\det A = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & -1 & -2 \end{vmatrix} = 0$$

Unterdeterminante  $\Rightarrow$

$$r = Rg(A) = 2, \text{ da } \underbrace{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}}_{r=2 \text{ Zeilen}} = 1 \neq 0 \text{ ist}$$

hier (für Beispiel 1):

$N = 3 \Rightarrow$  mit Gl. (30) und  $r = 2$ :

$$\bar{Z} = 3 - 2 = 1$$

$\Rightarrow$  es gibt *eine* dimensionslose Kennzahl aus  $m[\text{kg}]$ ,  $u[\text{m/s}]$  und  $E[\text{kg m}^2/\text{s}^2]$

**Potenzprodukt** (aus Einflussgrößen):

$$\Pi_1 \equiv a_0 m^{a_1} u^{a_2} E^{a_3} \tag{31}$$

$a_0, a_1, a_2, a_3$  : Konstanten

Ermittlung von  $a_0, a_1, a_2, a_3$ :

Summe aller Exponenten gleicher Dimensionen muss *Null* (*Nullvektor*) ergeben:

$$\begin{array}{l}
 \text{Spaltenvektor} \\
 \text{der Exponenten} \\
 \text{1. Zeile multiplizieren mit k. Spalte} \\
 \text{1. Zeile} \leftarrow \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & -1 & -2 \end{pmatrix}}_A \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Matrizenmultiplikation} \\
 \downarrow \quad \downarrow \\
 \text{Nullvektor} \\
 \text{k. Spalte}
 \end{array}$$

$$1 a_1 + 0 a_2 + 1 a_3 = 0$$

$$0 a_1 + 1 a_2 + 2 a_3 = 0$$

$$0 a_1 - 1 a_2 - 2 a_3 = 0$$

⇒

$$\begin{aligned} a_1 &= -a_3 && \text{2 voneinander unabhängige Gln. mit} \\ a_2 &= -2a_3 && \text{3 Unbekannten} \Rightarrow \text{1 Wahlgröße} \\ a_2 &= -2a_3 \end{aligned}$$

aus Gl. (31) ⇒  $\Pi = a_0 m^{-a_3} u^{-2a_3} E^{a_3} \Rightarrow$  mit Wahlgröße  $\boxed{\text{z.B. } a_3 = 1} \Rightarrow \Pi_1 = a_0 m^{-1} u^{-2} E$

oder:  $\Pi_1 = a_0 \frac{E}{mu^2}$ ;  $a_0 = 2$ : ist nur empirisch bestimmbar ⇒ durch nur *einen* Versuch

■ **Beispiel 2:**

Rohrreaktor (PFTR):  $c_{ex} = f(c_{in}, l, u, k)$ ;  $c_{ex} \equiv c_{A,ex}$ ,  $c_{in} \equiv c_{A,in}$  (32)

Dimensionsmatrix A:

A	$c_{ex}$	$c_{in}$	l	u	k
M	1	1	0	0	0
L	-3	-3	1	1	0
Z	0	0	0	-1	-1

⇒

$r = \text{Rg}(A) = 3$ , da

$$\begin{array}{ccc|cc} & & & \text{Entwicklung nach der 3. Zeile} & & \\ & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -3 & 1 & 1 & = -1 & -3 & 1 \\ \hline 0 & 0 & -1 & & & \end{array} \neq 0$$

Unterdeterminante  
hat r = 3 Zeilen

aus Gl. (30) folgt:

$$\bar{Z} = N - r = 5 - 3 = 2 \Rightarrow \text{2 dimensionlose Kennzahlen}$$

**Potenzprodukt** (aus Einflussgrößen):

$$\Pi_1 \equiv a_0 c_{ex}^{a_1} c_{in}^{a_2} l^{a_3} u^{a_4} k^{a_5}, \quad (33)$$

$$a_0 = 1$$

Summe aller Exponenten gleicher Dimensionen muss Null (Nullvektor) ergeben:

$$l \leftarrow \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -3 & -3 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \end{pmatrix}}_A \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

