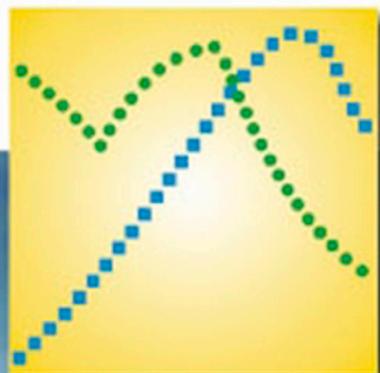


Jens Hagen

WILEY-VCH

Chemiereaktoren

Auslegung und Simulation



J. Hagen
Chemiereaktoren

Weitere empfehlenswerte Bücher:

Vogel, G. H.

Lehrbuch Chemische Technologie

2004, ISBN 3-527-31094-0

Helmus, F. P.

Anlagenplanung

2003, ISBN 3-527-30439-8

Bohnet, M. (Hrsg.)

Mechanische Verfahrenstechnik

2004, ISBN 3-527-31099-1

Sattler, K.

Thermische Trennverfahren

3., überarbeitete und erweiterte Auflage

2001, ISBN 3-527-30243-3

Schmidt, V. M.

Elektrochemische Verfahrenstechnik

2003, ISBN 3-527-29958-0

Storhas, W.

Bioverfahrensentwicklung

2003, ISBN 3-527-28866-X

Jens Hagen

Chemiereaktoren

Auslegung und Simulation



**WILEY-
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor**Prof. Dr. Jens Hagen**

Fachhochschule Mannheim
Hochschule für Technik und Gestaltung,
Verfahrens- und Chemietechnik
Windeckstr. 110
68163 Mannheim

Umschlagfoto Niederdruckmethanolreaktor
(Werkfoto Lurgi/Stelljes, Frankfurt am Main).

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Bibliografische Information**Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

© 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Fotokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Printed in the Federal Republic of Germany

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Satz Kühn & Weyh, Satz und Medien, Freiburg

Druck betz-druck GmbH, Darmstadt

Bindung Litges & Dopf Buchbinderei GmbH,
Heppenheim

ISBN 3-527-30827-X

Inhaltsverzeichnis

Vorwort IX

Formelzeichen und Abkürzungen XIII

1	Einführung	1
1.1	Die Aufgaben der Chemischen Reaktionstechnik	1
1.2	Wirtschaftliche Prozessführung	4
2	Chemiereaktoren im Überblick	9
2.1	Betriebsweise und Grundtypen von Chemiereaktoren	9
2.2	Beurteilungsgrößen für Chemiereaktoren	13
3	Physikalisch-chemische Aspekte der Reaktionstechnik	19
3.1	Umsatz und Stöchiometrie	19
3.2	Das chemische Gleichgewicht	25
3.3	Reaktionskinetische Gleichungen	30
3.4	Aufstellen der Materialbilanz	34
3.5	Aufstellen der Wärmebilanz	35
4	Grundlagen der Reaktormodellierung und -simulation	39
4.1	Mathematische Modelle	39
4.2	Simulation	42
5	Ideale, isotherm betriebene Reaktoren	45
5.1	Der diskontinuierlich betriebene Rührkessel	45
5.2	Der kontinuierlich betriebene Rührkessel	59
5.3	Das Strömungsrohr	68
5.4	Reaktoren mit Kreislaufführung	79
5.4.1	Der Kreislauf- oder Schlaufenreaktor	79
5.4.2	Reaktor mit Trennstufe und Rückführung	87
5.5	Halbkontinuierlich betriebene Reaktoren	92
5.6	Reaktorkombinationen	101

5.6.1	Die Rührkesselkaskade	102
5.6.2	Reihenschaltung von Rührkessel und Strömungsrohr	113
5.6.3	Reihen- und Parallelschaltung von Strömungsrohren	115
5.7	Leistungsvergleich der Idealreaktoren	116
6	Messung und Auswertung kinetischer Daten für den Reaktorbetrieb	125
6.1	Rückvermischungseffekt bei einfachen Reaktionen	125
6.2	Reaktordesign für komplexe Reaktionen	134
6.2.1	Parallelreaktionen	134
6.2.2	Folgereaktionen	137
6.2.3	Komplexe Serienreaktionen	140
6.2.4	Vergleichende Betrachtung von komplexen Reaktionen	145
6.3	Laborreaktoren für kinetische Untersuchungen	152
6.4	Analyse kinetischer Daten mittels Regression	169
7	Nichtideale Reaktoren und Reaktormodelle	179
7.1	Verweilzeitpektrum	179
7.2	Verweilzeitsummenfunktion und mittlere Verweilzeit	182
7.3	Experimentelle Ermittlung der Verweilzeitkurven	185
7.4	Verweilzeitverteilung und Umsatz in Realreaktoren	187
7.5	Modellbetrachtungen	193
7.5.1	Diffusions- und Kaskadenmodell	194
7.5.2	Zwei-Parameter-Modell: Rührreaktor mit Totzone und Kurzschluss-Strömung	204
7.5.3	Rührreaktor mit Kurzschluss-Strömung und schlecht durchmischter Zone	208
7.6	Einfluss der Vermischung auf den Umsatz	213
7.6.1	Segregation	213
7.6.2	Zeitpunkt der Vermischung	217
8	Reaktorauslegung unter Berücksichtigung des Wärmetransports	221
8.1	Lenkung des Temperaturverlaufs in Reaktoren	221
8.2	Wärmeumsatz in Reaktoren	223
8.3	Wärmetechnische Auslegung von Chemiereaktoren	227
8.3.1	Der diskontinuierlich betriebene Rührkessel	227
8.3.2	Das ideale Strömungsrohr	236
8.3.3	Der kontinuierlich betriebene Rührkessel	244
9	Der Einfluss des Stoffübergangs auf den Reaktorbetrieb	253
9.1	Fluid-Fluid-Reaktionen	253
9.2	Heterogen katalysierte Reaktionen	258
9.3	Druckverlust in Festbettreaktoren	275
9.4	Reaktionen zwischen Gas, Flüssigkeit und Feststoff	284

10	Technische Reaktionsführung	293
10.1	Auswahlkriterien für Chemiereaktoren	293
10.2	Reaktoren für homogene Reaktionen	296
10.3	Reaktoren für heterogene Reaktionen	298
10.3.1	Fluid-Fluid-Reaktionen	298
10.3.2	Fluid-Feststoff-Reaktionen	304
10.3.3	Dreiphasen-Reaktionen	309
11	Scale-up von Chemiereaktoren	313
11.1	Problematik der Maßstabsübertragung	313
11.2	Stofftransport bei Mehrphasenprozessen	319
11.3	Vermischung in Reaktoren	324
12	Lösungen zu den Übungsaufgaben	337
13	Literaturhinweise	361
Anhang		367
Stichwortverzeichnis		371

Vorwort

Mittelpunkt eines jeden chemischen Prozesses ist der Chemiereaktor, in dem chemische Umsetzungen unter technischen und möglichst optimalen Bedingungen durchgeführt werden. Jeder Chemiker, Chemieingenieur oder Verfahrenstechniker benötigt ein Grundlagenwissen über den Betrieb, die Auslegung und Modellierung von Chemiereaktoren.