↓  
k: Spaltenvektor  
der Exponenten

3 unabhängige Gln. mit 5 Unbekannten ⇒ 2 Wahlgrößen ⇒

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 &= 0 \\ -3a_1 - 3a_2 + a_3 + a_4 &= 0 \\ -a_4 - a_5 &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \begin{array}{l} \boxed{a_1 = 1} \\ a_2 = -1 \\ a_3 = -1 \\ \boxed{a_4 = 1} \\ a_5 = -1 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{Wahlgrößen (beliebige, jedoch möglichst einfache Zahlen)}$$

nach freier Wahl von  $a_1$  und  $a_4$ , d.h.  $a_1$  und  $a_4$  sind Wahlgrößen,  $a_2, a_3, a_5 = f(a_1, a_4)$   
 Mit Gl. (33) resultiert:

$$\Pi_1 = \underbrace{\boxed{c_{\text{ex}} c_{\text{in}}^{-1}}}_{2 \text{ Kennzahlen}} \underbrace{\boxed{l^{-1} u k^{-1}}}_{2 \text{ Kennzahlen}} \quad (34)$$

Aufspaltung in 2 Kennzahlen: entsprechend dem Schema in Buch von A. Schönbacher (2002) Kap. 3.5.6, S. 99

**wichtig:**

wenn Beziehung (34) mathematisch existiert, dann bedeutet das nicht, dass der Zusammenhang physikalisch richtig sein muss

**aber:**

wenn die physikalischen Annahmen zutreffen, dann sind auch die Konsequenzen aus dem  $\Pi$  - Theorem richtig, d.h. Gl. (34) ist zutreffend

**Bemerkung:**

die Verknüpfung zwischen den Kennzahlen, d.h. die Funktion  $f$  in Gl. (32) kann nicht durch die Ähnlichkeitstheorie berechnet werden, sondern ist nur empirisch bestimmbar

**Kennzahlengleichungen**

$$Ke_1^{b_1} = B Ke_2^{b_2} Ke_3^{b_3} Ke_4^{b_4}$$

- $Ke_i$  : dimensionslose Kennzahlen
- $B$  : empirische Konstante
- $b_1, b_2, b_3, b_4$  : empirische Exponenten,  $b_1 = 1$

Ähnlichkeiten von Modell  $M$  und Hauptausführung  $H$  liegt vor, wenn alle relevanten Kennzahlen konstant bleiben:

$$Ke_{z,M} = Ke_{z,H} \quad (35)$$

$$z = 1, 2, 3, \dots, \bar{Z}$$

**Beispiel:** Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  lässt sich berechnen aus:

$$Sh = B Re^{b_2} Sc^{b_3} \quad (36)$$

mit den Kennzahlen (Tab., Kap. 5.8.7)

$$Sh = \beta \frac{l}{D}; \quad Re = \frac{ul}{\nu}; \quad Sc = \frac{\nu}{D}$$

Anzahl  $N$  der Einflussgrößen :  $u, l, D, \nu, \beta$ , d. h.  $N = 5$

Anzahl  $\bar{Z}$  der Kennzahlen :  $\bar{Z} = 5 - 2 = 3$

aus der Kennzahlengleichung (36) folgt die physikalische Größengleichung für  $\beta$ :

$$\beta(u, l, \nu, D) = B \left( \frac{ul}{\nu} \right)^{b_2} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{b_3} / \left( \frac{D}{l} \right) = B u^{b_2} l^{b_2-1} \nu^{b_3-b_2} D^{1-b_3} \quad (37)$$