Obwohl zahlreiche Lehrbücher über die Chemische Reaktionstechnik erschienen sind, ist es nach wie vor nicht einfach, sich in das fachlich übergreifende und komplexe Gebiet einzuarbeiten. Vor allem das Selbststudium bereitet Schwierigkeiten, da oft hohe mathematische Anforderungen gestellt werden, Übungsaufgaben ohne Lösungen oder Lösungsweg gegeben werden und eingesetzte Rechenprogramme nicht ohne weiteres nachvollziehbar sind. Dies waren für mich Anlass und zugleich Herausforderung, ein neues Buchprojekt in Angriff zu nehmen.

Das vorliegende Buch baut auf dem seit Jahren eingeführten und in der Lehre bewährten Buch mit dem Titel „Chemische Reaktionstechnik – Eine Einführung mit Übungen“ auf. Eine völlige Neugestaltung unter Einbeziehung der Modellierung und Simulation von Chemiereaktoren mit einem PC-Programm war erforderlich, um eine zeitgemäße Ausbildung der Studierenden in Vorlesungen und Übungen zu ermöglichen.

Das Softwarepaket POLYMATH bietet einen sehr guten Einstieg in die Modellierung und Simulation von Chemiereaktoren. Es besitzt den Vorteil, numerische Problemlösungen mit geringst möglichem Aufwand zu finden. Die eigenen Erfahrungen mit POLYMATH in Vorlesungen, Praktika, PC-Workshops und Weiterbildungsseminaren waren sehr positiv. Mit einem einmal aufgestellten Modell lässt sich der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Gesamtprozess leicht nachvollziehbar simulieren. Zielgerichtet wird die Modellierung von Problemstellungen geübt, und es werden verständliche Lösungswege aufgezeigt, um Probleme aus der Praxis zu lösen.

Notwendige Voraussetzungen dafür sind Kenntnisse über die Grundlagen der Reaktionstechnik. Diese werden im vorliegenden Buch vermittelt. Alle erforderlichen Auslegungsgleichungen auf Basis der Stoff-, Wärme- und Impulsbilanz unter Berücksichtigung der Stöchiometrie und Kinetik der Reaktionen werden abgeleitet und erläutert. Jedes Kapitel enthält vollständig durchgerechnete Beispiele und Übungsaufgaben, für die Lösungen angegeben sind und der Lösungsweg kommen-

tiert wird. Vorausgesetzt werden nur Grundkenntnisse in Physikalischer Chemie, insbesondere Reaktionskinetik und Mathematik (Lösung von Differentialgleichungen, Regression).

In dem Buch war eine Auswahl des Stoffes und somit eine gewisse Schwerpunktbildung erforderlich. So kann beispielsweise auf die Auslegung und Modellierung spezieller Reaktoren für Mehrphasenreaktionen nicht eingegangen werden, und auf konstruktive Details von Reaktoren und Reaktoreinbauten musste verzichtet werden.

Das Buch ist sowohl für Neueinsteiger, als auch für Fortgeschrittene geeignet. Es kann in Vorlesungen und Übungen für Chemieingenieure, Verfahrenstechniker und Chemiker und auch in Weiterbildungsseminaren eingesetzt werden. Es ist ebenfalls gut für das Selbststudium geeignet und soll Anleitung für Problembeschreibungen und -lösungen mit POLYMATH in der beruflichen Praxis bieten.

Mein Dank gilt allen, die durch Anregungen, Hinweise und Korrekturen sowie Überlassung von Bildmaterial bei der Gestaltung dieses Buches mitgeholfen haben. Besonders danke ich Prof. M. Cutlip (University of Connecticut) für die kontinuierliche Weiterentwicklung des POLYMATH-Programms und seine Hilfestellung bei der Lösung einzelner Probleme. Seine sofortige Zustimmung, dem Leser das POLYMATH-Programm für die Nutzung über das Internet zugänglich zu machen und eine Web-Adresse für die Kommunikation einzurichten, war für das Vorhaben von besonderer Bedeutung.

Der Fachhochschule Mannheim und dem Fachbereich Verfahrens- und Chemie-technik danke ich für die hervorragenden Rahmenbedingungen für zeitgemäße Lehrveranstaltungen, Praktika und PC-Workshops auf dem Gebiet der Chemischen Reaktionstechnik. Gleichzeitig danke ich den Studierenden des Chemieingenieurwesens für die Anregungen und Vorschläge zur Nutzung des POLYMATH-Programms.

Meiner Assistentin, Frau Dipl.-Ing. Doris Henke, danke ich für die Ausarbeitung und Erprobung von Experimenten im Institut für Chemische Verfahrenstechnik, die als Grundlage für Simulationsaufgaben dienen.

Für die Überlassung von aktuellem Bildmaterial zu Chemiereaktoren danke ich den Firmen BASF AG Ludwigshafen und dem Institut Francais du Pétrol (Editions Technip, Paris).

Dem Verlag Wiley-VCH Weinheim danke ich herzlich für die sachkundige und hervorragende Unterstützung bei der Verwirklichung des Buchprojektes in einem äußerst kurzen Zeitraum. Mein Dank gilt Frau Karin Sora und Herrn Rainer Münz für die Bearbeitung im Lektorat, Herrn Peter J. Biel für die mit der Herstellung verbundenen Arbeiten und Herrn Gunther Schulz für die graphische Gestaltung des Einbandes.

Zum Gebrauch von POLYMATH

Für eine sinnvolle Nutzung des Buches sind eigene Erfahrungen und Übungen mit dem Software-Paket Voraussetzung. Auch wenn die vollständigen Programme für die meisten Beispiele und Übungen im Buch aufgeführt sind, genügt nicht das Nachlesen, sondern die Modellierung und Simulation muss – ähnlich wie bei Rechenübungen – praktisch durchgeführt werden. Das Programm ist äußerst leicht anzuwenden. Alle Optionen sind menügeführt. Alle Gleichungen (Differentialgleichungen oder algebraische Ausdrücke) werden in beliebiger Reihenfolge in der Standard-Form eingegeben. Es werden keine Computersprache und kein zusätzliches Handbuch benötigt. Im Anhang dieses Buches ist eine Kurzbeschreibung von POLYMATH enthalten.

Dem Leser des Buches wird über das Internet der eingeschränkte Zugriff auf das POLYMATH-Softwarepaket ermöglicht. Die Herausgeber M. B. Cutlip und M. Shacham haben dankenswerterweise die folgende Web-Adresse eingerichtet, über die das POLYMATH-Programm auf dem PC geladen werden kann:

<http://www.polymath-software.com/hagen/>

Die uneingeschränkte Nutzung ohne Zeitlimitierung ist dann auf einem einzelnen Rechner bis zu 30 Mal möglich, danach erlischt automatisch die Zugriffsmöglichkeit. Damit ist ein gründliches Einarbeiten in POLYMATH möglich, und es können viele Probleme und auch eigene Fragestellungen gelöst werden. Das Programmpaket, welches vor allem in den USA an zahlreichen Universitäten und in der industriellen Praxis eingeführt ist, kann danach zu einem Vorzugspreis erworben werden. Kontaktadresse: <http://www.polymath-software.com>.

Einzelne, ausgewählte Programmbeispiele aus dem Buch können über die angegebene Adresse direkt als POLYMATH-file geladen werden.

Mannheim, April 2004

Jens Hagen

Formelzeichen und Abkürzungen

A	Fläche; Phasengrenzfläche	m^2
a	spezifische Phasengrenzfläche	m^{-1}
A_P	Ausbeute	
B	Volumenausnutzungsgrad [Gl. (10-1)]	
Bo	Bodenstein-Zahl	
c_i	Konzentration der Komponente i	$kmol/m^3$
c_i^*	Konzentration der Komponente i an der Grenzschicht	$kmol/m^3$
c_{kat}	Katalysatorbeladung [Gl. (9-43)]	kg/m^3
c_P	spezifische Wärmekapazität	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_{ax}	axialer (effektiver) Mischkoeffizient	m^2/s
Da_I	erste Damköhler-Zahl	
Da_{II}	zweite Damköhler-Zahl	
Da_{III}	dritte Damköhler-Zahl	
d_P	Partikeldurchmesser	m
E	Verstärkungsfaktor [Gl. (9-10)]	
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
$E(t)$	Verweilzeitspektrum	s^{-1}
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion (Übergangsfunktion)	
Fo	Fourier-Zahl	
f_1	Anteil des Kurzschluss-Stroms (Bypass) bei einem realen Rührkessel	
f_2	Anteil der schlecht durchmischten Zone am Gesamtvolumen des realen Rührkessels	
f_i	Fugazität der Komponente i	bar
f_i'	Fugazität des reinen Stoffes i	bar
f_L	Volumenverhältnis V_L/V	
G	Gewinn/Verlust	EUR/a
G	Massestromdichte \dot{m}/A	$g\ s^{-1}\ m^{-2}$
G	Gas (auch als Index)	
H_A	Henry-Konstante des Gases A	$bar\ m^3\ mol$
H'	modifizierte Henry-Konstante [Gl. (9-41)]	$mol\ bar^{-1}\ m^{-3}$

XIV | Formelzeichen und Abkürzungen

Ha	Hatta-Zahl	
ΔH_R	molare Reaktionsenthalpie	J/mol
J_A	Diffusionsstromdichte der Komponente A	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K_A	Rohstoffpreis	EUR/kg
K_a	thermodynamische (wahre) Gleichgewichtskonstante	
K_α	Gleichgewichtskonstante, bezogen auf Fugazitätskoeffizienten	
K_c	Gleichgewichtskonstante, bezogen auf Konzentrationen	
K_F	Fixkosten	EUR/a
K_{ges}	Gesamtkosten [Gl. (5-46)]	EUR/h
K_L	Leistungskennzahl eines Reaktors	
K_P	Produktpreis	EUR/kg
K_p	Gleichgewichtskonstante, bezogen auf Partialdrücke	
K_R	Reaktorbetriebskosten	$\text{EUR h}^{-1} \text{m}^{-3}$
KRK	kontinuierlich betriebener Rührkessel (auch als Index)	
K_V	sonstige variable Kosten	EUR/kg
K_X	Gleichgewichtskonstante, bezogen auf Stoffmengenanteile	
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})^{m-1} \text{s}^{-1}$
k_0	Frequenzfaktor	$(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})^{m-1} \text{s}^{-1}$
k_A	Stoffübergangskoeffizient der Komponente A	m/s
k_W	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
L	Länge des Reaktors	m
L	Flüssigkeit (auch als Index)	
L_P	Produktionsleistung	kmol/s
M	molekulare Masse	g/mol
M	Messgröße [Gl. (7-22)]	
M	stöchiometrischer Überschuss	
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
m	Ordnung der Reaktion	
m	Steigung einer Geraden ($\tan \alpha$)	
m_i	partielle Reaktionsordnung bezüglich der Komponente i	
N	Kesselzahl einer Rührkesselkaskade	
Ne	Newton-Zahl	
n	Stoffmenge	mol
\dot{n}	Stoffmengenstrom	kmol/s
P	Gesamtdruck	bar
P	Leistungsbedarf eines Rührers	W
ΔP	Druckverlust	bar
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
p_k	kritischer Druck	bar