**5.8.3 Anwendung des  $\Pi$  - Theorems an Beispielen**

Freier Fall eines Körpers (im Vakuum)			N	r	$\bar{Z} = N - r$	Kennzahlen
Fallweg	$l$	m	3	2	1	$\frac{t^2 g}{l}$ <b>Galilei:</b> $\frac{t^2 g}{l} = 2$
Fallzeit	t	s				
Fallbeschleunigung	g	m/s <sup>2</sup>				
Schwimmender Körper			4	2	2	$\frac{V_s, \rho_s}{V_l \rho_l}$ <b>Archimedes:</b> $\frac{V_s}{V_l} = \left(\frac{\rho_s}{\rho_l}\right)^{-1}$
Volumen der verdrängten Flüssigkeit	$V_l$	m <sup>3</sup>				
Volumen des Körpers	$V_s$	m <sup>3</sup>				
Dichte der Flüssigkeit	$\rho_l$	kg/m <sup>3</sup>				
Dichte des Körpers	$\rho_s$	kg/m <sup>3</sup>				
Wasserfilm an senkrechter Wand			5	2	3	$\frac{\delta}{d}, \frac{\dot{V}}{\pi v d}, \frac{gd^3}{v^2}$  bei laminarem Fluss: $\frac{\delta}{d} = \left(\frac{3 \dot{V}}{\pi v d} / \frac{gd^3}{v^2}\right)^{1/3}$
Dicke des Filmes	$\delta$	m				
Rohrdurchmesser	d	m				
Wasserdurchsatz	$\dot{V}$	m <sup>3</sup> /s				
kinematische Viskosität	$v$	m <sup>2</sup> /s				
Fallbeschleunigung	g	m/s <sup>2</sup>				

			N	r	$\bar{Z} \equiv N - r$	Kennzahlen
<b>Isotherme Reaktion 1. Ordnung</b>			5	3	2	$\frac{c_{ex}}{c_{in}}, \frac{k \ell}{u}$  aus der Stoffmengenbilanz folgt für PFTR:  $\frac{c_{ex}}{c_{in}} = e^{-\frac{kL}{u}}$
a) Rohrreaktor (PFTR)						
Konzentration am Austritt	$c_{ex}$	mol/m <sup>3</sup>				
Konzentration am Eintritt	$c_{in}$	mol/m <sup>3</sup>				
Länge des Reaktors	$\ell$	m				
Strömungsgeschwindigkeit	$u$	m/s				
Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion	$k$	1/s				
b) Absatzweise arbeitender Rührkesselreaktor (CSTR)			4	2	2	$\frac{c_{ex}}{c_{in}}, k t$  aus der Stoffmengenbilanz folgt für CSTR:  $\frac{c_{ex}}{c_{in}} = e^{-kt}$
Konzentration am Austritt des Reaktors	$c_{ex}$	mol/m <sup>3</sup>				
Konzentration am Eintritt des Reaktors	$c_{in}$	mol/m <sup>3</sup>				
Reaktionszeit	$t$	s				
Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion	$k$	1/s				

### 5.8.4 Herleitung dimensionsloser Kennzahlen aus Differentialgleichungen

Für instationäre Wärmeleitung gilt das 2. Fouriersche-Gesetz:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_T \tag{38}$$

- T [K] : Temperatur
- t [s] : Zeit
- $\lambda$  [W/(m K)] : Wärmeleitfähigkeit
- $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] : Massendichte
- $c_p$  [J/(kg K)] : spezifische Wärmekapazität
- $a \equiv \frac{\lambda}{\rho c_p}$  [m<sup>2</sup>/s] : Temperaturleitfähigkeit
- x [m] : Längen- (Orts-)koordinate

Die Differentialgleichung (38) wird durch „charakteristische“ Größen *dimensionslos* gemacht:

$$x \rightarrow L$$

$$t \rightarrow t^*$$

⇒ aus DGL (38) resultiert damit die *dimensionslose* DGL:

$$\frac{\partial T}{\partial(t/t^*)} = \boxed{\frac{a t^*}{L^2}} \frac{\partial^2 T}{\partial(x^2/L^2)}$$

↓  
Fo

(39a)

$$\Rightarrow Fo \equiv \frac{a t^*}{L^2} \quad : \text{Fouriersche – Zahl}$$

(„dimensionslose Zeit“ bei *instationären*  
Wärmeleitungsvorgängen)

(39b)

### 5.8.5 Vorteile




- Erhebliche Verminderung der Anzahl N der Variablen (Einflussgrößen), die im Experiment variiert werden müssen  
⇒ i. A. erhebliche *Einsparung von Versuchsarbeit*
- Hinweise auf *überzählige oder fehlende* Einflussgrößen
- Unabhängigkeit der Kennzahlen bzw. *Kennzahlgleichungen* (in A. Schönbacher (2002) - Kap. 3.5.6) vom Maßsystem
- Ordnung und Extrapolation empirischer Daten
- Beim *scale-up* (Übertragung von Labor- oder Pilot-Apparatur auf Hauptausführung) bleiben i. A. die *Kennzahlen konstant*  
⇒ z.B. lässt sich beim *scale-up* von Strömungsvorgängen in Labor- oder Pilot-Apparatur mit Luft oder Wasser experimentieren, während in der Hauptausführung, z. B. HCN oder Cl<sub>2</sub> strömen

### 5.8.6 Grenzen

- „Richtige“ Auswahl der Einflussgrößen bzw. der Terme in den relevanten DGLs, die für den betrachteten Vorgang "charakteristisch" sind  
→ *oft physikalisch sehr schwierig*
- Die Funktion, welche die Kennzahlen untereinander verknüpft, kann allein empirisch (experimentell) ermittelt werden, d.h. alle *Kennzahlgleichungen* enthalten grundsätzlich *empirische* Parameter
- Einflussgrößen derselben Maßeinheiten können grundsätzlich mit der Ähnlichkeitstheorie *nicht* unterschieden werden; insbesondere sind dies thermodynamische Einflussgrößen, z.B.:

A	[J]	: Arbeit
Q	[J]	: Wärmemenge
U	[J]	: innere Energie
H	[J]	: Enthalpie
G	[J]	: freie ( <i>Gibbsche</i> ) Enthalpie
$c_p \equiv \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$	$\left[ \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right]$	: spezifische <i>Wärmekapazität</i>
$dS \equiv \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{T}$	$\left[ \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right]$	: spezifische <i>Entropie</i>

### 5.8.7 Wichtige dimensionslose Kennzahlen

Benennung nach	Symbol	Definition *)	Bedeutung	Anwendung
<b>ARCHIMEDES</b>	Ar	$Ga (\rho_s - \rho_f) / \rho_f$	Hydrostat. Auftriebskraft / Zähigkeitskraft	Bewegung von Fluiden mit Dichteunterschieden
<b>ARRHENIUS</b>	Arh	EA / (RT)	Aktivierungsenergie / thermische Energie	Reaktionsgeschwindigkeit
<b>BODENSTEIN</b>	Bo	$u \ell / D_{ax}$ (Europa) $\ell = L$ oder $d$	Stoffstrom infolge Strömung / Stoffstrom infolge axialer Dispersion	axiale Rückvermischungsvorgänge, z.B. in Reaktoren
	Bo	$u \ell / D_{ax} = ReSc$ (international) $\ell = d$ oder $L$	Stoffstrom infolge Strömung / Stoffstrom infolge axialer Diffusion	axiale Rückvermischungsvorgänge, z.B. in Reaktoren
<b>DAMKÖHLER I</b>	Da I	$r \ell / (u c)$	Stoffstrom infolge Reaktion / Stoffstrom infolge Strömung	 chemische Reaktionen mit Stoff- und Wärmetransportvorgängen
<b>DAMKÖHLER II</b>	Da II	$r \ell^2 / (Dc)$	Stoffstrom infolge Reaktion / Stoffstrom infolge Diffusion	
<b>DAMKÖHLER III</b>	Da III	$r q \ell / (c_p \rho u T)$	Wärmestrom infolge Reaktion / konvektiver Wärmestrom	
<b>DAMKÖHLER IV</b>	Da IV	$r q \ell^2 / (\lambda T)$	Wärmestrom infolge Reaktion / Wärmeleitungsstrom	
<b>Widerstandszahl 2</b>	CD2	$\frac{g \ell}{u^2} \frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f} \equiv \frac{1}{Fr_{mod}}$	Schwerkraft / Trägheitskraft	Mehrphasenströmung
<b>(REAKTOR-) DISPERSIONSZAHL INTENSITÄT DER AXIALEN DISPERSION</b>	noch nicht festgelegt	$D_{ax} / (uL)$ (international) $D_{ax} / (ud)$	 Stoffstrom infolge axialer Dispersion / Stoffstrom infolge Strömung	 Stoffaustausch, Vermischung in Reaktoren