p_r	reduzierter Druck	
Pe	Péclet-Zahl	
Q	Wärmemenge	J
\dot{Q}	Wärmestrom	J/s, W
\dot{Q}_A	abgeführter Wärmestrom	J/s, W
\dot{Q}_E	erzeugter Wärmestrom	J/s, W
\dot{Q}_W	Wärmedurchgang	W
R	allgemeine Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
R	Kreislaufverhältnis [Gl. (5-32)]	
R^2	Korrelationskoeffizient	
R_A	Widerstand gegen die Gasabsorption [Gl. (9-52)]	s
R_R	Widerstand gegen Diffusion und Reaktion [Gl. (9-52)]	g s m ⁻³
R_S	Widerstand gegen den Transport zum Katalysatorpellet [Gl. (9-52)]	g s m ⁻³
R_{SR}	Gesamtwiderstand [Gl. (9-54)]	g s m ⁻³
Rmsd	mittlere Quadratsummenabweichung (root mean square deviation)	
RZA	Raumzeitausbeute [Gl. (2-12)]	kg m ⁻³ s ⁻¹
Re	Reynolds-Zahl	
r	Reaktionsgeschwindigkeit (Äquivalentreaktionsgeschwindigkeit)	kmol m ⁻³ s ⁻¹
r'_A	modifizierte, auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit [Gl. (6-51)]	
r_i	stoffbezogene Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktanden i	kmol m ⁻³ s ⁻¹
S	Feststoff (auch als Index)	
S_P	Selektivität	
s_P	differentielle Selektivität	
SR	Strömungsrohr (auch als Index)	
T	Temperatur	K
T_k	kritische Temperatur	K
T_r	reduzierte Temperatur	
ΔT_{ad}	adiabate Temperaturdifferenz	K
T_W	mittlere Temperatur des Wärmeträgers	K
\bar{t}	mittlere Verweilzeit	s
t_m	Reaktionszeit im Mischreaktor [Gl. (6-8)]	s
t_m	Mischzeit in einem Rührreaktor	s
t_R	Reaktionszeit	s, h
t_V	Rüstzeiten (Vor- und Nachbereitungszeiten)	s, h
t_Z	Zykluszeit (bei diskontinuierlichem Betrieb)	s, h
U	Umsatz (Umsatzgrad)	
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s

xvi | *Formelzeichen und Abkürzungen*

V_R	Reaktionsvolumen	m^3
V_m	Volumen eines idealen Rührkessels (Mischreaktors) [Gl. (7-40)]	m^3
\dot{V}_b	Kurzschluss-Strömung, Bypass [Gl. (7-41)]	m^3/s
V_t	Totzonenvolumen	m^3
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	
z	Ortskoordinate	m
α	Volumenanteil des Rührkessels/Gesamtreaktionsvolumen [Gl. (7-40)]	
β	Verhältnis Kurzschluss-Strom/Zulaufstrom [Gl. (7-41)]	
β	Wurzelausdruck mit Damköhler-Zahl und Bodenstein-Zahl [Gl. (7-37)]	
α_i	Fugazitätskoeffizient	
δ	Diffusionsgrenzschicht; Grenzschichtdicke	m
ε	relativer Gasanteil [Gl. (10-1)]	
ε	Leerraumanteil (relatives Zwischenraumvolumen) bei Katalysatoren	
$\bar{\varepsilon}$	Energiedissipationsrate	W/kg
ε_A	Volumenfaktor (auf den Umsatz des Eduktes A bezogen)	
μ	dynamische Gasviskosität in der Ergun-Gleichung (9-31)	$P = g \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
η	Wirkungs- oder Ausnutzungsgrad einer Flüssigkeit [Gl. (9-7)]	
η	Porennutzungsgrad [Gl. (9-24)]; Katalysatorwirkungsgrad	
θ	relative Verweilzeit	
ν	kinematische Viskosität [Gl. (7-31)]	
$\bar{\nu}$	Summe der stöchiometrischen Verhältniszahlen	
ν_i	stöchiometrische Verhältniszahl der Komponente i	
ρ	Dichte der Reaktionsmischung	kg/m^3
σ^2	Gesamtvarianz [Gl. (7-35)]	
σ_t^2	Varianz der Verweilzeitverteilung (7-34)	s^2
τ	Raumzeit (hydrodynamische Verweilzeit)	s
Φ	Thiele-Modul	

Indizes

a	Kennzeichnung des Reaktorausstrags
ad	adiabatisch
ax	axial
eff	effektiv
kat	Katalysator
rd	radial
T	Tracer (Indikator)
0 (null)	Kennzeichnung des Reaktorzulaufs, z. B. $\dot{n}_{A,0}$

Häufig vorkommende Integrale

Simpson'sche Regel (Näherungsmethode für bestimmte Integrale):

$$\int_a^b y dx \approx \frac{b-a}{3n} (y_a + 4y_1 + 2y_2 + 4y_3 + 2y_4 + \dots + 2y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_b)$$

a, b Grenzen des Integrals

n Anzahl der gleichen Teile des Intervalls (geradzahlig)

$$\int_0^U \frac{(1+zU)dU}{1-U} = \left[(1+z) \ln \frac{1}{1-U} - zU \right]$$

$$\int_0^U \frac{dU}{1-U} = \ln \frac{1}{1-U}$$

$$\int_0^U \frac{dU}{(1-U)^2} = \frac{U}{1-U}$$

$$\int_0^U \frac{dU}{1+\varepsilon U} = \frac{1}{\varepsilon} \ln(1+\varepsilon U)$$

$$\int_0^U \frac{1+\varepsilon U}{1-U} dU = (1+\varepsilon) \ln \frac{1}{1-U} - \varepsilon U$$

$$\int_0^U \frac{1+\varepsilon U}{(1-U)^2} dU = \frac{(1+\varepsilon)U}{1-U} - \varepsilon \ln \frac{1}{1-U}$$

1 Einführung

1.1 Die Aufgaben der Chemischen Reaktionstechnik

Ziel der Chemischen Reaktionstechnik ist die sichere Übertragung einer im Labor gefundenen chemischen Umsetzung in den technischen Maßstab bzw. die Auslegung eines chemischen Reaktors für eine gegebene Reaktion. Voraussetzung dafür ist vor allem die Kenntnis der Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion, die sog. *Mikrokinetik*.

Weil die meisten technisch bedeutsamen Reaktionen nicht in einer intensiv durchmischten homogenen Phase ablaufen, haben auch Stoff- und Wärmetransportvorgänge einen wesentlichen Einfluss auf solche Prozesse. Damit kommt der *Makrokinetik* – dem Zusammenwirken von Transportkinetik und chemischer Kinetik – in der Chemischen Reaktionstechnik eine besondere Bedeutung zu. Zahlreiche, richtungsweisende Arbeiten über derartige makrokinetische Gesichtspunkte, d. h. über den Einfluss der Strömung, des Mischens, der Verweilzeitverteilung und des Stoff- und Wärmeübergangs auf die chemische Reaktion wurden bereits von G. DAMKÖHLER ab 1935 durchgeführt.

Die eigentliche Entwicklung der Chemischen Reaktionstechnik auf breiter Basis als neue, fachübergreifende Disziplin im Chemieingenieurwesen setzte jedoch erst ab 1957 (1. Symposium über Chemische Reaktionstechnik in Amsterdam) ein. Inzwischen haben zahlreiche derartige, internationale Fortschrittagungen stattgefunden. Die Entwicklung der Reaktionstechnik wurde in Deutschland durch DAMKÖHLER, in England durch DENBIGH, in den USA durch HOUGEN und in den UdSSR durch KAMENETZKI entscheidend beeinflusst. Wesentliche Prinzipien dieser neuen Forschungsrichtung wurden u. a. von VAN KREVELEN, DANCKWERTS, DENBIGH, KRAMERS, SCHÖNEMANN und WICKE formuliert und in zusammenfassenden Artikeln und Lehrbüchern niedergelegt.

Bei der Chemischen Reaktionstechnik handelt es sich um ein komplexes, vielschichtiges Wissensgebiet, das sich erst langsam zu einer systematischen Wissenschaft innerhalb der Technischen Chemie entwickelt hat. Wir können die Chemische Reaktionstechnik zusammenfassend wie folgt definieren:

„Chemische Reaktionstechnik ist die Anwendung der chemischen Kinetik und Thermodynamik sowie der Gesetze über den Stoff-, Wärme- und Impulsaustausch auf den Entwurf eines wirtschaftlich optimal produzierenden Chemiereaktors.“

Der Chemieingenieur muss also folgende Fragen beantworten können:

1. Welches ist der geeignete *Reaktortyp* für die vorgegebene Reaktion?
2. Welche *Abmessungen* muss der Reaktor haben?
3. Welches sind die *optimalen Reaktionsbedingungen* (Druck, Temperatur, Zusammensetzung des Reaktionsgemischs, Katalysator)?

Im Allgemeinen sind folgende Größen bei der Reaktorauslegung vorgegeben:

1. Die *Produktionsleistung* und *Kapazität* der geplanten Anlage, daraus ergibt sich das erforderliche Reaktions- und Reaktorvolumen.
2. Die *Kinetik* und *Thermodynamik* der entsprechenden Reaktion.

Für die Förderung, Herrichtung und Aufbereitung der Stoffe, für die Zufuhr und Abfuhr von Wärme sind eine ganze Reihe von physikalischen Verfahrensschritten notwendig, wie Zerkleinern, Mischen, Komprimieren, Heizen und Kühlen, Destillieren, Kristallisieren und Trocknen. In einem chemischen Produktionsprozess sind diese physikalisch-technischen Verfahrensweisen (Grundoperationen = unit operations) oft wesentlich umfangreicher und fallen dementsprechend auch investitionsmäßig wesentlich stärker ins Gewicht als die eigentliche chemische Reaktion (vgl. Abb. 1-1).

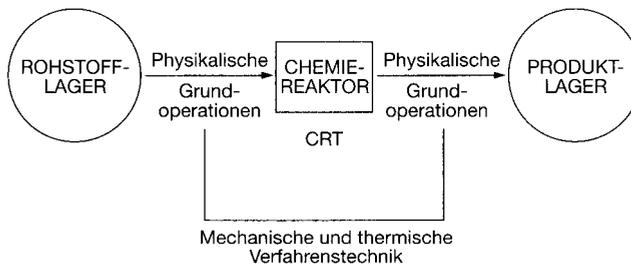


Abb. 1-1 Der Chemiereaktor im Produktionsprozess

Die Chemische Reaktionstechnik ist durch ein enges Zusammenwirken von Chemie und Ingenieurwissenschaften gekennzeichnet. In diesem Bereich sind in Deutschland der technische Chemiker, der Chemieingenieur und der Verfahreningenieur, in den angelsächsischen Ländern der „chemical engineer“ verantwortlich. Die folgende Übersicht (Abb. 1-2) zeigt die Chemische Reaktionstechnik als interdisziplinär ausgerichtetes Fach.

Mittelpunkt eines jeden chemischen Prozesses ist der Chemiereaktor, in dem chemische Umsetzungen unter technischen Bedingungen durchgeführt werden. Jeder Chemiker und Chemieingenieur benötigt ein Grundlagenwissen über den Betrieb, die Auslegung und Modellierung eines Chemiereaktors.