Benennung nach	Symbol	Definition *)	Bedeutung	Anwendung
<b>EULER</b>	Eu	$\Delta p_R / (\rho u^2)$	Druckkraft / Trägheitskraft	Reibung von Fluiden in Rohrleitungen
<b>Fourier - Zahl 1</b>	FOI	$\frac{\lambda t^*}{\rho c_p l^2} \equiv \frac{\alpha t^*}{l^2}$	Wärmeleitungsstrom oder lokaler Wärmestrom dimensionslose Zeit für transiente Wärmeleitung	Instationäre Wärmeleitung in Festkörpern
<b>FROUDE</b>	Fr	$u^2/(g \ell)$	Trägheitskraft / Schwerkraft	Rührbehälter, pneumatischer Transport, Phasengrenzflächen
<b>FROUDE , modifiziert</b>	Fr <sub>mod</sub>	$\frac{u^2}{g \ell} \frac{\rho_f}{\rho_s - \rho_f}$	Trägheitskraft / Schwerkraft	Wirbelschicht, Blasenströmung
<b>GALILEI</b>	Ga	$\ell^3 g \rho^2 / \eta^2$	Schwerkraft / Zähigkeitskraft	Trennkolonnen
<b>GRASHOF</b>	Gr	$\ell^3 \rho^2 g \gamma \Delta T / \eta^2$	Auftriebskraft infolge Dichteunterschied / Zähigkeitskraft	Bewegung von Fluiden im Schwerefeld
<b>HATTA</b>	Ha	$(k D)^{1/2} / \beta$	Reaktionsgeschwindigkeit / Absorptions- bzw. Diffusionsgeschwindigkeit	freie Konvektion
<b>LEWIS (turbulent)</b>	Le	$\lambda / (\rho c_p D) = Sc / Pr$	Wärmeleitung / Diffusion	gleichzeitige Wärme- und Stoffübertragung
<b>MACH</b>	Ma	$u / u_{ac}$	Geschwindigkeit / Schallgeschwindigkeit	Strömung kompressibler Medien
<b>NUSSELT</b>	Nu	$\alpha \ell / \lambda$	gesamte Wärmeübertragung / Wärmeleitung	Wärmeübertragung
<b>PÉCLET</b>	Pe	$u \ell / (\lambda / (\rho c_p))$	Pe = Re Pr konvektiver Wärmestrom / Wärmeleitungsstrom	Wärmeübertragung
<b>PÉCLET 2</b>	Pe <sub>2</sub> ≡ Pe <sub>2</sub>	$u \ell / \mathcal{D}$ [in Europa]	Stoffstrom infolge Strömung / Stoffstrom infolge Dispersion	Stoffaustausch, Vermischung in Reaktoren
<b>PRANDTL</b>	Pr	$c_p \eta / \lambda$	molekulare Impuls- / Wärmeübertragung	Wärmeübertragung
<b>REYNOLDS</b>	Re	$\rho l^2 u / \eta$ z.B. $\ell = d$	Trägheitskraft / Zähigkeitskraft	strömende Fluide

Benennung nach	Symbol	Definition *)	Bedeutung	Anwendung
SCHMIDT	Sc	$\eta / (\rho D) \equiv \nu / D$	molekulare Impulsübertragung / Diffusion	Stoffübertragung
SHERWOOD	Sh	$\beta \ell / D$	gesamte Stoffübertragung / Diffusion	Stoffübertragung
THIELE (Thiele - Modul)	$\varphi$	$\ell [r / (D c)]^{1/2}$	$= (Da II)^{1/2}$	Reaktion in porösen Katalysatoren
THRING ODER BOLTZMANN	Thri oder Bol	$\rho c_p u / (\sigma T^3)$	gesamter Wärmetransport / Wärmestrahlung	Wärmeübertragung
WEBER	We	$u^2 \rho \ell / \sigma_1$	Trägheits- / Grenzflächenkraft	Blasen, Tropfen

\* in SI - Basiseinheiten und gebräuchlichen, abgeleiteten Maßeinheiten

Ergänzungen:

- *Trägheitskraft* (inertia force) :  $F_T = ma = mdu / dt = \rho V du / dt = \rho V u du / dx \approx \frac{1}{2} \rho A u^2 \hat{=} \frac{1}{2} \rho l^2 u^2 \approx \rho l^2 u^2$
- *Zähigkeitskraft* (viscous force) :  $F_\eta = \eta V \frac{d^2u}{dz^2} \hat{=} \eta l u$
- *Schwerkraft* (gravitational force) :  $F_G = mg = \rho V g \hat{=} \rho l^3 g$
- thermische *Auftriebskraft* (buoyancy force) :  $F_A = m b_A = m \frac{\rho_u - \rho}{\rho} g = m \frac{(T - T_u)}{T_u} g$  ;  $b_A$  : Auftriebsbeschleunigung
- *Druckkraft* :  $F_p = \Delta p A \hat{=} \Delta p l^2$

	gebräuchliche, abgeleitete Maßeinheiten	SI-Basiseinheiten	
c	mol/m <sup>3</sup>	mol/m <sup>3</sup>	Stoffmengenkonzentration
c <sub>p</sub>	J/(kg K)	J/(kg K)	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
d	m	m	Durchmesser (z.B. d <sub>R</sub> : Rohr-, d <sub>p</sub> : Partikel-)
$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$	W/(m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> )	kg/(K <sup>4</sup> s <sup>3</sup> )	Stefan-Boltzmann-Konstante
D	m <sup>2</sup> /s	m <sup>2</sup> /s	molekularer Diffusionskoeffizient
$\mathcal{D}$	m <sup>2</sup> /s	m <sup>2</sup> /s	Dispersionskoeffizient
$\mathcal{D}_{ax}$	m <sup>2</sup> /s	m <sup>2</sup> /s	axialer Dispersionskoeffizient
E <sub>A</sub>	J/mol	kg m <sup>2</sup> /(s <sup>2</sup> mol)	molare Aktivierungsenergie
g	m/s <sup>2</sup>	m/s <sup>2</sup>	örtliche Fallbeschleunigung
k	1/s	1/s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung
ℓ bzw. l	m	m	charakteristische Länge, Länge
L	m	m	Länge des Reaktors
Δp <sub>R</sub>	N/m <sup>2</sup>	kg/(s <sup>2</sup> m)	Druckverlust durch Reibung
q	J/kg	m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>	freigesetzte Wärme pro Masseneinheit, spezifische Wärmemenge
r	mol/(m <sup>3</sup> s)	mol/(m <sup>3</sup> s)	Reaktionsgeschwindigkeit
R = 8.3147	kJ/(kmol K)	m <sup>2</sup> /(s <sup>2</sup> K)	universelle Gaskonstante
T	K	K	(Kelvin-) Temperatur, thermodynamische Temperatur
ΔT	K oder °C	K	Temperaturdifferenz, z.B. zwischen dem strömenden Medium und der Wand
u	m/s	m/s	Geschwindigkeit
u <sub>ac</sub>	m/s	m/s	Schallgeschwindigkeit
α	W/(m <sup>2</sup> K)	kg/(s <sup>3</sup> K)	Wärmeübergangskoeffizient
β	m/s	m/s	Stoffübergangskoeffizient

	gebräuchliche, abgeleitete Maßeinheiten	SI- Basiseinheiten	
$\gamma$	1/K	$\text{m}^3/(\text{m}^3 \text{ K})$	Volumenausdehnungskoeffizient
$\eta$	kg/(m s)	kg/(m s)	dynamische Viskosität
$\lambda$	W/(m K)	$\text{m kg}/(\text{s}^3 \text{ K})$	Wärmeleitfähigkeit
$\nu = \eta / \rho$	$\text{m}^2/\text{s}$	$\text{m}^2/\text{s}$	kinematische Viskosität
$\rho$	$\text{kg}/\text{m}^3$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Dichte, dichteres Medium, volumenbezogene Masse
$\rho_o$	$\text{kg}/\text{m}^3$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Dichte, dünneres Medium
$\rho_s, \rho_f$	$\text{kg}/\text{m}^3$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Dichte Feststoff, Dichte Fluid
$\sigma_1$	N/m	$\text{kg}/\text{s}^2$	Grenzflächenspannung
$\vartheta$ bzw. T	°C	K	Celsius- bzw. Kelvin-Temperatur