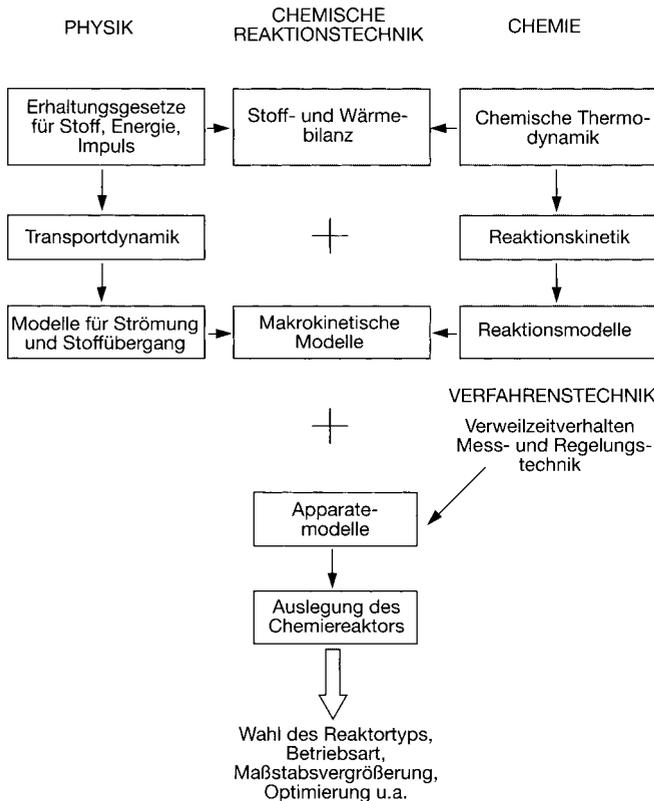


Abb. 1-2 Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik

Bei der technischen Realisierung von Verfahren sind chemische Stoffumwandlungen mit dem Stoff-, Wärme- und Impulsaustausch gekoppelt und verhalten sich daher im Kleinen (Labor- oder Technikumsmaßstab) anders als im Großen (Betriebsmaßstab). Diese Vorgänge sind maßstabsabhängig. Dazu gehören heterogene Reaktionen sowie die meisten verfahrenstechnischen Grundoperationen wie Mischen und Rühren, Filtrieren, Zentrifugieren usw. Es ist ein wichtiges Anliegen des Chemieingenieurs, solche Vorgänge im Modell nachzuziehen, um Aufschluss über die Auslegung und Dimensionierung einer technischen Anlage zu bekommen. Mit Hilfe der Maßstabsübertragung (Scale-up) ist es möglich, chemische Prozesse vom Labormaßstab in den Produktionsmaßstab zu übertragen.

Ziel dieses Lehr- und Übungsbuches ist es, dem Leser zunächst diejenigen Grundkenntnisse zu vermitteln, die eine Auslegung von Chemiereaktoren ermöglichen; dabei fließen insbesondere Informationen aus den Bereichen der Verfahrenstechnik, Physikalischen Chemie und Technischen Chemie ein.

Komplexere Aufgabenstellungen der Chemischen Reaktionstechnik sind jedoch nicht mehr einfach analytisch lösbar, da sie sich nur durch miteinander gekoppelte Differentialgleichungen und algebraische Gleichungen beschreiben lassen. Diese

Modellansätze sind zweckmäßigerweise unter Anwendung numerischer Verfahren mit dem Computer zu lösen.

Mit einem einmal aufgestellten Modell lässt sich der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Gesamtprozess leicht nachvollziehbar simulieren. Der Vorteil der mathematischen Modellierung liegt besonders darin, dass nur noch eine Problembeschreibung mit Hilfe von Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen erfolgen muss und dann die mathematische Lösung des Gleichungssystems dem Computer überlassen werden kann. Die Simulation gestattet es, die Werte am Reaktorausgang bei variierenden Eingangs- und Betriebsbedingungen zu berechnen und damit das Reaktorverhalten ohne die Durchführung von Experimenten zu beurteilen.

1.2

Wirtschaftliche Prozessführung

Die Aufgabe des Chemieingenieurs besteht vor allem darin, innerhalb des vorgegebenen Spielraums optimale Werte für die Prozessbedingungen (Reaktionszeit, Umsatz, Temperatur u. a.) zu finden. So ist es verständlich, dass der Reaktor, wie auch andere Teile einer Produktionsanlage im Hinblick auf das wirtschaftliche Optimum des Gesamtprozesses ausgelegt werden muss. Bei dieser Betrachtung dürfen nicht nur die Anschaffungs- und Betriebskosten des Reaktors gesehen werden, sondern auch die vor- oder nachgeschalteten Aufarbeitungsschritte. So ist beispielsweise wenig gewonnen, wenn ein kostengünstiger Reaktor ausgewählt wird, bei dem ein viel höherer Aufwand für die Produktaufarbeitung betrieben werden muss, als bei einer teureren Spezialkonstruktion.

Das Ziel einer wirtschaftlichen Prozessführung ist i. a. ein *maximaler Gewinn*. Dies wird durch die folgende Grundbeziehung ausgedrückt:

$$\text{Gewinn} = \text{Erlös} - \text{Herstellkosten}$$

Am Beispiel einer chemischen Umsetzung soll dieser Zusammenhang erläutert werden. Bei einer einfachen, irreversiblen Reaktion hängt der Umsatz der eingesetzten Rohstoffe von der Reaktionszeit ab. Es stellt sich nun die Frage, welche Reaktionszeit gewählt werden soll.

Die Zielgröße ist keinesfalls immer ein möglichst hoher Umsatz, dann wäre das Problem einfach gelöst. Die Kostenstruktur kann jedoch wie folgt aussehen (Abb. 1-3):

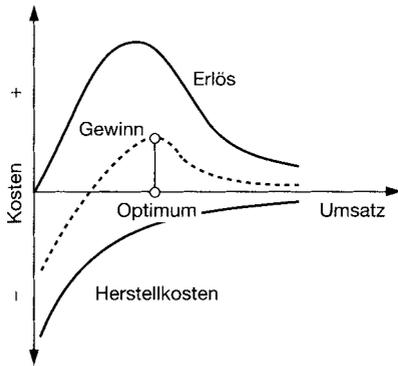


Abb. 1-3 Umsatz als Zielgröße der Optimierung

Es zeigt sich, dass durch eine Optimierungsrechnung die wirtschaftlichsten Arbeitsbedingungen (Reaktionszeit und Umsatz) für jeden Einzelfall ermittelt werden müssen. Bei der Bewertung eines Prozesses geht man von den **Herstellkosten** aus. Als Kostenarten bei der Herstellung eines chemischen Produktes unterscheidet man

- *beschäftigungsfixe Kosten*, die von der Produktionsleistung unabhängig sind (z. B. Abschreibungen für die Anlage, kalkulatorische Zinsen für investiertes Kapital, Lohnkosten, Steuern) und
- *beschäftigungsvariable Kosten* (entsprechen in etwa der Produktionsleistung: Rohstoff- und Energiekosten, sonstige Betriebskosten, Löhne für zusätzliche Arbeitskräfte, Vertriebskosten u. a.).

Der **Erlös** für die abgesetzte Produktmenge ist entscheidend für die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens. Der Verkaufserlös ergibt sich aus der abgesetzten Produktmenge/Zeiteinheit:

$$\text{Erlös} = \text{verkaufte Produktmenge} \times \text{Produktpreis}$$

Dem geschätzten, erzielbaren Erlös werden die Herstellkosten gegenübergestellt. Die Herstellkosten hängen ihrerseits insbesondere ab von dem gewählten Verfahren (hier geht der Reaktor ein), von der Produktionskapazität und deren Auslastung, sowie von den Betriebsbedingungen. Diese Einflussgrößen auf die Herstellkosten wollen wir etwas näher betrachten.