## 6 Versuchsanlage

### 6.1 Übersicht

#### – Notwendigkeit und Aufgaben

- Entwicklung neuer Anlagen steht unter zwei gegenläufigen Randbedingungen
  - Entwicklungszeit soll möglichst kurz sein
  - Verfahren soll so weit ausgereift sein, dass das Risiko einer Fehlinvestition möglichst klein ist, insbesondere infolge mangelnder Funktionsfähigkeit oder Versagen der Produktionsanlage
- Infolge des hohen zeitlichen und finanziellen Aufwands für Bau und Betrieb einer Versuchsanlage, ist zu *prüfen*, ob es möglich und sinnvoll ist, das *scale-up* (Maßstabsvergrößerung) der Verfahrensschritte experimentell im Labor und Technikum durchzuführen:
  - üblich bei Verfahren mit *wenigen* Versuchsschritten, für die bereits Erfahrungen bei der Herstellung ähnlicher Produkte vorliegen
  - es sollte sich nicht um Massenprodukte mit entsprechend großem Risiko handeln, sondern z.B. um Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel und organische Farbstoffe
- Infolge der hohen Kosten werden häufig nur *Teile* des Verfahrens in einer Versuchsanlage untersucht, deren scale-up größere *Unsicherheiten* aufweist, wie z.B.:
  - *Reaktor*
  - Verfahrensschritte, in denen Feststoffe vorkommen, wie bei Filtration, Trocknung und Kristallisation
- Auch bei Entwicklungen von *Großverfahren* wird der Aufwand für eine Versuchsanlage minimalisiert. Da es hier meist um die Verbesserung nur einzelner bzw. nur *eines* Verfahrensschritts geht, wird die Versuchsanlage in die Produktionsanlage integriert. So lassen sich *neue Varianten* der *Reaktionsführung* quasi unter *Betriebsbedingungen* untersuchen.
- Vollständige *Versuchsanlage* für den Gesamtprozess ist jedoch stets *erforderlich*, wenn:
  - ein *neues* Verfahren für eine *größere* Produktion als bisher vorliegt, insbes. infolge des

*wirtschaftlichen* Risikos

- *conti*-Verfahren mit *Kreisläufen* für bestimmte *Hilfsstoffe* (z.B. Lösemittel in Absorption, Extraktion) sowie Rückführungen nicht umgesetzter Edukte vorliegen. Die *Anreicherung* von *Verunreinigungen* bzw. Kreislaufführung lässt sich in Versuchsansätzen *nicht* realistisch testen. *Ablagerungen* von *Feststoffen*, die in Spuren auftreten, lassen sich oft erst nach einem wochenlangen Betrieb nachweisen. (Überraschende) *Korrosionsphänomene* an kritischen Stellen einer Anlage lassen sich ebenfalls erst nach längerem *conti*-Betrieb feststellen.
- das *dynamische* Verhalten eines Prozesses experimentell untersucht werden soll: z.B. die Fortpflanzung von *Störungen* an einer Stelle der Anlage in andere Anlagenteile infolge einer *plötzlichen Änderung* von Menge oder Zusammensetzung eines Eduktes oder von Temperaturen oder Durchsätzen.  
Auch die heute existierenden *Prozessmodelle* zur Simulation des dynamischen Verhaltens einer Chemieanlage benötigen Daten, die *nicht* allein aufgrund von *Labormessungen* gewonnen wurden.
- das *Anfahren* und *Abfahren* der Anlage untersucht werden soll
- die *Betriebsmannschaft* für die Produktionsanlage *geschult* werden soll
- *Mustermengen* produziert werden sollen, z.B. zur Prüfung von Applikationen und zur Testung des Marktes.