1. Der Produktionsumfang. Die Herstellkosten für ein bestimmtes Produkt sind von der Größe der Anlage abhängig. Es gilt generell, dass Großanlagen kostengünstiger arbeiten als Kleinanlagen. Dies kann damit erklärt werden, dass z. B. die Personalkosten und die Aufwendungen für die Prozesssteuerung und -regelung sich nicht proportional zur Anlagengröße verhalten. Die Degression der Herstellkosten ist besonders groß bei kapitalintensiver Produktion (Abb. 1-4).

Diese Tatsache führt häufig bei Fehleinschätzungen des Marktes zu Überkapazitäten (Beispiel: Petrochemie in Westeuropa in den 1970er und 1980er Jahren). Vor-

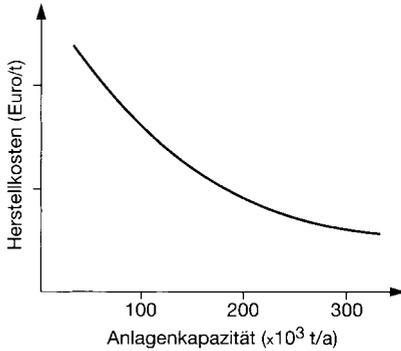


Abb. 1-4 Degression der Herstellkosten

teilhaft sind Großanlagen vor allem bei hohem Rohstoffkostenanteil an den Gesamtherstellkosten. Es gibt auch Beispiele für chemische Produktionsprozesse, bei denen die Herstellkosten mit einer Kapazitätsvergrößerung sprungartig sinken.

Derartige Kostensprünge sind auf technologische Fortschritte zurückzuführen (Beispiele: Übergang von Hochdruck- zu Niederdruckverfahren, Einsatz neuer, selektiver wirkender Katalysatoren, Entwicklung neuer Reaktoren).

2. Die Kapazitätsauslastung. Die Abbildung 1-5 zeigt den Einfluss der Auslastung einer vorhandenen Produktionsanlage auf die Kosten und den Gewinn.

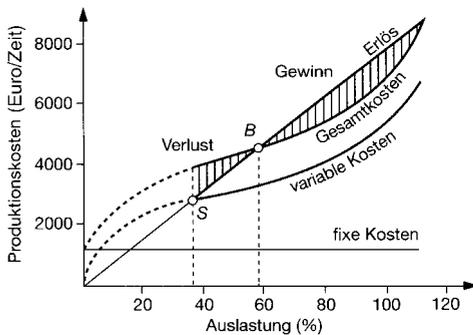


Abb. 1-5 Produktionskosten als Funktion der vorhandenen Anlagenkapazität.
 B = Umschaltpunkt (break even point)
 S = Abschaltpunkt (shut down point)

Aufgetragen sind die fixen Kosten, die unabhängig von der Produktionshöhe sind und die variablen Kosten, die mit steigender Produktionshöhe überproportional ansteigen. Beide Kosten addieren sich zu den Gesamtherstellkosten. Vom Erlös dagegen wird angenommen, dass er linear mit der verkauften Produktmenge anwächst.

Der Gewinn aus der Produktion ist, wie wir gesehen haben, die Differenz aus Erlös und Herstellkosten. Wir sehen, dass erst ab dem Punkt B („break even point“) ein Gewinn verzeichnet werden kann, geringere Auslastung führt zu einem Verlust. Bis zum Punkt S (Abschaltpunkt, „shut down point“) würde man trotzdem die

Anlage weiter betreiben, da sie die Fixkosten noch erwirtschaftet. Erst unterhalb des Punktes S sollte die Produktion eingestellt werden.

Man sieht ferner, dass bei hohen Auslastungen und Ausnutzung der vorhandenen Reserven (Auslastung über 100 % der installierten Kapazität) die Gewinne wieder schrumpfen. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass für jede Produktionsanlage andere Kurvenverläufe existieren. Bei petrochemischen Großanlagen liegt der Punkt B bei >80 % der Kapazitätsauslastung.

3. Wahl des Rohstoffs. Etwa 90 % der organischen chemischen Erzeugnisse werden heute aus petrochemischen Rohstoffen wie Erdöl und Erdgas hergestellt. Vielfältige Einflüsse wie Verknappungen bei Rohstoffen, Änderung der Technologie und Anforderungen der Umwelt sorgen immer wieder dafür, dass sich die Rohstoffbasis für bestimmte Produkte oder Produktlinien ändert (Beispiele: Ethylen/Acetylen, Kohle/Erdöl/Erdgas, Pyrit/Schwefel). Es dürfte klar sein, dass sich Rohstoffbasis, Reaktionstechnik und Verfahrenstechnik gegenseitig beeinflussen, so dass hier Kaufleute, Chemiker und Ingenieure gefordert sind, gemeinsame Kompromisslösungen zu finden.

4. Wahl des Verfahrens. Bei diesem Punkt steht die Reaktionstechnik im Mittelpunkt. Auswahl, Dimensionierung und Design des Reaktors ist eine Zentralaufgabe der Chemischen Reaktionstechnik. Wir sollten aber auch hier nicht vergessen, dass nicht unbedingt das technologische Optimum gefragt ist, sondern dass die maximale Rentabilität des Gesamtprozesses betrachtet werden muss. Demnach kann also auch bei diesem Aspekt der Ingenieur nicht alleine entscheiden, sondern er ist auf die Zusammenarbeit mit Kaufleuten, Chemikern, Maschinen- und Apparatebauern und anderen Fachleuten angewiesen. Das Gebiet der chemischen Verfahrensentwicklung kann erfolgreich nur fachübergreifend bearbeitet werden.

Zahlreiche Kriterien können die Auswahl des Verfahrens und des Reaktors beeinflussen, beispielsweise

- Betriebsweise (kontinuierlich, diskontinuierlich, halbkontinuierlich),
- Kreislaufführung (Recyclisierung) von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen,
- Art der Energiezuführung oder -abführung,
- Katalysatoren,
- Werkstofffragen,
- Fragen des Umweltschutzes (produktionsintegrierter Umweltschutz).

Einzelne Gesichtspunkte werden in diesem Buch erläutert, andere müssen auf Grund der auferlegten Beschränkung entfallen.

Abschließend wollen wir die Kostensituation bei einem chemischen Prozess zusammenfassen. Für eine einfache Reaktion $A \rightarrow P$ lässt sich eine *Gewinngleichung* mit den wichtigsten Parametern angeben:

$$G = K_p L_p - (K_A L_p + K_V L_p + K_F)$$

Erlös

Herstellkosten

(1-1)

G	Gewinn/Verlust (EUR/a)
K_P	Produktpreis (EUR/kg)
L_P	Produktionsleistung (kg/a)
K_A	Rohstoffpreis (EUR/kg)
K_V	sonstige variable Kosten (EUR/kg)
K_F	Fixkosten (EUR/a)

Aus der Gewinnleichung (1-1) wird die Einflussnahme des Ingenieurs/Chemikers auf das Betriebsergebnis ersichtlich:

- Produktpreise: Herstellung höherwertiger Produkte (z. B. größerer Reinheitsgrad) durch Verbesserung der Umsetzung oder der Aufarbeitungsschritte;
- Erhöhung der Produktionsleistung (Veränderung der Reaktionsbedingungen, technische Verbesserungen, selektivere Katalysatoren u. a.);
- Rohstoffpreise: Einsatz billigerer Rohstoffe (meist gekoppelt mit Katalysator- und Verfahrensfragen);
- Bessere Rohstoffausnutzung durch Erhöhung von Ausbeute bzw. Selektivität: optimalere Reaktionsbedingungen, Einsatz besserer Reaktoren und wirksamerer Katalysatoren;
- Sonstige variable Kosten: Senkung der Energiekosten, Wärmerückgewinnung, verbesserte Aufarbeitungsmethoden;
- Fixkosten: Senkung des Fixkostenanteils durch Übergang vom diskontinuierlichen zum kontinuierlichen Verfahren, Einsatz beständigerer Werkstoffe im Anlagenbau.

Die komplexen Zusammenhänge erfordern es, möglichst viele Informationen frühzeitig zur Verfügung zu stellen, um eine optimale Prozessführung zu ermöglichen. Dazu sollen die Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik in den nächsten Kapiteln dienen.

2

Chemiereaktoren im Überblick

2.1

Betriebsweise und Grundtypen von Chemiereaktoren

Der Chemieingenieur, der für einen bestimmten Reaktionsprozess den geeigneten Reaktor auswählen und dimensionieren soll, muss zuerst die Betriebsweise und die Reaktorbauform festlegen. Chemiereaktoren werden je nach den Prozessanforderungen für

- diskontinuierlichen Betrieb (Satzbetrieb),
- kontinuierlichen Betrieb (Fließbetrieb),
- halbkontinuierlichen Betrieb (Teilfließbetrieb)

gebaut bzw. eingesetzt.

Diskontinuierlicher Betrieb bedeutet, dass während der Reaktion kein Stoff zu- oder abgeführt wird; der Reaktor produziert in Zeitintervallen, den *Zykluszeiten* t_Z . Bei der Auslegung sind neben der eigentlichen Reaktionszeit t_R sog. Rüstzeiten (Vor- und Nachbereitungszeiten) t_V für das Leeren, Reinigen, Aufheizen und Abkühlen des Reaktors zu berücksichtigen:

$$t_Z = t_R + t_V. \quad (2-1)$$

Bei der Auslegung eines absatzweise betriebenen Reaktors muss die Zykluszeit zugrundegelegt werden. Chemikalien, die in relativ kleinen Mengen herzustellen sind, z. B. Farbstoffe und Arzneimittel, werden diskontinuierlich hergestellt. Der typische Reaktor für diese Produkte ist der Rührkessel. Dieser Reaktor kann nach der Produktion einer Charge ohne großen Aufwand für die Herstellung eines anderen Produktes eingesetzt werden. Die diskontinuierliche Fahrweise ist also gegenüber Produktänderungen sehr flexibel, dies ist der Hauptvorteil gegenüber dem kontinuierlichen Betrieb. Ein weiterer Vorteil sind die vergleichsweise niedrigen Investitionskosten.

Alle Chemiereaktoren lassen sich durch den *zeitlichen* und *örtlichen Konzentrationsverlauf* eines Reaktionspartners A unter isothermen Bedingungen charakterisieren.

- a) Die Konzentration des Eduktes A nimmt nach einem bestimmten Zeitgesetz ab:

$$c_A = f(t).$$

Grenzfälle:

Stationäre Betriebsweise: Die Prozessvariablen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung) sind an jedem beliebigen Punkt des Systems unabhängig von der Zeit.

Nichtstationäre Betriebsweise: Während des Reaktionsablaufs ändern sich die Prozessvariablen mit der Zeit.

- b) Die Konzentration des Eduktes A hängt von der Ortskoordinate z ab:

$$c_A = f(z)$$

Grenzfälle:

Homogen: bei vollständiger, idealer Durchmischung herrscht an allen Stellen des Reaktors Homogenität bezüglich der Konzentration, der Temperatur und der physikalischen Eigenschaften der Reaktionsmasse.

Inhomogen: die Prozessvariablen ändern sich örtlich vom Eintritt zum Austritt des Reaktors. Nach dieser Einteilung ist der diskontinuierlich betriebene Rührkessel mit vollständiger Durchmischung ein *instationärer, homogener* Reaktor.

Ein **kontinuierlich betriebener Reaktor** wird von den Reaktionsstoffen zeitlich ununterbrochen durchströmt. Anfahr- und Abstelleffekte werden bei der Auslegung im Allgemeinen vernachlässigt (stationäre Betriebsweise). Kontinuierliche Prozesse, die vor allem für Massenprodukte entwickelt werden, haben folgende Vorteile:

- hohe Produktionsleistung,
- gleichmäßigere Qualität der erzeugten Produkte,
- hoher Automatisierungsgrad möglich, dadurch wenig Bedienungspersonal erforderlich.

Beispiele für großtechnische, kontinuierlich betriebene Prozesse sind Einstranganlagen für

600 000 t/a Ammoniak,
 800 000 t/a Ethylen (Steamcrack-Verfahren),
 1 000 000 t/a Methanol.

Zwischen diskontinuierlichem und kontinuierlichem Betrieb besteht ein grundlegender Unterschied, weil die im Reaktor ablaufenden chemischen Reaktionen mit der Durchströmung des Reaktionsmediums gekoppelt sind. Durch Überlagerung der beiden Zeitgesetze erhält man beim kontinuierlich betriebenen Reaktor, bei dem die Moleküle eine bestimmte Verweilzeit haben, im Allgemeinen einen anderen Umsatz als im diskontinuierlich betriebenen Reaktor. Die Entscheidung