\_ Zur *Planung* einer Versuchsanlage

- Auswahl der Apparate für die einzelnen Verfahrensschritte sowie Auswahl der entsprechenden Werkstoffe
- Sicherheitstechnische Fragen
  - Experimentelle Untersuchungen im Labor oder Technikum
    - ▲ Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  von *Haupt-* und *Nebenreaktion* sowie  $r(T)$ , ( $\rightarrow$  *Mikroreaktionskinetik*)
    - ▲ insbes. bei Mehrphasen-Reaktionen (z.B. heterogen katalysierte Gasreaktionen oder Gas/Flüssigkeits-Reaktionen) : Abhängigkeit der RG  $r$  von Transportphänomenen, z.B. Stofftransport wie Diffusion, Dispersion ( $\rightarrow$  *Makrokinetik*)

*Planung* der Versuchsanlage erfolgt auf der Basis folgender Unterlagen:

- Verfahrensbeschreibung mit Grundfließschema
- Verfahrenfließschema mit Grund- und Zusatzinformationen
- RI-Fließschema mit Grundinformationen
- Mess- und Regelungstechnik bzw. PLT-Technik
- Sicherheitskonzept ( s. Kap. 4.2)

\_ *Typen* von Versuchsanlagen

- *integrierte Versuchsanlagen (pilot plants)*  
*Produktion* :  $40 < M_a < 800$  t/a  
*Betriebszeit*: ca. 1 bis 2 a  
*Bauzeit* : ca. 1 a, mindestens 1/2 a  
*Betriebsgenehmigung* : z.B. in Deutschland erforderlich  
 hoher Zeit- und Kostenaufwand für Bau und Betrieb dieser *kleinen Produktionsanlagen*
- *Miniplants*  
 sind wesentlich *kleiner* und folglich auch *flexibler* als die pilot plants.  
 Enthalten alle Kreisläufe und Rückführungen. Die einzelnen Apparate und Komponenten (z.B. Rohrleitungen, Kühler, Kolonnen, Pumpen) sind jedoch meist *Laborgeräte*.  
*Kostengünstiger* als pilot plants. Umbauten sind relativ schnell möglich.  
 Kürzere Bau- und Betriebszeiten.

**Grenzen:**

- Erprobung einer neuartigen Technik erfordert meist pilot plants
- der viel höhere *Vergrößerungsfaktor* des scale-up bedingt höheres Risiko als bei pilot plants
- *scale up* vieler *Grundoperationen* (ausgenommen sind i. A. Destillation/Rektifikation und Absorption) ist auch bei Einsatz von Simulationsmodellen schwierig, insbes. wenn *Feststoffe* beteiligt sind.

Zur Vermeidung der Unsicherheiten im scale-up *kritischer Verfahrensschritte*, sind diese in einer *größeren* Versuchsanlage durchzuführen

- *Demonstrationsanlage* (Anlage vor der Großanlage)
  - sinnvoll für größere Produktionsmengen
  - Vergabe von Lizenzen an Kundenfirmen
  - Infolge des *niedrigen* Vergrößerungsfaktors beim scale-up auf die *Demo-Anlage* kann das Risiko klein gehalten werden
  - Demo-Anlage liefert größere Produktmengen für Testzwecke und Markterprobung

*Modern:* klare Tendenz, *Miniplants* in der Verfahrensentwicklung einzusetzen

Vergleich von integrierter Versuchsanlage und Miniplant

	integrierte Versuchsanlage (pilot plant)	Miniplant
mittlere Kapazität	5...100 kg/h	0,1...1 kg/h
Vergrößerungsfaktor zur Hauptausführung	10...100	10 <sup>3</sup> ...10 <sup>4</sup>
Ermittlung von Verfahrensdaten und optimalen Betriebsbedingungen, Überprüfung von Labordaten	● ●	● ●
Standzeiten von Katalysatoren	● ●	● ●
Auffinden von Spurenprodukten in Kreisläufen	● ●	● ●
Auffinden von Ablagerungen	●	○
Werkstofftests unter Prozessbedingungen	● ●	○
Untersuchung der Prozessdynamik	●	●
Anfahr- und Abschaltverhalten	●	—
Erzeugung von Produkt für anwendungstechnische Untersuchungen und Markttests	●	—
Schulung des Betriebspersonals	●	—

- Hauptziele      ○ bedingt möglich
- möglich        — nicht möglich